



IPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0905777-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0905777-3

(22) Data do Depósito: 30/01/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 14/07/2015

(51) Classificação Internacional: C08F 297/08; C08L 53/00.

(30) Prioridade Unionista: US 61/024,674 de 30/01/2008.

(54) Título: INTERPOLÍMERO EM BLOCOS DE ETILENO/A-OLEFINA, COMPOSIÇÃO E ARTIGO

(73) Titular: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC., Sociedade Norte-Americana. Endereço: 2040 DOW CENTER, MIDLAND, MICHIGAN 48674, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: GARY MARCHAND; YUNWA CHEUNG; BENJAMIN POON; JEFFREY WEINHOLD; KIM WALTON; PANKAJ GUPTA; COLIN LI PI SHAN; ROGER KUHLMAN; EDMUND CARNAHAN; EDDY GARCIA-MEITIN; PATRICIA ROBERTS; PHILLIP HUSTAD.

(87) Publicação PCT: WO 2009/097560 de 06/08/2009

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 19/11/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 19/11/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

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

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se a interpolímeros em blocos de etileno/ α -olefina e a artigos confeccionados com os interpolímeros em blocos.

Histórico da invenção

[002] Copolímeros em blocos compreendem sequências ("blocos") da mesma unidade monomérica ligadas covalentemente a sequências de tipo diferente. Os blocos podem estar ligados de várias maneiras, tais como estruturas em diblocos A—B e estruturas em triblocos A—B—A, onde A representa um bloco e B representa um bloco diferente. Num copolímero em multiblocos, A e B podem estar ligados de várias maneiras diferentes e estarem repetidos multiplicadamente. Eles podem compreender ainda blocos adicionais de tipos diferentes. Os copolímeros em multiblocos podem ser polímeros com multiblocos lineares, polímeros em estrela de multiblocos (nos quais todos os blocos se ligam ao mesmo átomo ou parcela química) ou polímeros como pente onde os blocos B se ligam numa extremidade de uma cadeia principal de A.

[003] Cria-se um copolímero em blocos quando duas ou mais moléculas poliméricas de composições químicas diferentes se ligam covalentemente umas às outras. Embora seja possível uma ampla variedade de arquiteturas de copolímeros em blocos, um número de copolímeros em blocos envolve a ligação covalente de blocos plásticos duros, que são substancialmente cristalinos ou vítreos, a blocos elastoméricos formando elastômeros termoplásticos. Também são possíveis outros copolímeros em blocos, tais como copolímeros em blocos de

borracha/borracha (elastômero/elastômero), vidro/vidro, e vidro/cristalino.

[004] Um método para preparar copolímeros em blocos serve para produzir um "polímero vivo". Diferentemente dos processos de polimerização Ziegler-Natta típicos, os processos de polimerização viva envolvem somente etapas de iniciação e propagação e essencialmente carecem de reações laterais de terminação de cadeia. Isto permite a síntese de estruturas predeterminadas e bem controladas desejadas num copolímero em blocos. Um polímero criado num sistema "vivo" pode ter uma distribuição estreita ou extremamente estreita de peso molecular e ser essencialmente monodispersa (isto é, a distribuição de peso molecular é essencialmente uma). Sistemas catalíticos vivos caracterizam-se por uma taxa de iniciação que é da ordem da ou ultrapassa a taxa de propagação, e pela ausência de reações de terminação ou transferência. Além disso, estes sistemas catalíticos caracterizam-se pela presença de um único tipo de sítio ativo. Para produzir um elevado escoamento de copolímero em blocos num processo de polimerização, tais catalisadores devem exibir características vivas numa extensão substancial.

[005] Copolímeros em blocos de butadieno/isopreno foram sintetizados via polimerização aniônica usando a técnica de adição sequencial de monômeros. Na adição sequencial, uma determinada quantidade de um dos monômeros contata com o catalisador. Uma vez tal primeiro monômero ter reagido até substancial extinção formando o primeiro bloco, introduz-se uma determinada quantidade do segundo monômero ou espécie monomérica e se permite que ela reaja para formar o segundo bloco. O processo pode ser repetido usando o mesmo ou outros

monômeros polimerizáveis anionicamente. Entretanto, etileno e outras α -olefinas, tais como propileno, buteno, 1-octeno, etc., não são diretamente polimerizáveis em blocos por técnicas aniônicas.

[006] Quando ocorre cristalização em condições tranquilas, o que significa que não se submete o polímero a forças mecânicas externas ou a resfriamento anormalmente rápido, homopolímeros preparados a partir de um monômero muito cristalizável cristalarão a partir de uma fusão e formarão estruturas esféricas denominadas "esferulitos". Estes esferulitos têm seus diâmetros variando de micrometros a milímetros. Pode-se encontrar uma descrição deste fenômeno em Woodward, A. E. "Atlas of Polymer Morphology", Hanser Publishers, Nova Iorque, 1988. Os esferulitos são compostos de camadas como cristalitos denominadas lamelas. Descrições destas podem ser encontradas em Keller, A., S. Makromol. Chem., 74, 190 (1964) e em Basset, D. C., Hodge, A. M., Olley, R. H., Proc. Roy. Soc. London, A377, páginas 25, 39, 61 (1981). A estrutura esferulítica parte de um núcleo de lamelas paralelas que subsequentemente se ramificam e crescem para fora do núcleo numa direção radial. Cadeias poliméricas desordenadas formam o material entre ramificações lamelares tal como descrito em Li, L., Chan, C., Yeung, K. L., Li, J., Ng, K., Lei, Y., Macromolecules, 34, 316 (2001).

[007] Em determinados casos, polietileno e copolímeros α -olefínicos aleatórios de etileno podem ser forçados a assumir morfologias não-esferulíticas. Uma situação ocorre quando as condições de cristalização não são tranquilas, tais como durante processo de película expandida ou vazada. Em ambos os casos, os fundidos são submetidos a forças externas fortes e

resfriamentos rápidos, que usualmente produzem estruturas nucleadas em linha ou do tipo "shish-kebag" descritas em A. Keller, M. J. Machin, J. Macromol. Sci. Phys., 1, 41 (1967). Obter-se-á também uma morfologia não-esferulítica quando as moléculas contiverem quantidade suficiente de α -olefina ou de outro tipo de comonômero para impedir a formação de lamelas. Esta mudança no tipo de cristal ocorre porque, usualmente, os comonômeros são muito volumosos para adensar dentro de um cristal de etileno e, portanto, uma sequência de unidades de etileno entre comonômeros não pode formar qualquer cristal mais espesso que o comprimento daquela sequência numa conformação toda trans. Eventualmente, as lamelas se tornariam tão finas que dobra de cadeia em estruturas lamelares não mais é favorável. Neste caso, observam-se cristais micelares em franjas ou em feixes, tal como descrito em S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 34, 1301 (1996). Estudos de frações de polietileno de baixo peso molecular provêm um conhecimento do número de unidades consecutivas de etileno que se requer para formar lamelas dobradas de cadeia. Como descrito em L. Mandelkern, A. Prasad, R. G. Alamo, G. M. Stack, Macromolecules, 23, 3696 (1990), exigem-se segmentos de cadeia polimérica de pelo menos 100 unidades de etileno para dobra de cadeia. Abaixo deste número de unidades de etileno, frações de baixo peso molecular formam cristais de cadeia estendida enquanto que polietileno, em pesos moleculares típicos, forma micelas em franjas e cria uma morfologia de tipo granular.

[008] Observou-se um quarto tipo de morfologia polimérica de estado sólido em copolímeros em blocos de α -olefinas

preparados por polimerização aniônica em batelada de butadieno seguida por hidrogenação do polímero resultante. Na temperatura de cristalização dos segmentos de etileno, os blocos amorfos podem ser vítreos ou elásticos. Usaram-se estudos de cristalização dentro de uma matriz vítrea de diblocos de estireno/etileno (S-E) tal como descrito em Cohen, R. E., Cheng, P. L., Douzinas, K., Kofinas, P., Berney, C. V., *Macromolecules*, 23, 324 (1990) e em diblocos de etileno/vinil-ciclo-hexano (E-VCH) descritos em Loo, Y. L., Register, R. A., Ryan, A. J., Dee, G. T., *Macromolecules* 34, 8968 (2001). Estudou-se a cristalização dentro de uma matriz elástica usando diblocos de etileno/3-metil-buteno tal como descrito em Quiram, D. J., Register, R. A., Marchand, G. R., Ryan, A. J., *Macromolecules* 30, 8338 (1997) e usando diblocos de etileno/(estireno/etileno/estireno) tal como descrito em Loo, Y. L., Register, R. A., Ryan, A. J., Dee, G. T., *Macromolecules* 35, 2365 (2002). Quando a matriz foi vítrea ou foi elástica, mas com um grau elevado de segregação entre os blocos, a estrutura de estado sólido mostrou a morfologia clássica de copolímeros em blocos amorfos tal como de estireno/butadieno/estireno (SBS), no qual os diferentes segmentos poliméricos estavam constritos em micro-domínios de aproximadamente 25 nm de diâmetro. A cristalização dos segmentos de etileno nestes sistemas foi constricta, principalmente aos micro-domínios resultantes. Os micro-domínios podem assumir a forma de esferas, cilindros, lamelas, ou de outras morfologias. A dimensão mais estreita de um micro-domínio, tal como perpendicular ao plano de lamelas, é constricto a menos que 60 nm nestes sistemas. É mais típico encontrar restrições no diâmetro das esferas e

cilindros e a espessura das lamelas para menos que 30 nm. Tais materiais podem ser referidos como separados por micro-fases. A Figura 1 mostra a espessura de domínio lamelar previsto para copolímeros em diblocos de etileno/octeno monodispersos em diferentes valores de peso molecular total e Δ % molar de octeno. A figura demonstra que, mesmo em diferenças muito grandes de conteúdo de octeno dos blocos, são necessários pesos moleculares maiores que 180.000 g/mol para se atingir tamanhos de domínio de 50 nm. A elevada viscosidade que é inevitável em tais pesos moleculares elevados complica grandemente a produção e processamento destes materiais. O cálculo aplicado aos resultados teóricos de Matsen, M. W., Bates, F. S., *Macromolecules* 29, 1091 (1996), numa temperatura de 140°C, numa razão característica de 7,5, e numa densidade de fundido de 0,78 g/cm³. Determinou-se a correlação entre % molar de octeno e χ usando os resultados experimentais de Reichart, G. C. et al., *Macromolecules* 31, 7886 (1998).

[009] Copolímeros contendo tanto blocos cristalinos como blocos amorfos podem cristalizar de fundidos desordenados em vez de separados por micro-fases e produzem um arranjo regular de lamelas cristalinas tal como descrito em Rangarajan, P., Register, R. A., Fetters, L. J., *Macromolecules*, 26, 4640 (1993). A espessura lamelar destes materiais é controlada pela composição e peso molecular de ambos os blocos tal como descrito em teorias por Dimarzio, E. A., Guttman, C. M., Hoffman, J. D., *Macromolecules*, 13, 1194 e Whitmore, M. D., Noolandi, J., *Macromolecules*, 21, 1482 (1988). Para um copolímero em blocos a base de etileno, a espessura máxima da região cristalina destas morfologias é a

mesma que a espessura máxima de um cristal de polietileno de alta densidade que é de cerca de 22 nm.

[010] Estes materiais a base de polimerização aniônica de batelada podem se caracterizar adicionalmente por terem distribuições de peso molecular muito estreitas, tipicamente com M_w/M_n menores que 1,2, e distribuições de peso molecular correspondentemente estreitas de seus segmentos individuais. Eles foram também examinados apenas na forma de copolímeros em diblocos e triblocos uma vez que estes são mais rapidamente sintetizados via polimerização aniônica viva que estruturas com números maiores de blocos.

[011] Copolímeros em blocos de monômeros olefínicos preparados usando catalisadores de polimerização viva foram recentemente reexaminados por Donski, G. J., Rose, J. M., Coates, G. W., Bolig, A. D., Brookhart, M., em *Prog. Polym. Sci.* 32, 30-92, (2007). Alguns destes copolímeros em blocos monodispersos também mostraram a morfologia clássica de copolímeros em blocos amorfos tal como estireno/butadieno/estireno (SBS). Vários destes copolímeros em blocos contêm segmentos ou blocos cristalizáveis, e a cristalização destes segmentos nestes sistemas foi constrita aos micro-domínios resultantes. Polipropileno-bloco-poli(etileno-co-propileno) sindiotático e polipropileno-bloco-poli(etileno) sindiotático, descritos em Ruokolainen, J., Mezzenga, R., Fredrickson, G. H., Kramer, E. J., Hustad, P. D., e Coates, G. W., em *Macromolecules*, 38(3), 851-86023 (2005), formam morfologias separadas por micro-fases com tamanhos de domínios consistentes com copolímeros em blocos monodispersos (< 60 nm). Semelhantemente, polietileno-bloco-poli(etileno-co-propileno)s, descritos por Matsugi, T.,

Matsui, S., Kojoh, S., Takagi, Y., Inoue, Y., Nakano, T., Fujita, T., Kashiwa, N., em *Macromolecules*, 35(13), 4880-4887 (2002), são descritos como tendo morfologias separadas por micro-fases. Polipropileno-bloco-poli(etileno-co-propileno)s atáticos com distribuições estreitas de peso molecular ($M_w/M_n = 1,07-1,3$), tal como descritos em Fukui Y., Murata M. *Appl. Catal. A* 237, 1-10 (2002) são reivindicados para formar morfologias separadas por micro-fases quando misturados com polipropilenos isotáticos, com domínios de poli(etileno-co-propileno) amorfo entre 50-100 nm. Não se observou nenhuma separação por micro-fase no copolímero em blocos volumosos.

[012] Copolímeros em blocos olefínicos de diblocos e triblocos separados por micro-fases nos quais ambos os tipos de blocos são amorfos também foram preparados usando técnicas de polimerização olefínica viva. Um copolímero de poli(1-hexeno)-bloco-poli(metileno-1,3-ciclopenteno)-bloco-poli(1-hexeno) em triblocos, tal como descrito por Jayaratne, K. C., Keaton, R. J., Henningsen D. A., Sita L. R., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10490-10491 (2000) com $M_n = 30.900$ g/mol e $M_w/M_n = 1,10$ exibiu uma morfologia separada por micro-fase com cilindros de poli(metileno-1,3-ciclopentano) com cerca de 8 nm de largura. Poli(metileno-1,3-ciclopentano-co-vinil tetrametileno)-bloco-poli(etileno-co-norborbano) e poli(etileno-co-propileno)-bloco-poli(etileno-co-norborbano), tal como descritos por Yoon, J., Mathers, R. T., Coates, G. W., Thomas, E. L. em *Macromolecules*, 39(5), 1913-1919 (2006), também exibem morfologias separadas por micro-fases. O poli(metileno-1,3-ciclopentano-co-vinil tetrametileno)-bloco-poli(etileno-co-norborbano), com $M_n = 450.000$ g/mol e $M_w/M_n = 1,41$, tem domínios alternados de 68 e 102 nm, enquanto que o

poli(etileno-co-propileno)-bloco-poli(etileno-co-norborbano), com $M_n = 576.000$ g/mol e $M_w/M_n = 1,13$, tem domínios de tamanhos de 35-56 nm. Estas amostras demonstram a dificuldade de se atingir tamanhos de domínios maiores que 60 nm, uma vez que são requeridos pesos moleculares muito elevados para atingir tais domínios grandes.

[013] O atingimento de morfologias de copolímero em blocos separados por micro-fases requer, usualmente, interações dispersivas desfavoráveis entre os segmentos dos blocos diferentes, caracterizadas pelo parâmetro χ de Flory-Huggins, e elevados pesos moleculares. Representando o peso molecular médio de bloco por N , um dibloco de polidispersão estreita típica contendo iguais quantidades em volume dos dois blocos requer um valor de χ vezes N maior que 5,25 para o fundido exibir uma morfologia de micro-fase ordenada tal como mostrado por L. Leibler, *Macromolecules* 13, 1602 (1980). Este valor mínimo de χN para atingir ordem aumenta para aproximadamente 6 para copolímeros em triblocos com volumes iguais dos dois tipos de blocos. Quando o número de blocos por molécula aumenta mais, o χN requerido também aumenta e de modo assintótico se aproxima de 7,55 no limite de um número grande de blocos por molécula tal como mostrado por T. A. Kavassalis, M. D. Whitmore, *Macromolecules* 24, 5340 (1991). Embora multiblocos tais como pentablocos mostraram prover um melhoramento substancial em propriedades mecânicas tal como descrito em T. J. Hermel, S. F. Hahn, K. A. Chaffin, W. W. Gerberich, F. S. Bates, *Macromolecules* 36, 2190 (2003), o peso molecular global destes multiblocos tem de ser grande a fim de satisfazer as exigências de morfologias ordenadas de fundido. Uma vez que as exigências de energia para processar

um polímero aumentam bruscamente com o peso molecular, as oportunidades comerciais de tais multiblocos podem ser limitadas.

[014] Entretanto, estudos teóricos por S. W. Sides, G. H. Fredrickson, J. Chem. Phys. 121,4974 (2004) e D. M. Cooke, A. Shi, Macromolecules 39,6661 (2006) mostram que o χN mínimo para morfologias ordenadas diminui quando a polidispersão de um ou de ambos os tipos de blocos aumenta. Quando ambos os tipos de blocos têm uma distribuição muito provável de comprimento, isto é a razão do peso molecular médio ponderal para o peso molecular médio numérico é 2, o valor mínimo de χN , onde N é o comprimento médio de bloco numérico, a fim de atingir uma morfologia ordenada é 2 para volumes iguais dos dois tipos de blocos tal como mostrado por I. I. Potemkin, S. V. Panyukov, Phys. Ver. E. 57,6902 (1998) para multiblocos no limite de campo médio. Este valor menor em χN traduz uma redução substancial em peso molecular global para um multibloco ordenado de fundido, e, portanto, uma queda nos custos de processamento.

[015] Outra predição de interesse feita por Potemkin, Panyukov e também por Matsen, M. W., Phys. Rev. Lett. 99,148304 (2007) é que cada transição em morfologia, incluindo a transição de desordem para ordem, não ocorre abruptamente como em copolímeros em blocos monodispersos. Em vez disso, há regiões de fases coexistentes ao longo de cada fronteira. Ao longo das fronteiras ordem/ordem, a composição global de uma molécula pode determinar como ela divide entre fases. Por exemplo, diblocos polidispersos ao longo da fronteira entre a fase cilíndrica e a fase lamelar podem ter as lamelas em forma de diblocos mais simétrica enquanto que a

assimétrica tenderá formar cilindros. Na vizinhança da fronteira ordem/desordem, moléculas com blocos mais longos podem formar uma morfologia ordenada enquanto que aquelas com blocos mais curtos permanecem desordenadas. Em alguns casos, estas moléculas desordenadas podem formar uma macro-fase distinta. Alternativamente, a localização destas moléculas pode ser direcionada para o centro dos domínios ordenados de maneira semelhante ao inchamento de domínio que ocorre quando se mistura um homopolímero com um copolímero em blocos (Matsen, M. W., *Macromolecules* 28, 5765 (1995)).

[016] Além de atingir separação de micro-fases em valores menores de χ_N , também se formulou uma hipótese da polidispersão de comprimento de bloco ter um efeito pronunciado sobre o espaçamento de domínio das estruturas ordenadas. O tamanho dos micro-domínios em copolímeros em blocos monodispersos é largamente uma função do peso molecular médio de um bloco, N , e, tipicamente, é da ordem de ~20-50 nm. Entretanto, previu-se também que a polidispersão conduz a espaçamentos maiores de domínios comparados com copolímeros em blocos monodispersos equivalentes (Cooke, D. M., Shi, A. C., *Macromolecules*, 39, 6661-6671 (2006); Matsen, M. W., *Eur. Phys. J. E.*, 21, 199-207 (2006)). Os efeitos de polidispersão sobre o comportamento de fase também foram demonstrados experimentalmente. Matsushita e colaboradores obtiveram resultado quase exato de polidispersão misturando uma série de poliestireno-*b*-poli(2-vinil piridina)s monodispersos (Noro, A., Cho, D., Takano, A., Matsushita, Y., *Macromolecules*, 38, 4371-4376 (2005)). Register e colaboradores encontraram morfologias ordenadas num série de poliestireno-*b*-poli(ácido acrílico)s sintetizados usando uma

técnica de polimerização radicalar controlada (Bendejacq, D., Ponsinet, V., Joanicot, M., Loo, Y. L., Register, R. A., *Macromolecules*, 35, 6645-6649 (2002)). Muito recentemente, Lynd e Hillmyer (Lynd, N. A., Hillmyer, M. A., *Macromolecules*, 38, 8803-8810 (2005)) avaliaram uma série de poli(etileno-alt-propileno)s monodispersos que tiveram cadeia estendida com um bloco de poli(lactida-DL) usando técnicas sintéticas que introduziram polidispersão no bloco de poli(lactida-DL). Em todos estes exemplos polidispersão levou a aumento de espaçamentos de domínios sugerindo que os blocos mais longos têm uma função maior na determinação de tamanho de domínio. Em alguns casos, a polidispersão produziu também mudanças no tipo de morfologia ordenada. A faixa de técnicas para síntese de copolímeros em blocos polidispersos é extremamente limitada, e é especialmente difícil introduzir polidispersão em blocos múltiplos mantendo ao mesmo tempo uma fração elevada de copolímero em blocos.

[017] A tendência para comprimentos de blocos mais longos terem um papel maior na determinação de tamanho de domínio, com a capacidade de domínios expandidos, cria o potencial para tamanhos de domínios que sejam muito maiores que os que se observam em copolímeros em blocos monodispersos típicos. A capacidade de algumas moléculas estarem ordenadas e outras desordenadas contribui para a formação de domínios expandidos. A morfologia destes sistemas pode denominada separação de mesofase dirigida por copolímero em blocos.

[018] Seria útil prover um copolímero em bloco olefínico com uma distribuição global de peso molecular e uma distribuição de peso molecular de segmento tal que $M_w/M_n > 1,4$, isto é, separado por mesofase. Também seria útil prover

um material tal que fosse um copolímero em multiblocos com uma distribuição no número de blocos.

[019] Além disso, há uma necessidade não satisfeita de copolímeros em blocos separados por mesofase baseados em etileno e α -olefinas. Há também necessidade de copolímeros em blocos com baixos pesos moleculares ($M_w < 250.000$ g/mol) que formem domínios maiores que aqueles de copolímeros em blocos monodispersos da técnica anterior, isto é maiores que 60 nm na dimensão mínima. Há também necessidade de um método para preparar tais copolímeros em blocos.

Sumário da invenção

[020] A invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina compreendendo um ou mais segmentos duros e um ou mais segmentos moles tendo uma diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina, o interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina caracterizado pelo fato de ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8 e por um índice médio de blocos maior que zero e de até cerca de 1; e ser separado por mesofase.

[021] A invenção provê também um interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina compreendendo um ou mais blocos duros e um ou mais blocos moles tendo uma diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina, caracterizado pelo fato de ter um peso molecular médio maior que 40.000 g/mol, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8 e uma diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o bloco mole e o bloco duro maior que cerca de 18,5 por cento molar.

[022] A invenção provê também um artigo confeccionado com

o copolímero em blocos de etileno/ α -olefina descrito acima.

Breve descrição dos desenhos

[023] A Figura 1 é um gráfico da espessura predita de cada domínio para um copolímero em blocos de etileno/octeno monodisperso preparado com 50% de cada tipo de bloco em valores diferentes do peso molecular de cadeia principal, medida por GPC convencional, e níveis diferentes de Δ % molar de octeno;

[024] A Figura 2 é um gráfico construído com base na equação de Flory para copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina para ilustrar a definição de "índice de blocos". "A" representa todo o copolímero aleatório perfeito; "B" representa um "segmento duro" puro; e "C" representa todo o copolímero em blocos perfeito tendo o mesmo conteúdo de comonômero que "A". A, B, e C definem uma área triangular dentro dos limites nos quais cairia a maioria das frações de TREF;

[025] A Figura 3 é um gráfico de logaritmo natural da fração molar de etileno para copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina como uma função do inverso da temperatura máxima de fusão por DSC ou da temperatura máxima por ATREF. Os quadrados preenchidos representam pontos de dados obtidos dos copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina ramificados homogeneamente em ATREF; e os quadrados abertos representam pontos de dados obtidos de dos copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina ramificados homogeneamente em DSC. "P" é a fração molar de etileno, e "T" é a temperatura em Kelvin (K);

[026] A Figura 4 mostra a relação ponto de fusão/densidade para copolímeros em blocos olefínicos separados por mesofase (representados por losangos) quando

comparada com a de copolímeros aleatórios tradicionais (representados por quadrados);

[027] A Figura 5 mostra gráfico de delta DSC-CRYSTAF como uma função da entalpia de fusão por DSC para vários polímeros. Os losangos representam copolímeros aleatórios de etileno/octeno; e os círculos representam polímeros dos Exemplos 29-40;

[028] A Figura 6 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não-orientadas preparadas com polímeros em blocos olefínicos (representados por quadrados e círculos) e com copolímeros tradicionais (representados por triângulos que são polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company)). Os quadrados representam copolímeros inventivos de etileno/buteno; e os círculos representam copolímeros inventivos de etileno/octeno;

[029] A Figura 7 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por eluição fracionada com gradiente de temperatura ("TREF") contra temperatura de eluição de TREF da fração do polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e de polímeros comparativos E e F (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios tradicionais;

[030] A Figura 8 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF contra temperatura de eluição de ATREF da fração para o polímero do Exemplo 5 e do Exemplo Comparativo F*. Os quadrados representam polímero do Exemplo F*, e os triângulos representam o polímero do Exemplo 5. Mostra-se também a distribuição de temperatura de ATREF para o Exemplo 5 (curva

1) e para o Exemplo Comparativo F* (curva 2);

[031] A Figura 9 é um gráfico do logaritmo do módulo de armazenamento como uma função da temperatura para o copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2), para copolímero de propileno/etileno (curva 3) e para dois copolímeros em blocos de etileno/1-octeno preparados com diferentes quantidades de agente de permuta de cadeia (curvas 1);

[032] A Figura 10 é um gráfico do índice de blocos calculado para cada fração de TREF para quatro polímeros. Os losangos representam o Polímero F* com um índice médio de blocos de 0; os triângulos representam o Polímero 5 com um índice médio de blocos de 0,53; os quadrados representam o Polímero 8 com um índice médio de blocos de 0,59; e "X" representa o Polímero 20 com um índice médio de blocos de 0,20;

[033] A Figura 11 é um gráfico do índice de blocos calculado para cada fração de TREF para dois copolímeros em blocos; as barras preenchidas representam o Polímero 18B; e as barras abertas representam o Polímero 5;

[034] A Figura 12 é um gráfico do índice médio de blocos calculado para nove polímeros diferentes como uma função da concentração de dietil zinco durante a polimerização em termos de "[Zn/C₂H₄]*1000". "x" representa um copolímero em blocos de etileno/propileno (Polímero 21 e Polímero 22); e os quadrados representam copolímeros de etileno/octeno preparados em diferentes níveis de dietil zinco (incluindo um preparado sem qualquer dietil zinco).

[035] A Figura 13 é um gráfico da raiz quadrada do segundo momento em torno do índice médio de blocos de peso

médio como uma função de $[Zn/C_2H_4]*1000$;

[036] A Figura 14 é uma reapresentação de um perfil de DSC normal para um copolímero olefínico em blocos;

[037] A Figura 15 é um perfil de DSC ponderado obtido convertendo a Figura 4;

[038] A Figura 16 é um espectro de NMR de ^{13}C do Polímero 19A;

[039] A Figura 17 é um gráfico de I_{10}/I_2 como uma função da diferença em conteúdo de octeno (% molar) dos segmentos duros e moles, referidos como Δ octeno para os Exemplos 24-40;

[040] A Figura 18 é uma imagem de AFM do Exemplo 32 em ampliação de aproximadamente 3.000X;

[041] A Figura 19 é uma imagem de AFM do Exemplo 33 em ampliação de aproximadamente 3.000X;

[042] A Figura 20 é uma imagem de AFM do Exemplo 34 em ampliação de aproximadamente 3.000X;

[043] A Figura 21 é uma imagem de AFM de um copolímero estirênico em blocos (SBC, 28% em peso de estireno, 83% molar de "butano" no bloco B. $M_n = 64.000$ g/mol) em ampliação de aproximadamente 30.000X;

[044] A Figura 22 mostra uma imagem de TEM em ampliação de aproximadamente 30.000X do Exemplo 34;

[045] A Figura 23 mostra espectros de refletância para os Exemplos 35-38 e para o copolímero aleatório comparativo AFFINITY® 1280G, obtível de The Dow Chemical Company. O copolímero aleatório mostra pequena refletância (< 10%) da luz na faixa explorada, enquanto que os exemplos inventivos mostram maior refletância ao longo desta faixa;

[046] A Figura 24 mostra espectros de refletância para os

Exemplos 29, 30, 32, e 33 e para o copolímero aleatório comparativo AFFINITY® 1280G, obtenível de The Dow Chemical Company. O copolímero aleatório mostra pequena refletância (< 10%) da luz na faixa explorada, enquanto que os exemplos inventivos mostram maior refletância ao longo desta faixa;

[047] A Figura 25 mostra espectros de refletância para os Exemplos 34, 39, e 40 e para o copolímero aleatório comparativo AFFINITY® 1280G, obtenível de The Dow Chemical Company. O copolímero aleatório mostra pequena refletância (< 10%) da luz na faixa explorada, enquanto que os exemplos inventivos mostram maior refletância ao longo desta faixa;

[048] A Figura 26 mostra espectros de refletância para os Exemplos 25 e 26. Estes exemplos mostram pequena refletância (< 12%) da luz na faixa explorada;

[049] A Figura 27 é um gráfico de Shore A contra densidade para os Exemplos 26, 27, 30, e 31;

[050] A Figura 28 é um gráfico de módulo contra densidade para os Exemplos 26, 27, 30, e 31;

[051] A Figura 29 é um gráfico de deformação por contração a 70°C contra Shore A para os Exemplos 26, 27, 30, e 31;

[052] A Figura 30 é um gráfico de $\tan \delta$ como uma função da temperatura para os Exemplos 26 e 30;

[053] A Figura 31 é um gráfico de $\tan \delta$ como uma função da temperatura para os Exemplos 27 e 31;

[054] A Figura 32 é um gráfico de logaritmo do módulo de armazenamento como uma função da temperatura para os Exemplos 27 e 31;

[055] A Figura 33 é um gráfico de deformação por contração a 70°C contra Shore A para as Misturas 1, 2, 3 e 4.

As Misturas 1 e 2 compreendem 35% de OBC, 50% de óleo e 15% de hPP e as Misturas 3 e 4 compreendem 28% de OBC, 60% de óleo e 12% de hPP;

[056] A Figura 34 mostra um gráfico de calor de fusão contra temperatura de eluição de ATREF para frações de copolímeros aleatórios de etileno/octeno e para frações do Exemplo 34 inventivo; e

[057] A Figura 35 mostra um gráfico de T_m de DSC contra % molar de octeno para frações de ATREF de copolímeros aleatórios de etileno/octeno e para frações do Exemplo 34 inventivo.

Descrição de incorporações da invenção

[058] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" assim como "interpolímero".

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

[060] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se, de modo geral, a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar

majoritária do polímero todo, isto é, o etileno compreende pelo menos 50 por cento molar de todo o polímero. Mais preferivelmente, o etileno compreende pelo menos 60 por cento molar, pelo menos 70 por cento molar em outras incorporações ou pelo menos 80 por cento molar, com restante substancial de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro que é, preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um conteúdo de etileno maior que cerca de 75 por cento molar de todo o polímero e um conteúdo de octeno de cerca de 5 a cerca de 25, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 20 por cento molar de todo o polímero, e mais preferivelmente de cerca de 15 a 20 por cento molar de todo o polímero. Para muitos copolímeros de etileno/buteno, a composição preferida compreende um conteúdo de etileno maior que cerca de 60 por cento molar de todo o polímero e um conteúdo de buteno de cerca de 10 a cerca de 40, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 35 por cento molar de todo o polímero, e mais preferivelmente de cerca de 25 a 30 por cento molar de todo o polímero. Para muitos copolímeros de etileno/propileno, a composição preferida compreende um conteúdo de etileno maior que cerca de 40 por cento molar de todo o polímero e um conteúdo de propileno de cerca de 15 a cerca de 60, preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 50 por cento molar de todo o polímero, e mais preferivelmente de cerca de 35 a 45 por cento molar de todo o polímero. Em algumas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou numa quantidade mínima ou como um subproduto 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 aqui são substancialmente puros e frequentemente compreendem um componente majoritário do produto de reação de um processo de polimerização.

[061] Se empregado, o termo "cristalino" refere-se a um polímero ou a um segmento que possui um ponto de fusão cristalino ou de transição de primeira ordem (T_m) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado de modo permutável com o termo "semicristalino". Os cristais podem existir como pilhas de cristais lamelares acondicionados compactamente, lamelas formando as ramificações de esferulitas, ou como cristais lamelares isolados ou micelares em franjas. O termo "amorfo" refere-se a um polímero carecendo de um ponto de fusão cristalino determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente.

[062] O termo "copolímero em multiblocos" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões quimicamente distintas (também referidos como "blocos") preferivelmente unidos de maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferentes que se unem extremo-a-extremo com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de em modo pendente ou enxertado. Numa incorporação preferida, os blocos diferem quanto à quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, densidade, quantidade de cristalinidade, tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, tipo e grau de taticidade

(isotático ou sindiotático), regio-regularidade ou regio-irregularidade, quantidade de ramificação, incluindo ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, homogeneidade, ou quanto a qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em multiblocos se caracterizam por distribuições únicas de índice de polidispersão (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento de bloco, e/ou distribuição de números de blocos devido ao processo de produção único dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros possuem PDI variando de cerca de 1,4 a cerca de 8, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 3,5, mais preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 2,5, e muito preferivelmente de cerca de 1,6 a cerca de 2,5 ou de cerca de 1,6 a cerca de 2,1. Quando produzidos num processo por batelada ou semibatelada, os polímeros possuem PDI de cerca de 1,4 a cerca de 2,9, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 2,5, mais preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 2,0, e muito preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 1,8. Note-se que "blocos" ou "segmentos" são aqui usados de modo a permitir troca ou substituição. Além disso, os blocos do polímero têm um PDI na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,5, preferivelmente na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,3, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,3.

[063] Quando aqui usada, "separação em mesofase" significa um processo no qual blocos poliméricos são segregados localmente para formar domínios ordenados. Nestes sistemas, a cristalização dos segmentos de etileno se restringe aos mesodomínios resultantes e tais sistemas podem ser referidos como "separados por mesofase". Estes

mesodomínios podem tomar a forma de esferas, cilindros, lamelas, ou outras morfologias conhecidas para copolímeros em blocos. A dimensão mais estreita de um domínio, tal como perpendicular ao plano de lamelas, é, geralmente, maior que cerca de 40 nm nos copolímeros em blocos separados por mesofase da presente invenção.

[064] O interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina podem ter um valor de χN , onde N é o comprimento de bloco médio numérico, na faixa de cerca de 2 a cerca de 20, preferivelmente na faixa de cerca de 2,5 a cerca de 15, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 10.

[065] Na descrição seguinte, todos os números aqui divulgados são valores aproximados, independentemente de se for usado com o termo "cerca de" ou "aproximado" juntamente com o mesmo. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que se divulgar um intervalo numérico com um limite inferior, R^L , e um limite superior, R^U , qualquer número que cair dentro do intervalo estará especificamente divulgado. Em particular, os números seguintes dentro do intervalo estão especificamente divulgados: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, sendo que k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto é, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento, ..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento, ..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer intervalo numérico definido por dois números R tal como definido acima também está especificamente divulgado.

[066] Incorporações da invenção provêm uma nova classe e

interpolímeros em blocos de etileno/ α -olefina (doravante, "polímero inventivo", "interpolímeros de etileno/ α -olefina", ou variações dos mesmos). Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comônômeros α -olefínicos copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas, sendo que os polímeros são separados por mesofase. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em blocos, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multiblocos. Usam-se aqui os termos "interpolímero" e "copolímero" de modo a permitir troca ou substituição. Em algumas incorporações, o copolímero em multiblocos pode ser representado pela fórmula seguinte:

$$(AB)_n$$

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" um bloco ou segmento duro; e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente os A e os B se ligam de maneira linear, não de maneira ramificada ou em estrela. Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais o etileno está presente numa quantidade maior que 95 por cento, e preferivelmente maior que 98 por cento em peso. Em outras palavras, o conteúdo de comônômero nos segmentos duros é menor que 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que 2 por cento em peso. Em algumas incorporações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Por outro lado, segmentos "moles" referem-se a blocos de unidades

polimerizadas nos quais o conteúdo de comonômero é maior que 5 por cento em peso, preferivelmente maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso, ou maior que 15 por cento em peso. Em algumas incorporações, o conteúdo de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso, maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior que 60 por cento em peso.

[067] Em algumas incorporações, os blocos A e os blocos B se distribuem aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em blocos não têm usualmente uma estrutura como:

AAA-AA-BBB-BB

[068] Em outras incorporações, os copolímeros em blocos não têm um terceiro tipo de bloco. Já em outras incorporações, cada bloco A e cada bloco B tem monômeros ou comonômeros distribuídos aleatoriamente dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento terminal, que tem uma composição diferente do restante do bloco.

[069] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem caracterizar-se como separados por mesofase. Tipicamente, os tamanhos de domínios estão na faixa de cerca de 40 nm a cerca de 300 nm, preferivelmente na faixa de cerca de 50 nm a cerca de 250 nm, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 60 nm a cerca de 200 nm medidos pela dimensão mínima tal como perpendicular ao plano de lamelas ou o diâmetro de esferas ou cilindros. Além disso, os domínios podem ter dimensões

mínimas que são maiores que cerca de 60 nm, maiores que cerca de 100 nm, e maiores que cerca de 150 nm. Os domínios podem ser caracterizados como cilindros, esferas, lamelas, ou outras morfologias conhecidas para copolímeros em blocos. Polímeros separados por mesofase compreendem copolímeros olefínicos em blocos nos quais a quantidade de comonômero nos segmentos moles comparada com a quantidade de comonômero nos segmentos duros é tal que o copolímero em blocos sofra separação em mesofase na fusão. A quantidade requerida de comonômero pode ser medida em porcentagem molar e varia de acordo com cada comonômero. Pode-se fazer um cálculo para qualquer comonômero desejado a fim de determinar a quantidade requerida para atingir separação em mesofase. O nível mínimo de incompatibilidade, expresso como χ_N , para atingir separação em mesofase nestes copolímeros em blocos polidispersos é predito para ser $\chi_N = 2,0$ (I. I. Potemkin, S. V. Panyukov, Phys. Rev. E., 57, 6902 (1998)). Reconhecendo que flutuações usualmente promovem transição ordem/desordem em copolímeros em blocos comerciais para χ_N ligeiramente maior, usa-se um valor $\chi_N = 2,34$ como o mínimo nos cálculos abaixo. Seguindo a abordagem de D. J. Lohse, W. W. Graessley, "Polymer Blends, Volume 1: Formulation", ed. D. R. Paul, C. B. Bucknall, 2000, χ_N pode ser convertido no produto de χ/v e M/ρ , onde v é um volume de referência, M é o peso molecular médio numérico de bloco e ρ é a densidade de fundido. Considera-se a densidade de fundido como sendo $0,78 \text{ g/cm}^3$ e um valor típico de peso molecular de bloco é de aproximadamente 25.500 g/mol num dibloco com base num dibloco num peso molecular global de 51.500 g/mol . Para casos nos quais o comonômero é buteno ou propileno determina-se χ/v

usando 130°C como a temperatura e depois executando uma interpolação ou extrapolação dos dados providos na Tabela 8.1 na referência de Lohse e Graessley. Para cada tipo de comonômero, executou-se uma regressão linear em porcentagem molar de comonômero. Para casos nos quais octeno é o comonômero, executou-se o mesmo procedimento com os dados de Reichart, G. C. et al., *Macromolecules* (1998), 31, 7886. Considera-se o peso molecular problema a 413 k (cerca de 140°C) em kg/mol como sendo igual a 1,1. Usando estes parâmetros, determina-se a diferença mínima em conteúdo de comonômero como sendo, respectivamente, 20,0, 30,8 ou 40,7 por cento molar quando o comonômero é octeno, buteno, ou propileno. Quando o comonômero for 1-octeno, a diferença em porcentagem molar de octeno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ octeno, é maior ou igual a cerca de 20,0 por cento molar, mais preferivelmente maior ou igual a cerca de 22 por cento molar e também pode ser maior ou igual a 23 por cento molar, maior ou igual a 24 por cento molar, maior ou igual a cerca de 25 por cento molar ou maior ou igual a cerca de 26 por cento molar. Além disso, o valor Δ octeno pode estar na faixa de cerca de 20,0 por cento molar a cerca de 60 por cento molar e mais preferivelmente na faixa de cerca de 22 por cento molar a cerca de 45 por cento molar. Quando o comonômero for buteno, a diferença em porcentagem molar de buteno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ buteno, é maior ou igual a cerca de 30,8 por cento molar, mais preferivelmente maior ou igual a cerca de 33,9 por cento molar e também pode ser maior ou igual a 35,4 por cento molar, maior ou igual a 36,9 por cento molar, maior ou igual a cerca de 38,5 por cento molar ou maior ou igual a cerca de

40 por cento molar. Além disso, o valor Δ buteno pode estar na faixa de cerca de 30,8 por cento molar a cerca de 80 por cento molar, preferivelmente na faixa de cerca de 33,9 por cento molar a cerca de 60 por cento molar, preferivelmente na faixa de cerca de 36 por cento molar a cerca de 50 por cento molar e mais preferivelmente na faixa de cerca de 37 por cento molar a cerca de 40 por cento molar. Quando o comonômero for propileno, a diferença em porcentagem molar de propileno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ propileno, é maior ou igual a cerca de 40,7 por cento molar, maior ou igual a cerca de 44,7 por cento molar, preferivelmente maior ou igual a cerca de 46,8 por cento molar, mais preferivelmente maior ou igual a cerca de 48,8 por cento molar e também pode ser maior ou igual a 50,9 por cento molar, e maior ou igual a 52,9 por cento molar. Além disso, o valor Δ propileno pode estar na faixa de cerca de 40,7 por cento molar a cerca de 95 por cento molar, preferivelmente na faixa de cerca de 44,7 por cento molar a cerca de 65 por cento molar, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 48,8 por cento molar a cerca de 60 por cento molar.

[070] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina separados por mesofase podem ter características de cristais fotônicos, estruturas ópticas periódicas projetadas para afetar o movimento de fotos. Determinadas composições destes interpolímeros de etileno/ α -olefina separados por mesofase parecem peroléscentes ao olho humano. Em alguns casos, películas dos interpolímeros de etileno/ α -olefina separados por mesofase refletem luz através de uma banda de comprimentos de ondas na faixa entre cerca de 200 nm e cerca

de 1200 nm. Por exemplo, determinadas películas parecem ser azuis, via luz refletida, mas amarelas, via luz transmitida. Outras composições refletem luz na faixa de ultravioleta (UV), de cerca de 200 nm a cerca de 400 nm, enquanto outras refletem luz na faixa de infravermelho (IR), de cerca de 750 nm a cerca de 1000 nm.

[071] Em algumas incorporações, a invenção compreende uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, compreendendo um ou mais blocos duros e um ou mais blocos moles, sendo que o interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina caracteriza-se por uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8 e: (a) tem pelo menos um ponto de fusão, T_m , em grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico (g/cm^3), sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação: $T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2$, ou (b) caracteriza-se por um calor de fusão ΔH , em J/g, e por uma quantidade delta, ΔT , em $^{\circ}\text{C}$, definida como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de fracionamento de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH satisfazem as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e de até 130 J/g, $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menor que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C ; ou (c) caracteriza-se por uma recuperação elástica, R_e , em porcentagem em 300% de deformação e 1 ciclo medida numa película moldada por compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem

uma densidade, d , em g/cm^3 , sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros, e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (e) tem um módulo de armazenamento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; ou caracteriza-se por um índice médio de blocos maior que zero e de até cerca de 1,0; e sendo que o interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina está separado por mesofase.

[072] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizam por um índice médio de blocos, ABI, variando de maior que zero 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 blocos, ABI, é a média ponderal do índice de blocos ("BI") de cada uma das frações poliméricas obtida em TREF preparativo (isto é, fracionamento de um polímero por eluição fracionada com gradiente de temperatura) de 20°C e 110°C , com um incremento de 5°C (embora também se possam usar outros incrementos de temperatura, tais como de 1°C , 2°C , 10°C):

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

onde BI_i é o índice de blocos da i -ésima fração do interpolímero de etileno/ α -olefina obtida em TREF preparativo, e w_i é a porcentagem em peso da i -ésima fração. Semelhantemente, a raiz quadrada do segundo momento em torno da média, doravante referido como índice de blocos médio ponderal de segundo momento, pode ser definido como se segue:

$$BI \text{ médio ponderal de } 2^\circ \text{ momento} = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

onde se define N como o número de frações com BI_i maior que zero. Referindo-se à Figura 2, para cada fração polimérica, define-se BI através de uma das duas equações seguintes (ambas dando o mesmo valor de BI):

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

onde T_x é a temperatura de eluição de ATREF (isto é, ATREF analítico) da i -ésima fração (expressa, preferivelmente, em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno da i -ésima fração, que pode ser medida por NMR ou IR tal como descrito abaixo. P_{AB} é a fração molar de etileno de todo o interpolímero de etileno/ α -olefina (antes do fracionamento), que também se pode medir por NMR ou IR. Os valores T_A e P_A são, respectivamente, a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação ou para polímeros onde se desconhece a composição de "segmento duro", os valores T_A e P_A são ajustados para aqueles de homopolímero de polietileno de alta densidade.

[073] T_{AB} é a temperatura de eluição ATREF para um

copolímero aleatório da mesma composição (tendo uma fração molar de etileno de P_{AB}) e peso molecular tal como o do copolímero inventivo. T_{AB} pode ser calculada a partir da fração molar de etileno (medida por NMR) usando a seguinte equação:

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

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas por uma calibração usando um número de frações bem caracterizadas de ATREF preparativo de um copolímero aleatório de composição ampla e/ou de copolímeros aleatórios de etileno bem caracterizados com composição estreita. Deve-se notar que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, seria necessário criar uma curva de calibração apropriada com a composição polimérica de interesse, usando faixas apropriadas de pesos moleculares e tipo de comonômero para as frações de ATREF preparativo e/ou copolímeros aleatórios usados para criar a calibração. Há um ligeiro efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de pesos moleculares semelhantes, tal efeito seria essencialmente desprezível. Em algumas incorporações, tal como ilustra a Figura 3, copolímeros aleatórios de etileno e/ou frações de TREF preparativo de copolímeros aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

[074] A equação de calibração acima se refere à fração molar de etileno, P , à temperatura de eluição analítica de TREF, T_{ATREF} , para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou às frações preparativas de TREF de copolímeros aleatórios de composição ampla. T_{X0} é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (isto é, o

mesmo tipo de comonômero e conteúdo) e o mesmo peso molecular e tendo uma fração molar de etileno de P_x . T_{x0} pode ser calculada de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$ de uma fração molar P_x medida. Por outro lado, P_{x0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição (isto é, o mesmo tipo de comonômero e conteúdo) e o mesmo peso molecular e tendo uma temperatura de ATREF de T_x , que pode ser calculada de $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$ usando um valor medido de T_x .

[075] Encontra-se descrição adicional da metodologia de índice de blocos em Macromolecular Symposia, Volume 257, (2007), páginas 80-93, que aqui se incorpora por referência.

[076] Uma vez obtido o índice de blocos (BI) para cada fração de TREF preparativo, pode-se calcular o índice de blocos médio ponderal, ABI para o polímero inteiro. Em algumas incorporações, ABI é maior que zero mas menor que cerca de 0,4 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras incorporações, ABI é maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0. Preferivelmente, 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 incorporações, 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 incorporações, ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, 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.

[077] Outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é que ele compreende pelo menos uma fração

polimérica que pode ser obtida por TREF preparativo, sendo que a fração tem um índice de blocos maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0 e o polímero tem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos 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 incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos 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 0,5 e até cerca de 1,0. Em outras incorporações ainda, a fração polimérica tem um índice de blocos 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. Já em outras incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos 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.

[078] Além de um índice médio de blocos e índices de blocos de frações individuais, os interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizam por uma ou mais das propriedades descritas a seguir.

[079] Num aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em incorporações da invenção têm uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m , °C e densidade, d , em g/cm^3 , sendo que os valores numéricos das

variáveis correspondem à relação: $T_m > -6553,3 + 137355(d) - 7051,7(d)^2$, e preferivelmente $T_m \geq -6880,9 + 14422(d) - 7040,3(d)^2$, e mais preferivelmente $T_m \geq -7208,6 - 15109(d) - 7756,9(d)^2$.

[080] A Figura 4 ilustra tal relação de ponto de fusão/densidade. Diferentemente dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefina cujos pontos de fusão diminuem com a diminuição das densidades, os interpolímeros inventivos (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cm³ e cerca de 0,95 g/cm³. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 125°C quando a densidade varia de 0,855 g/cm³ a cerca de 0,895 g/cm³. Em algumas incorporações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 125°C quando a densidade varia de 0,855 g/cm³ a cerca de 0,895 g/cm³.

[081] Noutro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, em forma polimerizada, etileno e uma ou mais α -olefinas e se caracterizam por um ΔT , em °C, definido como a temperatura para o pico mais alto de calorimetria diferencial de varredura ("DSC") menos a temperatura do pico mais alto de fracionamento por análise de cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, ΔH , e 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 de até 130 J/g. Além disso, ΔT é maior ou igual a 48°C para ΔH maior que 130 J/g. Determina-se o pico de CRYSTAF

usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (isto é, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo), e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico máximo de CRYSTAF contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 5 mostra dados plotados para polímeros inventivos bem como de exemplos comparativos. Calculam-se temperaturas de pico e áreas de pico integradas pelo programa de desenho fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno/octeno aleatórios corresponde à equação $\Delta T = -0,1299(\Delta H) + 62,81$.

[082] Já noutro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados usando eluição fracionada com gradiente de temperatura "TREF", caracterizados pelo fato de a fração ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente de pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente de pelo menos 10 por cento maior, que aquele de uma fração de interpolímero aleatório de etileno comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero aleatório de etileno comparável contém os mesmos comonômeros, e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (com base no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em blocos. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro dos limites de 10 por cento daquela do interpolímero em blocos e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro dos limites de 10 por cento daquele do

interpolímero em blocos.

[083] Noutro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizam por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300% de deformação e 1 ciclo medida numa película moldada por compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em g/cm^3 , sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; e preferivelmente $R_e \geq 1491 - 1629(d)$; e mais preferivelmente $R_e \geq 1501 - 1629(d)$; e ainda mais preferivelmente $R_e \geq 1511 - 1629(d)$.

[084] A Figura 6 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não-orientadas preparadas com determinados interpolímeros em blocos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros em blocos têm recuperações elásticas substancialmente maiores.

[085] Em algumas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma elongação na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, ainda mais preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e muito preferivelmente de pelo menos 900 por cento numa taxa de separação de êmbolo de 11 cm/minuto. Em outras incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm (1) uma razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 20, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5; e/ou (2) uma deformação por compressão a 70°C , menor que 80 por cento, preferivelmente menor que 70 por cento, especialmente menor que 60 por cento, menor 50 por cento, ou

menor que 40 por cento, até uma deformação por compressão de 0 por cento.

[086] Em outras incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, em forma polimerizada, pelo menos 50 por cento molar de etileno e têm uma deformação por compressão a 70°C, menor que 80 por cento, preferivelmente menor que 70 por cento ou menor que 60 por cento, mais preferivelmente menor que 40 a 50 por cento e até próxima de 0 por cento.

[087] Em algumas incorporações, os copolímeros em multiblocos possuem um PDI se ajustando a uma distribuição de Schultz-Flory em vez de a uma distribuição de Poisson. Os copolímeros caracterizam-se ainda por ter tanto uma distribuição de blocos polidispersa como uma distribuição polidispersa de tamanhos de blocos e por possuir uma distribuição muitíssimo provável de comprimentos de blocos. Os copolímeros em multiblocos preferidos são aqueles contendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo blocos terminais.

[088] Além disso, os interpolímeros em blocos inventivos têm características ou propriedades adicionais. Num aspecto, os interpolímeros, compreendendo preferivelmente etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizam-se por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muito preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF,

caracterizado pelo fato de a dita fração ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende os mesmos comonômeros, e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em blocos. A M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro dos limites de 10 por cento daquela do interpolímero em blocos e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero em blocos.

[089] O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, sendo preferidas técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR"). Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas de TREF relativamente amplas, primeiro fraciona-se, usando TREF, em frações cada uma delas tendo uma faixa de temperatura de eluição de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em blocos têm pelo menos uma tal fração tendo um conteúdo molar de comonômero maior que o de uma fração correspondente do interpolímero comparável.

[090] Noutro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, compreendendo, preferivelmente, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos (isto é,

pelo menos dois blocos) ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muito preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo um pico (mas não só uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (mas sem frações individuais isoladas e/ou de coleta), caracterizado pelo fato de o dito pico ter um conteúdo de comonômero calculado por espectroscopia na região de infravermelho quando expandido usando um cálculo completo de semi-área máxima/largura (FWHM), ter um conteúdo molar médio de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior, que aqueles de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável na mesma temperatura de eluição e expandido usando um cálculo completo de semi-área máxima/largura (FWHM), sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros, e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em blocos. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro dos limites de 10 por cento daquela do interpolímero em blocos e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero em blocos. O cálculo completo de semi-área máxima/largura (FWHM) baseia-se na razão de área de resposta de metila/metileno (CH_3/CH_2) do detector infravermelho de ATREF, sendo que se identifica o pico máximo (o de altura máxima) a partir de uma linha-base, e depois, determina-se a área FWHM. Para uma distribuição medida usando um pico de

ATREF, define-se a área FWHM como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura de pico por dois, e depois desenhando uma linha horizontal à linha-base, que intercepta as porções esquerda e direita da curva de ATREF. Produz-se uma curva de calibração para conteúdo de comonômero usando copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina, plotando conteúdo de comonômero de NMR contra razão de área FWHD do pico de ATREF. Para este método infravermelho, gera-se a curva de calibração para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O conteúdo de comonômero de pico de ATREF do polímero inventivo pode ser determinado consultando esta curva de calibração usando sua razão de área de metila/metileno (CH_3/CH_2) de FWHM do pico de TREF.

[091] O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, sendo preferidas técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR"). Usando esta técnica, o dito interpolímero em blocos tem conteúdo molar de comonômero maior que o de um interpolímero comparável correspondente.

[092] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em blocos tem um conteúdo de comonômero da fração de 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 máxima da fração de TREF que estiver sendo comparada, medida em °C.

[093] A Figura 7 mostra graficamente uma incorporação dos interpolímeros em blocos de etileno e 1-octeno onde um

gráfico do conteúdo de comonômero contra temperatura de eluição por TREF para vários interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha contínua). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é representada por uma linha pontilhada. Representam-se também os conteúdos de comonômero para frações de interpolímero em blocos de etileno/1-octeno. Todas as frações do interpolímero em blocos têm conteúdo de 1-octeno significativamente maior que qualquer linha em temperaturas de eluição equivalentes. Este resultado é característico de copolímero olefínico em blocos e se acredita ser devido à presença de blocos diferenciados dentro das cadeias poliméricas, tanto de natureza cristalina como de natureza amorfa.

[094] A Figura 8 mostra graficamente a curva de TREF e conteúdos de comonômero de frações poliméricas para o Exemplo 5 e Exemplo Comparativo F a ser discutida abaixo. Fraciona-se o pico eluindo de 40°C a 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros em incrementos de 5°C. Os dados reais para três das frações do Exemplo 5 são representados por triângulos. O técnico especializado pode compreender que se pode construir uma curva de calibração apropriada para interpolímeros com diferente conteúdo de comonômero ajustada para os valores de temperatura de ATREF. Preferivelmente, obtém-se tal curva de calibração usando interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados usando metaloceno ou outra composição catalítica homogênea. Os copolímeros olefínicos em blocos se caracterizam por um conteúdo molar de comonômero maior que o valor determinado da curva de calibração na mesma

temperatura de eluição de ATREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[095] Além dos aspectos e propriedades acima aqui descritos, os polímeros inventivos podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico compreendendo, preferivelmente, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muito preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de a fração ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento maior, que aquele de uma fração de interpolímero aleatório de etileno comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero aleatório de etileno comparável compreende os mesmos comonômeros, preferivelmente ele é dos mesmos comonômeros, e um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em blocos. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro dos limites de 10 por cento daquela do interpolímero em blocos e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro dos limites de 10 por cento em peso daquele do

interpolímero em blocos.

[096] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade de polímero inteiro de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero em blocos pode ter um conteúdo de comonômero da fração de 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 muito preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição máxima da fração de TREF que estiver sendo comparada, medida em °C.

[097] Noutro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico compreendendo, preferivelmente, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muito preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de toda fração possuindo um conteúdo de comonômero de pelo menos cerca de 6 por cento molar, ter um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para aquelas frações possuindo um conteúdo de comonômero de cerca de 3 por cento molar a cerca de 6 por cento molar, toda fração tem um ponto de fusão por DSC maior ou igual à cerca de 110°C. Mais preferivelmente, as ditas frações poliméricas

tendo pelo menos 1 por cento molar de comonômero, têm um ponto de fusão por DSC que corresponde à equação: $T_m \geq (-5,5926) (\text{porcentagem molar de comonômero na fração}) + 135,90$.

[098] Já noutro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico compreendendo, preferivelmente, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muito preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de toda fração que possui uma temperatura de eluição por ATREF maior ou igual à cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC correspondendo à equação: $\text{Calor de fusão (J/g)} \leq (3,1718) (\text{temperatura de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) - 136,58$.

[099] Os interpolímero em blocos inventivos têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados usando incrementos de TREF, caracterizados pelo fato de toda fração que possuir uma temperatura de eluição por ATREF entre 40gc e menos que cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC correspondendo à equação: $\text{Calor de fusão (J/g)} \leq (1,1312) (\text{temperatura de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) + 22,97$.

Medida de composição de comonômero de pico ATREF por detector infravermelho

[100] A composição de comonômero do pico de TREF pode ser medida usando um detector infravermelho IR4 obtenível de Polymer Char, Valência, Espanha

(<http://www.polymerchar.com/>).

[101] O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medida (CH_2) e sensor de composição (CH_3) que fixam filtros infravermelhos de banda estreita na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. O sensor de medida detecta os carbonos de metileno (CH_2) no polímero (que dizem respeito diretamente à concentração de polímero em solução) enquanto que o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A razão matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medida (CH_2) é sensível ao conteúdo de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões conhecidos de copolímero de etileno/alfa-olefina.

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

[103] A área dos picos pode ser calculada usando um cálculo de área de largura total/semi-área máxima (FWHM) após aplicar as linhas de base para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de área de largura total/semi-área máxima baseia-se na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho de ATREF, sendo que o pico maior (o mais alto)

é identificado a partir da linha de base, e então se determina a área de FWHM. Para uma distribuição medida usando um pico de 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 de ATREF, dividindo a altura de pico por dois, e depois traçando uma linha horizontal à linha de base, que intercepta as porções esquerda e direita da curva de ATREF.

[104] A aplicação de espectroscopia na região do infravermelho para medir o conteúdo de comonômero de polímeros neste método infravermelho ATREF é, em princípio, semelhante àquela de sistemas GPC/FTIR descritos nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley, "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of propylene-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 propylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170, ambas as quais aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência.

[105] Deve-se notar que embora as frações de TREF na descrição acima sejam obtidas num incremento de 5°C, são possíveis outros incrementos de temperatura. Por exemplo, uma fração de TREF pode ser num incremento de 4°C, num incremento de 3°C, num incremento de 2°C, ou num incremento de 1°C.

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

pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, de pelo menos 1,7, ou de pelo menos 2,0, e 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 valor máximo de 2,7; (2) um calor de fusão menor ou igual a 80 J/g; (3) um conteúdo de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , menor que -25°C ; mais preferivelmente menor que -30°C ; e/ou (5) apenas uma T_m .

[107] Adicionalmente, os interpolímeros em multiblocos podem ter, sozinhos ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui divulgadas, um módulo de armazenamento, G' , tal que o $\log(G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, numa temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros inventivos possuem um módulo de armazenamento relativamente fixo como uma função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (tal como ilustram as Figuras 9 e 32) que é característico de copolímeros em blocos, e até agora desconhecido para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas alifáticas de C_{3-8} . (Neste contexto, o termo, "relativamente fixo", significa que o $\log G'$ (em Pascal) diminui em menos que uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 100°C).

[108] 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 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em determinadas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50

g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em determinadas incorporações, o índice de fusão para os interpolímeros de etileno/ α -olefina é de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos ou 5 g/10 minutos.

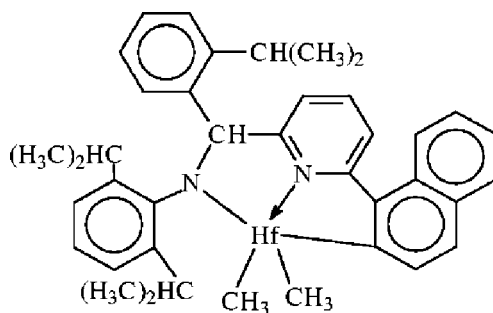
[109] Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos pode ser de 0,80 g/cm³ a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

[110] O processo geral de fabricação dos polímeros foi divulgado nos seguintes pedidos de patentes e publicações: pedido provisório U.S. n° 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; pedido provisório U.S. n° 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório U.S. n° 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório U.S. n° 60/566.938, depositado em 17 de março de 2005; pedido PCT n° PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; pedido PCT n° PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005; publicação PCT n° WO 2005/090425, publicada em 29 de setembro de 2005; publicação PCT n° WO 2005/090426, publicada em 29 de setembro de 2005; e publicação PCT n° WO 2005/090427, publicada em 29 de setembro de 2005, todos os quais aqui se incorporam por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros

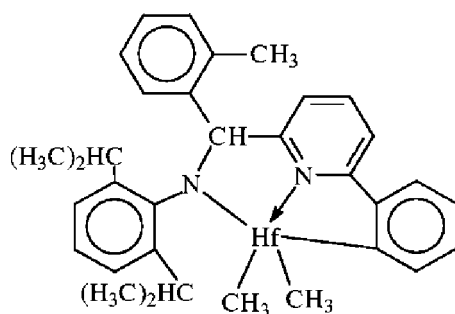
polimerizáveis por adição outros que não etileno em condições de polimerização por adição com uma composição catalítica compreendendo: a mistura ou produto de reação resultante de combinar: (A) um primeiro catalisador de polimerização olefínica tendo um elevado índice de incorporação de comonômero, (B) um segundo catalisador de polimerização olefínica tendo um índice de incorporação de comonômero menor que 90 por cento, preferivelmente, menor que 50 por cento, muito preferivelmente menor que 5 por cento do índice de incorporação de comonômero do catalisador (A), e (C) um agente de permuta de cadeia.

[111] Catalisadores e agentes de permuta de cadeia representativos, são como se segue.

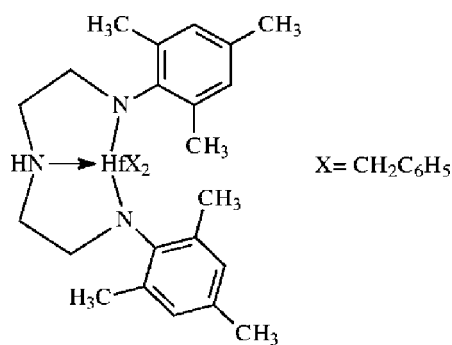
[112] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metil etil)fenil)amido) (2-isopropil fenil) (α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, das patentes U.S. n°s 6.953.764 e 6.960.635, e de WO 04/24740:



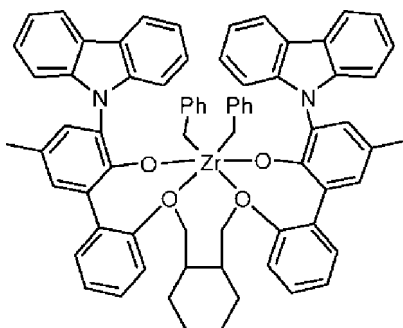
[113] O catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metil etil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, das patentes U.S. n°s 6.953.764 e 6.960.635, e de WO 04/24740:



[114] O catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamina]háfnio:

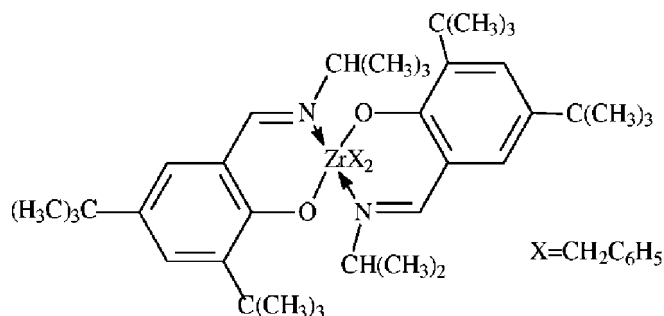


[115] O catalisador (A4) é dibenzil bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi metil)ciclo-hexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente U.S. nº 6.897.276:

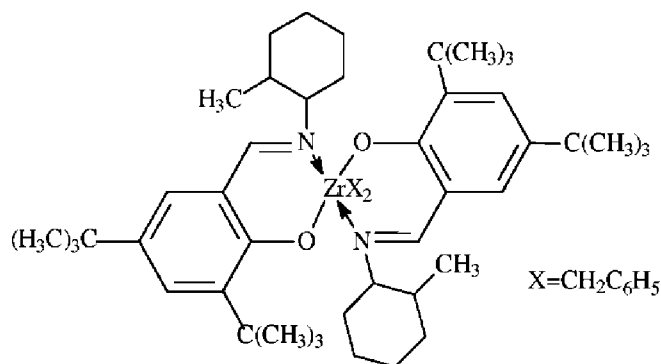


[116] O catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-

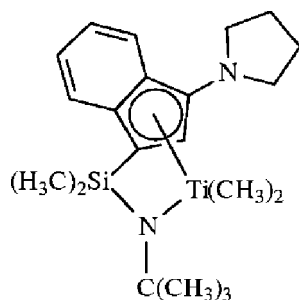
diterciobutil fenileno) (1- (N- (1-metil etil) imino) metil) (2-oxoil) zircônio:



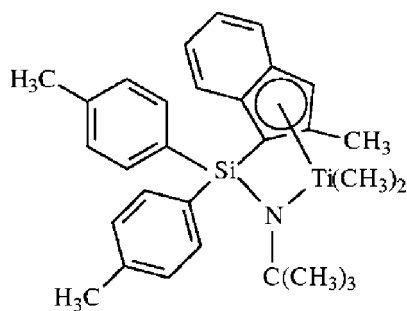
[117] O catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-diterciobutil fenileno) (1- (N- (2-metil ciclohexil) imino) metil) (2-oxoil) zircônio:



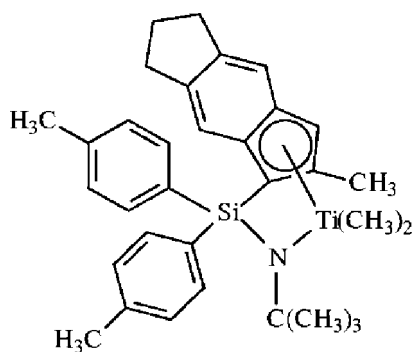
[118] O catalisador (C1) é dimetil (terciobutilamido) dimetil (3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente U.S. nº 6.268.444:



[119] O catalisador (C2) é dimetil (terciobutilamido) di (4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente U.S. nº 6.825.295:

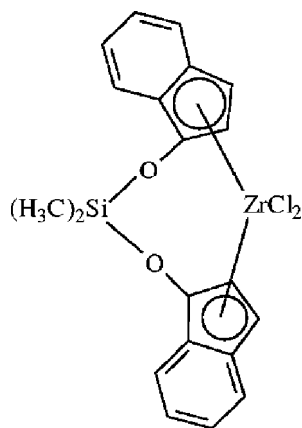


[120] O catalisador (C3) é dimetil (terciobutilamido) di (4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente U.S. nº 6.825.295:



[121] O catalisador (D1) é o dicloreto de bis(dimetil-di-

siloxano) (inden-1-il)zircônio obtenível de Sigma-Aldrich:



Agentes de permuta

[122] Os agentes de permuta empregados incluem dietil zinco, diisobutil zinco, di(n-hexil) zinco, trietil alumínio, trioctil alumínio, trietil gálio, bis(dimetil(terciobutil)siloxano) isobutil alumínio, bis(di(trimetil silil)amida isobutil alumínio, di(piridina-2-metóxido) n-octil alumínio, bis(n-octadecil)isobutil alumínio, bis(di(n-pentil)amida) isobutil alumínio, bis(2,6-diterciobutil fenóxido) de n-octil alumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octil alumínio, bis(terciobutil dimetil silóxido) de etil alumínio, di(bis(trimetil silil)amida) etil alumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanoamida) de etil alumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptano amida) de n-octil alumínio, bis(dimetil(terciobutil)silóxido) de n-octil alumínio, (2,6-difenil-fenóxido) de etil zinco, e (terciobutóxido) de etil zinco.

[123] Preferivelmente, o processo anterior pode tomar a forma de um processo em solução contínuo para formar

copolímeros em blocos, especialmente copolímeros em multiblocos, preferivelmente copolímeros lineares em multiblocos de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma ciclo-olefina ou olefina de C_{3-20} , e muito especialmente etileno e uma α -olefina de C_{4-20} , usando múltiplos catalisadores que sejam incapazes de interconversão. Isto é, os catalisadores são quimicamente distintos. Em condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em elevadas conversões de monômeros. Nestas condições de polimerização, a permuta do agente de permuta de cadeia pelo catalisador torna-se vantajosa comparada com o crescimento de cadeia, e se formam copolímeros em multiblocos, especialmente copolímeros em multiblocos lineares com elevada eficiência.

[124] Os interpolímeros inventivos podem ser diferenciados de copolímeros aleatórios convencionais, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em blocos preparados via adição sequencial de monômeros, catalisadores fluxionários, e técnicas de polimerização viva catiônica ou aniônica. Em particular, comparados com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e de mesmo conteúdo de monômero, os interpolímeros inventivos têm melhor (maior) resistência térmica, medida por ponto de fusão, menor deformação por compressão, particularmente em temperaturas elevadas, menor relaxamento de tensão, maior resistência à fluência, disposição mais rápida devido à maior temperatura de cristalização (solidificação), e melhor aceitação de carga e óleo.

[125] Os interpolímeros inventivos também exibem uma

relação única de cristalização e distribuição de ramificação. Isto é, os interpolímeros inventivos têm uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico máximo medida usando CRYSTAF e DSC como uma função de calor de fusão, especialmente quando comparados com copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e o mesmo nível de monômeros ou de misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade menor, em densidade global equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros inventivos se deve à distribuição única do comonômero em blocos dentro da cadeia principal polimérica. Em particular, os interpolímeros inventivos podem compreender blocos alternados de diferente conteúdo de comonômero (incluindo blocos de homopolímeros). Os interpolímeros inventivos também podem compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos poliméricos de diferente densidade ou conteúdo de comonômero, que é um tipo Schultz-Flory de distribuição. Além disso, os interpolímeros inventivos têm também um único ponto de fusão máximo e perfil de temperatura de cristalização que é substancialmente independente de densidade, módulo e morfologia de polímero.

[126] Polímeros com extremidades de cadeia muito cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com incorporações da invenção. Em aplicações de elastômeros, reduzindo-se a quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo reduz-se o efeito de diluição intermolecular nas regiões cristalinas. Pode-se obter este resultado escolhendo-se agentes de permuta de cadeia e catalisadores tendo uma reposta apropriada para hidrogênio ou

outros agentes terminadores de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero muito cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como por uso de hidrogênio) que o catalisador responsável para produzir o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos poliméricos muito cristalinos preferencialmente povoarão as porções terminais do polímero. Não são somente cristalinos os grupos terminais resultantes, mas em resposta à terminação, o sítio catalítico formador de polímero muito cristalino está uma vez mais disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero formado inicialmente é, portanto, outro segmento polimérico muito cristalino. Consequentemente, ambas as extremidades do copolímero em multiblocos resultante são, preferencialmente, muito cristalinas.

[127] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados nas incorporações da invenção são, preferivelmente, interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina de C₃-C₂₀. São especialmente preferidos os copolímeros de etileno e α -olefina de C₃-C₂₀. Os interpolímeros podem compreender ainda diolefina de C₄-C₁₈ e/ou alquênil benzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros insaturados etilenicamente, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquênil benzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas de 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. São especialmente preferidos 1-buteno e 1-octeno. Outros monômeros apropriados incluem

estireno, estirenos substituídos por halogênio ou alquila, vinil benzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno e ciclo-octeno).

[128] Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam preferidos, também podem ser usados outros polímeros de etileno/olefina. Quando aqui usado, o termo "olefinas" refere-se a uma família de compostos baseados em hidrocarbonetos insaturados com pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, pode-se usar qualquer olefina em incorporações da invenção. Preferivelmente, as olefinas apropriadas são compostos aromáticos e alifáticos de C_3 - C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como compostos cíclicos, tais como ciclobuteno, ciclopenteno, di-ciclopentadieno, e norborneno, incluindo mas não limitado a, norborneno substituído nas posições 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclo-hidrocarbila de C_1 - C_{20} . Incluem-se também misturas de tais olefinas assim como misturas de tais olefinas com compostos diolefínicos de C_4 - C_{40} .

[129] Exemplos de monômeros olefínicos incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 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-vinil-ciclo-hexeno, vinil-ciclo-hexano, norbornadieno, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclo-hexeno, di-ciclopentadieno, ciclo-octeno, dienos de C_4 - C_{40} , incluindo mas não limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas de C_4 - C_{40} , e similares. Em determinadas

incorporações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora, potencialmente, possa ser usado qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila em incorporações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo, e a capacidade para remover convenientemente monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas quando o peso molecular se torna muito alto.

[130] Os processos de polimerização aqui descritos são bem apropriados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno incluindo estireno, o-metil-estireno, p-metil-estireno, terciobutil-estireno, e similares. Em particular, interpolímeros compreendendo etileno e estireno, podem ser preparados seguindo os ensinamentos daqui. Opcionalmente, podem ser preparados copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma α -olefina de C_3 - C_{20} , compreendendo opcionalmente, um dieno de C_4 - C_{20} , tendo propriedades melhoradas.

[131] Monômeros de dienos não-conjugados podem incluir dienos de hidrocarbonetos cíclicos, de cadeia ramificada ou de cadeia normal tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, mas não se limitam a, dienos acíclicos de cadeia normal, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros misturados de di-hidromiriceno e di-hidro-ocineno, dienos alicíclicos de um só anel, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-

octadieno, e 1,5-ciclododecadieno, e dienos de anéis múltiplos ligados por ponte e fundidos alicíclicos, tais como tetraidroindeno, metil tetraidroindeno, di-ciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e ciclo-alquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentil)-2-norborneno, 5-ciclo-hexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos usados tipicamente 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 di-ciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são: 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[132] Uma classe de polímeros desejáveis, que pode ser usada de acordo com incorporações da invenção inclui interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina de C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente, um ou mais monômeros de dienos. As α -olefinas preferidas para usar nesta incorporação 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, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é propileno. Os polímeros a base de propileno são geralmente referidos na técnica como polímeros EP ou EPDM. Os dienos apropriados usados na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros de do tipo EPDM em multiblocos incluem dienos conjugados ou não-conjugados, cíclicos ou

policíclicos, de cadeia normal ou ramificada compreendendo de 4 a 20 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciclopentadieno, ciclo-hexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

[133] Como os polímeros contendo dieno compreendem blocos ou segmentos alternados contendo quantidades maiores ou menores de dieno (incluindo nenhuma) e α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade de dieno e α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades poliméricas subsequentes. Isto é, como os monômeros de dieno e α -olefina se incorporam preferencialmente num tipo de bloco do polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente por todo o polímero, eles são usados mais eficientemente e, subsequentemente, pode-se controlar melhor a densidade de reticulação do polímero. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados, têm propriedades vantajosas, incluindo maior limite de resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[134] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Os grupos funcionais exemplares podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e difuncionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácidos carboxílicos mono e difuncionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados num interpolímero de etileno/ α -olefina, ou podem ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outros comonômeros.

Descrevem-se meios para enxertar grupos funcionais em polietileno, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, as divulgações destas patentes aqui se incorporam por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido maleico.

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

Mais sobre índice de blocos

[136] Copolímeros aleatórios satisfazem a relação seguinte. Vide P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848 (1955), que aqui se incorpora inteiramente por referência.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P$$

(1)

[137] Na Equação 1, a fração molar de monômeros cristalizáveis, P , relaciona-se com a temperatura de fusão, T_m , do copolímero e com a temperatura de fusão do homopolímero cristalizável puro, T_m^0 . A equação é semelhante à relação para o logaritmo natural da fração molar de etileno como uma função do recíproco da temperatura de eluição ATREF (em K) mostrada na Figura 3 para vários copolímeros

ramificados homogeneamente de etileno e olefinas.

[138] Tal como ilustrada na Figura 3, a relação de fração molar de etileno com a temperatura máxima de eluição por ATREF e com a temperatura de fusão por DSC para vários copolímeros ramificados homogeneamente é análoga à equação de Flory. Semelhantemente, frações de TREF preparativo de praticamente todos os copolímeros aleatórios e misturas de copolímeros aleatórios caem igualmente nesta linha, exceto para pequenos efeitos de peso molecular.

[139] De acordo com Flory, se P , a fração molar de etileno, for igual à probabilidade condicional de que uma unidade de etileno precederá ou seguirá outra unidade de etileno, então o polímero será aleatório. Por outro lado, se a probabilidade condicional de quaisquer 2 unidades de etileno ocorram sequencialmente for maior que P , então o copolímero será um copolímero em blocos. O caso restante onde a probabilidade condicional é menor que P produz copolímeros alternados.

[140] A fração molar de etileno em copolímeros aleatórios determina principalmente uma distribuição específica de segmentos de etileno cujo comportamento de cristalização por sua vez é governado pela espessura mínima de cristal de equilíbrio numa dada temperatura. Portanto, as temperaturas de fusão e de cristalização TREF de copolímero dos copolímeros em blocos inventivos relacionam-se com a magnitude do desvio da relação aleatória na Figura 2, e tal desvio é um jeito útil de quantificar quão "em blocos" ("blocky") uma dada fração de TREF é em relação ao seu copolímero aleatório equivalente (ou fração de TREF aleatória equivalente). O termo "em blocos" refere-se à extensão na

qual um polímero ou fração polimérica particular compreende blocos de monômeros ou comonômeros polimerizados. Há dois equivalentes aleatórios, um correspondendo a temperatura constante e um correspondendo a fração molar constante de etileno. Estes formam os lados de um triângulo retângulo mostrado na Figura 2, que ilustra a definição de índice de blocos.

[141] Na Figura 2, o ponto (T_x, P_x) representa uma fração de TREF preparativo, onde a temperatura de eluição de ATREF, T_x , e a fração molar de etileno de NMR, P_x , são valores medidos. A fração molar de etileno do polímero inteiro, P_{AB} , também é medida por NMR. A temperatura de eluição e a fração molar de "segmento duro" (T_A, P_A) , podem ser estimadas ou então ajustadas para aquelas de homopolímero de etileno para copolímeros de etileno. O valor T_{AB} corresponde à temperatura de eluição por ATREF equivalente de copolímero aleatório calculada com base em P_{AB} medida. Da temperatura de eluição por ATREF medida, T_x , também se pode calcular a fração molar de etileno aleatório correspondente, P_{x0} . Define-se o quadrado do índice de blocos como sendo a razão da área do triângulo (P_x, T_x) e do triângulo (T_A, P_{AB}) . Uma vez que os triângulos retângulos são semelhantes, a razão de áreas também é a raiz quadrada das distâncias de (T_A, P_{AB}) e (T_x, P_x) à linha aleatória. Ademais, a semelhança dos triângulos retângulos significa que a razão dos comprimentos de qualquer dos lados correspondentes pode ser usada em vez das áreas.

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

[142] Deve-se notar que a mais perfeita distribuição de blocos corresponderia a um polímero inteiro com uma só fração

eluindo no ponto (T_A, P_{AB}) , porque tal polímero preservaria a distribuição de segmento de etileno no "segmento duro", conteria ainda todo o octeno disponível (presumivelmente em série que sejam aproximadamente idênticas àquelas produzidas pelo catalisador de segmento mole). Na maioria dos casos, o "segmento mole" não cristalizará no ATREF (ou TREF preparativo).

Aplicações e usos finais

[143] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina separados por mesofase inventivos podem ser usados numa variedade de processos de fabricação de termoplásticos para produzir artigos úteis, incluindo objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal como uma película de uma só camada, ou pelo menos uma camada numa película de multicamadas preparadas por processos de revestimento por vazamento, sopro, calandragem ou extrusão; artigos moldados tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldados; extrusões; fibras; e panos tecidos e não tecidos. Os polímeros podem ser usados, também, numa película orientada preparada num processo de bolha dupla ou de estrutura de estiramento. As composições termoplásticas compreendendo os polímeros inventivos incluem misturas com outros polímeros naturais ou sintéticos, aditivos, agentes de reforço, aditivos resistentes à ignição, estabilizadores, colorantes, extensores, agentes de reticulação, agentes de expansão, e plastificantes. São de particular utilidade fibras de multicomponentes tais como fibras de núcleo/revestimento, tendo uma camada superficial externa, compreendendo pelo menos em parte, um ou mais polímeros de acordo com incorporações da invenção. Os polímeros também

podem ser usados em artigos tais como brinquedos; bijuteria, tais como opalas sintéticas; e, itens decorativos, tais como películas.

[144] Eles podem ser usados adicionalmente para formar cristais fotônicos, materiais de banda interdita fotônica, ou películas elastoméricas de interferência ótica. Tais materiais compreendem domínios periódicos separados por fase alternantes em índice de refração, com os domínios classificados por tamanho para prover uma banda interdita fotônica no espectro UV/visível, tais como aqueles divulgados na patente U.S. nº 6.433.931, que aqui se incorpora por referência.

[145] Um material de banda interdita fotônica é um que proíbe a propagação de radiação eletromagnética dentro dos limites de uma faixa (banda) de frequência estipulada em determinadas direções. Isto é, materiais de banda interdita impedem a luz de se propagar em determinadas direções com energias estipuladas. Este fenômeno pode ser considerado como a reflexão completa de radiação eletromagnética de uma frequência particular dirigida para o material em pelo menos uma direção por causa do arranjo estrutural particular de domínios separados do material, e dos índices de refração daqueles domínios. O arranjo estrutural e índices de refração de domínios que fazem com que estes materiais formem bandas interditas fotônicas que inibem a propagação de luz centralizada em torno de uma frequência particular. (Joannopoulos, et al., "Photonic Crystals, Molding the Flow of Light", Princeton University Press, Princeton, N.J., 1995). Materiais de banda interdita fotônica unidimensional incluem periodicidade estrutural e refrativa em uma só

direção, materiais de banda interdita fotônica bidimensional incluem periodicidade em duas direções, e materiais de banda interdita fotônica tridimensional incluem periodicidade em três direções.

[146] As propriedades de refletância e transmitância de cristal fotônico e película de interferência óptica se caracterizam pela espessura óptica dos domínios ou regiões. Define-se espessura óptica como o produto da espessura real vezes seu índice de refração. As películas são projetadas para refletir comprimentos de luz nas regiões de ultravioleta, visível e infravermelho dependendo da espessura óptica dos domínios.

[147] Os índices de refração de domínios separados das estruturas, e a periodicidade em arranjo estrutural são projetados para satisfazer critérios desejados. A periodicidade em arranjo estrutural é satisfeita criando domínios separados de tamanho semelhante ao do comprimento de onda (no material compreendendo o domínio ao contrário de num vácuo (espaço livre)) de radiação eletromagnética desejavelmente realizado ou bloqueado pela estrutura, preferivelmente domínios de tamanho não maior que o comprimento de onda de interesse. As razões de índice de refração entre domínios adjacentes devem ser suficientemente elevadas para estabelecer uma banda interdita no material. Pode-se discutir a banda interdita com referência à razão de índices de refração (n_1/n_2), n_1 é o índice de refração real de um primeiro domínio e n_2 é o índice de refração real de um segundo domínio. Em geral, quanto maior for a razão de índices de refração (contraste refrativo) maior será a banda interdita e, na presente invenção, a banda interdita é

projetada para estar acima de um limiar predeterminado e se estende numa dimensão para sistemas unidimensionais, em duas dimensões para sistemas bidimensionais, e em três dimensões para sistemas tridimensionais. Podem ser feitas escolhas apropriadas a fim de projetar o perfil de índice de refração dos domínios adjacentes para concentrar ou difundir seletivamente a intensidade de campo óptico produzida pela estrutura. Isto pode ser executado na presente invenção projetando a composição de blocos duros e moles. O contraste de índice de refração pode ser melhorado ainda misturando componentes que tenham uma afinidade preferencial por um tipo de domínio. Uma abordagem é a de se empregar aditivos de nanopartículas de índices elevados, tais como partículas de CdSe, que são revestidas com uma camada de tensoativo e incorporadas num dos domínios. Preferivelmente, segmentos ou domínios diferentes adjacentes tendo um conteúdo porcentual molar de α -olefina diferem em índice de refração tal que a razão do índice de refração de um para outro seja maior que 1, preferivelmente de pelo menos 1,01, e mais preferivelmente de pelo menos 1,02 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda caindo dentro de uma faixa de comprimentos de onda de cerca de 100 nm a cerca de 10 μ m. Em algumas incorporações, a razão de índices de refração é de 1,00 a 1,10, preferivelmente de 1,01 a 1,06 e mais preferivelmente de 1,02 a 1,05 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda caindo dentro de uma faixa de comprimentos de onda de cerca de 100 nm a cerca de 10 μ m. De acordo com outro conjunto de incorporações, estas razões preferidas de índices de refração existem para um conjunto contínuo de comprimentos de onda caindo dentro de uma faixa de comprimentos de onda de cerca

de 300 nm a cerca de 700 nm, e de acordo com um outro conjunto de incorporações, a razão do índice de refração de um para outro é de pelo menos 1,0 ou é de 1,00 a 1,10, preferivelmente de 1,01 a 1,06 e mais preferivelmente de 1,02 a 1,05 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda caindo dentro de uma faixa de comprimentos de onda de cerca de 400 nm a 50 μ m. Estas estruturas dielétricas, exibindo uma banda interdita em sua relação de dispersão, não podem tolerar ondas eletromagnéticas em determinadas frequências, e assim, aquelas ondas são inibidas de se propagarem através do material.

[148] A estrutura polimérica deve ser feita de material que, num estado desarranjado (não arranjado com a estrutura periódica necessária para propriedades de banda interdita fotônica) seja pelo menos parcialmente transparente à radiação eletromagnética de interesse. Quando o material é pelo menos parcialmente transparente à radiação eletromagnética de interesse, defeitos estrutura de domínio ordenada do material de banda interdita fotônica definem caminhos através dos quais a radiação eletromagnética pode passar uma vez que se destroem os critérios para bloquear a radiação.

[149] Em determinadas composições, um ou mais blocos ou segmentos são cristalinos ou semicristalinos. Esta cristalinidade é uma característica distintiva dos interpolímeros inventivos quando comparada à dos materiais da técnica anterior que foram usados como materiais fotônicos. Esta cristalinidade provê um mecanismo através do qual o comportamento fotônico pode ser ligado ou desligado reversivelmente, particularmente quando um bloco ou segmento

é cristalino e o outro tipo de bloco é amorfo. Por exemplo, o índice de refração de polietileno semicristalino fundido é o mesmo daquele de um interpolímero de etileno/1-octeno amorfo. Tais materiais podem ser aquecidos acima de sua temperatura de fusão, onde eles perdem o contraste de índice de refração necessário para exibir características de um cristal fotônico. Entretanto, durante o resfriamento, o material semicristalino cristaliza e recupera o contraste de índice de refração e as propriedades fotônicas resultantes.

[150] Um outro parâmetro importante que afeta as propriedades do material é o tamanho dos domínios. Pode-se variar o tamanho de domínio selecionando os pesos moleculares relativos e as composições dos vários blocos. Adicionalmente, pode-se usar um diluente (solvente compatível, homopolímero, etc.) para aumentar todos os domínios, ou em outros casos aumentar seletivamente um tipo individual de domínio.

[151] Em algumas incorporações, orientação e ordem de faixa longa dos domínios podem ser afetados por técnicas de processamento. Uma tal técnica de processamento envolve tratar uma película vazada de fiada misturada homogeneamente levando-a acima da temperatura de transição vítrea máxima (T_g) ou temperatura de fusão (T_m) dos componentes por um tempo suficiente para produzir a morfologia separada por mesofase ordenada desejada. A morfologia resultante tomará a forma dos componentes separando-os em mesodomínios com formas que, por exemplo, podem ser cilíndricas ou como hastes, esféricas, cúbica bicontínua, lamelar ou diferente. A película pode ser conduzida acima da T_g ou T_m dos componentes por aquecimento ou, por exemplo, pelo uso de um solvente que diminua a temperatura de transição dos componentes para um

valor inferior ao da temperatura ambiente ou do ar ambiente do meio-ambiente operacional. Antes do tratamento, o copolímero estará numa fase única termodinamicamente instável, quando levada acima da T_g ou T_m de seus componentes separará em mesodomínios. Em determinados casos, a separação em mesofase em copolímeros em blocos AB produzirá lamelas empilhadas consistindo de camadas ou placas A e B alternadas com diferentes índices de refração. Além disso, se tais copolímeros forem vazados por cilindro de solução, depois podem ser formados mesodomínios orientados globalmente bem ordenados. Outros métodos conhecidos de orientar globalmente películas lamelares são o uso de ordenação induzida na superfície, mecânica, tal como cisalhamento, alinhamento, orientação biaxial, e alinhamento de campo elétrico ou de campo magnético.

[152] Outras incorporações da invenção não requerem vazamento de cilindro ou fiada para atingir a estrutura ordenada desejada. Por exemplo, moldagem por compressão simples dos polímeros inventivos pode prover uma película que exiba propriedades fotônicas, provendo assim uma tremenda vantagem em termos de custos de processamento. Outras técnicas típicas de processamento fundido, tais como moldagem por injeção, processamento de película vazada ou expandida, extrusão de perfil, formação de fibra expandida ou estirada, calandragem e outras técnicas convencionais de processamento de polímero fundido, podem ser usadas para atingir efeitos semelhantes.

[153] Os interpolímeros em blocos inventivos também podem ser fabricados para formar películas mecanocromáticas. Película mecanocromática é um material que responde à

deformação mudando a cor. Nestes materiais, o comprimento de onda refletido muda reversivelmente com a deformação aplicada devido à mudança em espessura óptica. Quando se estica a película, a mudança na espessura das camadas faz a película refletir diferentes comprimentos de onda de luz. Quando se relaxa a película, as camadas retornam à sua espessura original e refletem seus comprimentos de onda originais. Em alguns casos a reflexibilidade pode ser projetada a partir de próximos da região de infravermelho para visível com tensão aplicada.

[154] Os interpolímeros em blocos inventivos também podem ser usados para formar corpos refletivos poliméricos para luz infravermelha, visível, ou ultravioleta, tal como descrito na patente U.S. nº 3.711.176, aqui incorporada por referência. Esta patente descreve materiais que são formados por extrusão de múltiplos materiais poliméricos para criar estruturas em camadas ordenadas com camadas na escala de 50-1000 nm. Os interpolímeros são vantajosos sobre estes materiais porque eles não requerem técnicas de processamento caras e enfadonhas, isto é, extrusão de micro-camadas, para formar corpos refletivos.

[155] As películas de interferência óptica dos interpolímeros em blocos inventivos também podem ser úteis numa variedade de aplicações ópticas tais como lentes de Fresnel, tubos leves, difusores, polarizadores, espelhos térmicos, grades de difração, filtros de passagem de faixa, comutadores ópticos, filtros ópticos, fibras de banda interdita fotônica, guias de ondas ópticas, refletores onidirecionais, filtros melhoradores de luminosidade, e similares.

[156] As películas elastoméricas transparentes de interferência óptica da presente invenção têm vários usos. Tais materiais podem ser usados em películas de janelas, aplicações em iluminação, sensores de pressão, filtros de privacidade, proteção para os olhos, displays coloridos, fitas protetoras de UV, películas de estufas, embalagens, brinquedos e itens de brindes, decoração, e aplicações de segurança. Por exemplo, as películas podem ser usadas para embalagens que exibem padrões de mudança de cor. O envoltório de itens de formas irregulares fará com que as películas estiquem de várias maneiras e exibam padrões únicos de cores. Também são possíveis brinquedos ou itens de novidade que mudam a cor quando esticados, tais como balões ou formas abauladas. Avisos ou sinais pulsantes podem ser fabricados nos quais estiramento seletivo de porções da película por um mecanismo de enchimento/esvaziamento causa um efeito de mudança de cor pulsante.

[157] As películas de interferência óptica da presente invenção também encontram uso como filtros solares que refletem luz infravermelha. Em películas com espessura variável dos domínios, a película pode ser confeccionada para refletir uma largura de banda ampla de luz. Por causa da elasticidade das películas, as características de reflexão de infravermelho da película podem ser mudadas esticando as películas. Assim, dependendo das características desejadas, a película pode ser confeccionada para refletir infravermelho durante determinados momentos do dia, e depois serem esticadas para se apresentarem transparentes à luz visível. Mesmo quando esticada, a película continuará refletir comprimentos de onda na região ultravioleta.

[158] As películas elastoméricas da presente invenção também podem ser usadas como filtros de luz ajustáveis em fotografia esticando a película para fazer com que ela reflita diferentes comprimentos de onda de luz. As películas da presente invenção também podem encontrar uso em agricultura. Como se sabe, o comprimento de onda da luz recebida pelas plantas influi no crescimento das mesmas, uma película de estufa pode ser formada de modo a variar os comprimentos de onda transmitidos de luz desejados. Além disso, se for desejada uma transmissão de um comprimento de onda específico quando mudar o ângulo de incidência de luz solar durante o dia, a película poderá ser ajustada esticando-a ou relaxando-a para manter um comprimento de onda transmitido constante.

[159] As películas da presente invenção também podem ser usadas como sensores de pressão para detectarem mudanças de pressão e exibirem uma mudança de cor em resposta às mesmas. Por exemplo, a película da presente invenção pode ser confeccionada como um diafragma ou fixada em outra superfície borrachosa tal como aquela de um pneu para agir como um sensor de pressão ou enchimento. Assim, um sensor de película elastomérica pode ser provido, por exemplo, de modo a refletir vermelho quando uma condição sub-inflada for encontrada, verde quando houver uma pressão correta, e azul quando existir uma condição sobre-inflada.

[160] Películas elastoméricas da presente invenção também podem encontrar uso como extensômetros ou revestimentos de tensão. Uma película da presente invenção pode ser laminada na superfície de uma estrutura, e depois exposta a uma carga. A deformação da superfície pode então se medida precisamente

usando um espectrofotômetro que mede a mudança em comprimento de onda de luz refletida da película. Áreas superficiais extremamente grandes podem ser cobertas com a película da presente invenção.

[161] Películas elastoméricas da presente invenção são úteis em displays coloridos, tal como descrito na patente U.S. nº 7.138.173, que aqui se incorpora totalmente por referência. Tais displays são usados frequentemente como um meio para exibir informação de maneira chamativa, ou para atrair atenção para um artigo específico no display ou para venda. Estes displays são frequentemente usados em sinalização (por exemplo, outdoors e placas de ruas), em quiosques, e numa ampla variedade de materiais de embalagem. Será particularmente vantajoso, se um display puder ser confeccionado para mudar de cor como uma função do ângulo de visão. Tais displays, conhecidos como "displays mutantes de cor", são perceptíveis mesmo quando vistos periféricamente, e servem para chamar a atenção do observador para objeto em exibição.

[162] Displays de iluminação traseira tendo uma variedade de arranjos ópticos podem ser confeccionados usando as películas da presente invenção. O dispositivo verdadeiro não precisa necessariamente ser um display, mas pode ser uma luminária ou uma fonte de luz que usa a combinação de propriedades espectrais/angulares de película e emissão de comprimento de onda de uma lâmpada para criar um padrão desejado de distribuição de luz. Esta reciclagem, acoplada com a elevada refletividade das películas, produz um display colorido muito mais brilhante que se observa com displays convencionais.

[163] As películas da presente invenção podem ser usadas juntamente com uma fonte de luz distribuída ou várias fontes pontuais, exatamente como se usam iluminações traseiras convencionais para placas publicitárias ou luzes traseiras de computadores. Uma película refletora plana, colorida uniformemente por interferência óptica, que cobre a face aberta de uma iluminação traseira mudará de cor quando o observador passar pela placa. Letreiro opaco ou translúcido de uma cor escolhida de corante ou pigmento pode ser aplicado à película de cobertura refletora via laser ou técnicas de seritipia. Alternativamente, letreiro refletor de interferência, composto de uma película refletora colorida diferente da película de cobertura também pode ser aplicado sobre recortes feitos na película de cobertura, com o letreiro exibindo a mudança em cor oposta da película de cobertura, por exemplo, a película de cobertura exige uma mudança de verde para magenta com ângulo, enquanto que o letreiro mostra uma mudança de magenta para verde para os mesmos ângulos. Também são possíveis muitas outras combinações de cores.

[164] As mudanças de cor na película de cobertura também podem ser usadas em letreiros "reveladores", mensagens, ou mesmo objetos que não são visíveis através da película em grandes ângulos de incidência, mas que se tornam muito visíveis quando vistos em incidência normal, ou vice-versa. Este efeito "revelador" pode ser obtido usando luzes emitindo cores específicas na iluminação traseira, ou por letreiros ou objetos coloridos por corante sob a película refletora de cobertura.

[165] A luminosidade do display pode ser melhorada

revestindo o lado de dentro da cavidade de iluminação traseira com uma película de interferência muito refletora. Desta maneira, o balanço de cor global do display pode ser controlado revestindo a cavidade de baixa refletância com uma película refletora que preferencialmente reflita apenas determinadas cores. Neste caso, a luminosidade da cor escolhida pode padecer por causa de sua transmissão em determinados ângulos através do revestimento. Se isto for indesejável, o balanço de cor desejado pode ser efetuado revestindo uma película de revestimento de banda ampla com um corante da cor e absorbância apropriadas.

[166] A película colorida refletora também pode ser usada em combinação com películas coloridas por pigmento ou corante com as últimas no lado do observador para atingir um controle de cor desejado, por exemplo, eliminando uma troca de cor no letreiro enquanto se produz uma troca de cor de fundo.

[167] A placa sinalizadora de iluminação traseira não precisa ser plana, e a película colorida pode ser aplicada em uma ou mais faces da placa, tal como um cubo iluminado, ou um display de propaganda de dois lados.

[168] As películas da presente invenção também podem ser usadas para criar uma variedade de displays sem iluminação traseira. Nestes displays, faz-se pelo menos uma polarização de luz de uma fonte de luz externa, que pode ser luz solar, iluminação ambiental, ou uma fonte de luz aplicada, passar duas vezes através da película de interferência antes do espectro de transmissão ser visto pelo observador. Na maioria das aplicações, isto é obtido usando a película de interferência em combinação com uma superfície refletora ou polarizadora. Tal superfície pode ser, por exemplo, um

espelho convencional do tipo formado através de deposição de metais, um substrato dielétrico ou de metal polido, ou um espelho polimérico ou película polarizadora.

[169] Embora as películas de interferência da presente invenção possam ser usadas vantajosamente em combinação com superfícies refletoras especularmente ou refletoras por difusão, prefere-se um substrato refletor por difusão. Tal substrato faz com que as cores transmitidas pela película (e subsequentemente refletidas pelo substrato) se dirijam para fora do plano de incidência, ou num ângulo de reflexão diferente no plano de incidência que a luz colorida que é refletida especularmente pela película permitindo assim que o observador discrimine entre cores transmitidas e refletidas. Superfícies brancas difusoras, tais como estoque de cartões ou superfícies tratadas com tinta branca refletora por difusão, são especialmente vantajosas pelo fato de que elas criarão um display que muda de cor com ângulo.

[170] Em outras incorporações, a superfície difusora, ou porções da mesma, podem elas mesmas ser coloridas. Por exemplo, uma superfície difusora contendo caracteres de tinta pode ser laminada com uma película de interferência que tem pelo menos uma pilha óptica sintonizada para refletir luz sobre a mesma região do espectro sobre o qual a tinta absorve. Os caracteres no artigo resultante serão então invisíveis em determinados ângulos de visão, mas claramente visíveis em outros ângulos (pode-se usar uma técnica semelhante em displays de iluminação traseira combinando a largura de banda refletora da película de interferência com a banda de absorção da tinta). Em ainda outras incorporações, a própria película de interferência pode ser impressa sobre com

uma tinta colorida ou branca difusa, que pode ser opaca ou translúcida. Neste contexto define-se translúcida significando substancialmente transmissora com um efeito difusor substancial. Alternativamente, a película de interferência pode ser laminada a uma superfície branca ou colorida, que ela própria também pode ser impressa sobre.

[171] Em ainda outras incorporações, as películas da invenção podem ser usadas em combinação com um substrato que absorve os comprimentos de onda transmitidos pela película, permitindo assim que a cor do display possa ser controlada somente pelo espectro de refletividade da película. Observa-se tal efeito, por exemplo, quando uma película-espelho colorida da presente invenção que transmite determinados comprimentos de onda na região visível do espectro e reflete outros comprimentos de onda na região visível, é usada em combinação com um substrato preto.

[172] As películas e dispositivos ópticos da presente invenção são apropriados para uso em fenestras, tais como clarabóias ou janelas de privacidade. Em tais aplicações, as películas ópticas da presente invenção podem ser usadas juntamente com, ou como componentes em materiais de envidraçamento tal como plástico ou vidro. Materiais de envidraçamento preparados desta maneira podem ser preparados para serem de polarização específica, a fim de que a fenestração seja essencialmente transparente a uma primeira polarização de luz, mas reflita substancialmente uma segunda polarização de luz, eliminando ou reduzindo assim ofuscamento. As propriedades físicas das películas ópticas também podem ser modificadas como ensinado aqui de modo que os materiais de envidraçamento refletirão luz de uma ou ambas

polarizações dentro de uma determinada região do espectro (por exemplo, região de UV), durante transmissão de luz de uma ou ambas polarizações em outra região (por exemplo, a região visível). Isto é particularmente importante em aplicações em estufas, onde se podem utilizar reflexão e transmissão de comprimentos de onda específicos para controlar o crescimento de plantas, florescimento, e outros processos biológicos.

[173] As películas ópticas da presente invenção também podem ser usadas para prover fenestração decorativas que transmitem luz de comprimentos de onda específicos. Tais fenestração podem ser usadas, por exemplo, para conferir cor ou cores específicas a uma sala (por exemplo, azul ou dourado), ou podem ser usadas para acentuar a decoração da mesma, através do uso de painéis de iluminação de comprimento de onda específico.

[174] As películas ópticas da presente invenção podem ser incorporadas em materiais de envidraçamento de várias maneiras conhecidas na técnica, tal como através de revestimento ou extrusão. Assim, numa incorporação, as películas ópticas aderem a toda ou a uma poção da superfície externa de um material de envidraçamento, por exemplo, por laminação com o uso de um adesivo óptico. Noutra incorporação, as películas ópticas da presente invenção são intercaladas entre duas lâminas de vidro ou plástico, e o compósito resultante é incorporado numa fenestração. Obviamente, a película óptica pode ser dada e, quaisquer camadas ou revestimento adicionais (por exemplo, camadas absorvedoras de UV, camadas anti embaciamento, ou camadas anti-refletoras) para torná-la mais apropriada para a

aplicação específica a que se destina.

[175] Um uso particularmente vantajoso das películas coloridas da presente invenção em fenestrações é sua aplicação em janelas ensolaradas, onde se observa coloração reversível para dia contra noite. Durante o dia, a cor de tal janela é ditada pelas propriedades de transmissão da película com relação à luz solar. À noite, entretanto, muito pouca luz é vista em transmissão através das películas, e a cor das películas é então determinada pela refletividade da película em relação às fontes de luz usadas para iluminar a sala. Para fontes de luz que simulam a luz do dia, o resultado é a cor complementar da aparência da película durante o dia.

[176] As películas da presente invenção podem ser usadas em várias aplicações de luminárias, incluindo os displays de iluminação traseira ou não traseira descritos anteriormente. Dependendo da aplicação desejada, a película pode ter aparência uniformemente colorida ou iridescente, e a seletividade espectral pode ser alterada para transmitir ou refletir na faixa desejada de comprimentos de onda. Além disso, a película pode ser confeccionada para refletir ou transmitir luz de somente uma polarização para aplicações de iluminação polarizada tais como luzes de serviço de escritório ou displays polarizados incorporando reciclagem de luz para aumentar luminosidade, ou a película pode ser confeccionada para transmitir ou refletir ambas polarizações de luz quando usada em aplicações onde são desejáveis filtros ou espelhos coloridos.

[177] No caso mais simples, usa-se a película da presente invenção como um filtro numa luminária de luz traseira. Uma luminária típica contém carcaça com uma fonte de luz e pode

incluir um elemento refletor especular ou difuso atrás da fonte de luz ou cobrindo pelo menos parte das superfícies internas da cavidade óptica. A saída da luminária contém tipicamente um filtro ou elemento difusor que esconde a fonte de luz de visão direta. Dependendo da aplicação particular à qual a luminária se destina, a fonte de luz pode ser uma lâmpada fluorescente, uma lâmpada incandescente, uma fonte de luz eletroluminescente (EL) ou de estado sólido, uma lâmpada de haleto metálico, ou até mesmo iluminação solar, a última sendo transmitida para a cavidade óptica por propagação de espaço livre, um sistema de lentes, um tubo de luz, um guia de luz preservador de polarização, ou por outros meios conhecidos na técnica. A fonte pode ser difusa ou especular, e pode incluir uma superfície despolarizante aleatória usada em combinação com uma fonte de luz pontual. Os elementos da luminária podem ser arranjados em várias configurações e podem ser colocados dentro de uma carcaça tal como imposto por considerações estéticas e/ou funcionais. Tais luminárias são comuns em iluminação arquitetônica, iluminação de mesa, iluminação externa, sinalizações e displays de iluminação traseira, e painéis de instrumentos automotivos. A película da presente invenção provê uma vantagem que a aparência da saída da luminária muda com o ângulo.

[178] Películas de mudança de cor da presente invenção são particularmente vantajosas quando usadas em iluminação direcional. Lâmpadas de alta eficiência, tais como lâmpadas de vapor de sódio comumente usadas em aplicações de iluminação de ruas e pátios, têm tipicamente emissões espectrais em apenas um comprimento de onda majoritário. Quando tal fonte que emite numa banda estreita combina-se com

a película da presente invenção, pode-se atingir um controle muito direcional da luz emitida. Por exemplo, quando se confecciona a película inventiva com uma faixa de passagem estreita que coincide com o pico de emissão da lâmpada, então a emissão de lâmpada pode passar através da película somente em ângulos próximos do ângulo projetado; em outros ângulos, a luz emitida pela fonte retorna para a lâmpada ou para a carcaça de lâmpada. Fontes de luz pontual monocromática e policromática incluem lâmpadas de sódio de baixa pressão, lâmpadas de mercúrio, lâmpadas fluorescentes, lâmpadas fluorescentes compactas, e lâmpadas fluorescentes de catodo frio. Adicionalmente, a película refletora não precisa necessariamente ser de um tipo de passo estreito uma vez que, com fontes monocromáticas, ela pode ser apenas necessária para bloquear ou passar a única emissão de comprimento de onda num ângulo específico de incidência. Isto significa que uma película refletora tendo, por exemplo, um espectro de reflexão de onda quadrada que interrompe ou não num comprimento de onda próximo daquele da emissão de lâmpada, também pode ser usada. Algumas geometrias específicas, em que se pode combinar a fonte de luz e película da presente invenção, incluem, mas não se limitam às seguintes: (a) um bulbo cilíndrico, tal como um tubo fluorescente, é envolvido com película projetada para transmissão de incidência normal da radiação máxima emitida de bulbo, isto é, a película é projetada com uma faixa de passagem centrada no comprimento de onda da emissão de lâmpada. Nesta geometria, luz do comprimento de onda máximo é emitida principalmente numa direção radial do eixo longo do bulbo; (b) geometria arbitrária de bulbo numa carcaça de lâmpada refletora pode

ser feita para irradiar numa direção normal ao plano da abertura de carcaça cobrindo a abertura com uma película selecionada para transmitir na radiação máxima emitida de bulbo. A abertura pode ficar de frente a jusante ou em qualquer outra direção, e a luz será visível em ângulos numa direção normal ao plano da abertura, mas não em ângulos de incidência substancialmente fora de normal; (c) alternativamente, a combinação descrita em (b) pode usar uma película que seja projetada para transmitir a emissão de lâmpada em um ou mais ângulos de incidência fora do ângulo normal provendo uma ou mais bandas de passagem apropriadas, medidas em incidência normal, em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda de emissão de lâmpada. Desta maneira, a emissão de lâmpada é transmitida em ângulos onde a troca de azul da banda de passagem é suficiente para alinhar o pico de emissão com a banda de passagem; (d) combinando a película de distribuição angular em (c) com a geometria descrita em (a) dará um bulbo cilíndrico em que uma pode ter controle de direção da luz emitida num plano paralelo ao eixo longo do bulbo; ou (e) uma fonte de luz pontual policromática, uma tendo pontos de emissão em três diferentes comprimentos de onda, pode ser combinada com uma película inventiva tendo somente uma banda de passagem, e tal que a película transmite somente um dos três pontos coloridos num dado ângulo de incidência e cada pico de emissão é transmitido num ângulo diferente. Tal película pode ser confeccionada usando múltiplos grupos de camadas, cada um dos quais reflete em diferentes regiões de comprimento de onda, ou ela pode ser confeccionada usando um grupo de camadas e seus harmônicos de ordem superior. A largura da região de

largura de banda de primeira ordem e consequentemente a largura das larguras de bandas harmônicas, pode ser controlada para intervalos de transmissão desejados entre as bandas de primeira ordem e reflexão harmônica. A combinação desta película com a fonte de luz pontual policromática pareceria decompor a luz de uma fonte de luz aparentemente "branca" em suas cores separadas.

[179] Uma vez que a taxa de alteração espectral com ângulo é pequena próxima da incidência normal, o controle angular de luz é menos eficaz em incidência normal comparado com ângulos elevados de incidência na película inventiva. Por exemplo, dependendo da largura das linhas de emissão de lâmpada e da largura de banda da banda de passagem, o controle angular mínimo é tão pequeno quanto ± 10 graus em torno da normal, ou tão grande quanto ± 20 graus ou ± 30 graus. Obviamente, para lâmpadas emitindo uma só linha, não há nenhum limite máximo de controle de ângulo. Pode ser desejável, por razões estéticas ou de conservação de energia, limitar a distribuição angular a ângulos menores que o espaço livre disponível para a lâmpada, que é tipicamente ± 90 graus em um ou ambos os planos horizontal e vertical. Por exemplo, dependendo das exigências do cliente, pode ser desejável reduzir a faixa angular para ± 45 graus, ± 60 graus ou somente ± 75 graus. Em elevados ângulos de incidência, tal como 45 graus ou 60 graus para a normal da película, o controle angular é muito mais eficaz. Em outras palavras, nestes ângulos, a banda de passagem muda para o azul em taxa maior de nm/grau que o faz em incidência normal. Assim, nestes ângulos, o controle angular de um pico de emissão estreito pode ser mantido dentro dos limites de

poucos graus, tal como ± 5 graus, ou para bandas de passagem muito estreitas e linhas de emissão estreitas, a tão pequenos quanto ± 2 graus.

[180] As películas da presente invenção também podem ser formadas num modo pré-projetado para controlar a saída angular da lâmpada no padrão desejado. Por exemplo, toda ou parte da película colocada próxima da fonte de luz pode ser formada para formas de ondas corrugadas ou triangulares, tal que o eixo da forma de onda é paralelo ou perpendicular ao eixo do tubo de lâmpada. Com tais configurações é possível o controle direcional de diferentes ângulos em planos ortogonais.

[181] Embora a combinação de uma fonte de banda estrita com uma película inventiva funcione bem para controlar o ângulo no qual a luz é emitida ou detectada, há somente um número limitado de fontes com espectros de emissão estreitos e portanto há opções limitadas de cor disponíveis. Alternativamente, uma fonte de banda ampla pode ser confeccionada para agir como uma fonte de banda estreita para atingir controle direcional semelhante da luz emitida. Uma fonte de banda ampla pode ser coberta por uma película seletiva de cor que transmite as determinadas regiões de comprimento de onda de banda estreita, e que fonte modificada pode então ser usada em combinação com uma segunda película tendo o mesmo espectro de transmissão de modo que a luz emitida da combinação de fonte/película seletiva de cor possa novamente passar através da película inventiva somente no ângulo projetado. Este arranjo funcionará para mais que uma cor, tal como com um sistema de três cores vermelho/verde/azul. Por seleção apropriada das películas, as

cores emitidas transmitirão no ângulo desejado. Em outros ângulos, os comprimentos de ondas emitidos não satisfarão cada ou qualquer banda de passagem, e a fonte de luz parecerá escura ou de cor diferente. Uma vez que as películas de mudança de cor podem ser adaptadas para transmitir numa ampla faixa de comprimentos de onda, pode-se obter virtualmente qualquer cor e controlar a direção angular através da qual se observa a luz emitida.

[182] Fontes de luz dependentes de direção têm utilidade em muitas aplicações. Por exemplo, as fontes de luz da presente invenção podem ser usadas para iluminar painéis de instrumentos de automóveis de modo que o motorista, que estiver vendo os instrumentos num ângulo normal, poderá ver a luz transmitida, mas a luz não seria refletida no pára-brisa ou seria visível por um passageiro porque eles estariam em ângulos fora dos instrumentos. Semelhantemente, sinalizações ou pontos de referência iluminados podem ser construídos usando as fontes de luz dependentes de direção da presente invenção de modo que eles podem ser percebidos somente em determinados ângulos, por exemplo, normal ao ponto de referência ou sinalização, mas não em outros ângulos. Alternativamente, a película pode ser projetada a fim de que a luz de uma cor seja transmitida em um ângulo, mas uma cor diferente seja detectável em outro ângulo. Isto seria útil, por exemplo, em direcionar a aproximação e ponto de parada para veículos. Tal como para uma estação de checagem de emissão ou de máquina de lavagem automática de carros. Pode-se seleccionar a combinação de película inventiva e fonte de luz de modo que, quando um veículo se aproximou de uma sinalização iluminada e o motorista estava vendo a película

em ângulos não normais à sinalização, somente a luz verde seria visível, mas a luz transmitida percebida mudaria para vermelho no ângulo onde o veículo parou, por exemplo, normal à sinalização. A combinação da película inventiva e uma fonte de banda estreita também é útil como um dispositivo de segurança, no qual se usa a película como um laminado de segurança, e se usa uma fonte de luz coberta com a mesma película como um simples dispositivo de verificação. Descrevem-se com mais detalhes nos exemplos seguintes outros exemplos de fonte de luz dependente de direção da presente invenção.

[183] Películas espectralmente seletivas e outros corpos ópticos podem ser confeccionados de acordo com os ensinamentos da presente invenção que são idealmente apropriados para aplicações tal como horticultura. Uma preocupação primordial para o crescimento de plantas em ambientes de estufa e aplicações agrícolas é aquela de adequar níveis e comprimentos de onda de luz apropriados para crescimento de plantas. Iluminação insuficiente ou irregular pode resultar em crescimento irregular ou plantas subdesenvolvidas. Níveis de luz muito elevados podem aquecer excessivamente o solo e danificar as plantas. Controlar o calor gerado por luz solar ambiente é um problema comum, especialmente em climas meridionais.

[184] Películas espectralmente seletivas de cor e corpos ópticos da presente invenção podem ser usadas em muitas aplicações em horticulturas onde se deseja filtrar ou transmitir comprimentos de onda específicos de luz que sejam ótimos para crescimento de planta controlado. Por exemplo, pode-se otimizar uma película para filtrar comprimentos de

ondas solares visíveis não eficientes e infravermelhas produtoras de calor a fim de liberar os comprimentos de ondas mais eficientes usados em fotossíntese para acelerar crescimento de planta e controlar as temperaturas do solo e do ambiente.

[185] Sabe-se que as plantas respondem a diferentes comprimentos de onda durante diferentes partes de seu ciclo de crescimento. Durante todo o ciclo de crescimento, os comprimentos de onda na faixa de 500-580 nm são muito ineficientes, enquanto que comprimentos de onda nas faixas de 400-500 nm e 580-800 nm proíbem uma resposta de crescimento. Semelhantemente, as plantas são insensíveis a comprimentos de onda na faixa de IR após cerca de 800 nm, que compreende uma parte significativa de emissão solar, de modo que a remoção destes comprimentos de onda do espectro solar pode reduzir significativamente o aquecimento e permitir concentração de luz adicional em comprimentos de onda úteis para crescimento de plantas.

[186] Lâmpadas comerciais usadas em estufas são eficazes para acelerar fotossíntese e outras fotorrespostas de plantas. Tais lâmpadas são muito comumente usadas como suplementos para luz solar natural não-filtrada. Usam-se lâmpadas que emitem energia no azul (cerca de 400-500 nm), vermelho (cerca de 600-700 nm), ou próximo do IR (cerca de 700-800 nm) para acelerar crescimento. Uma lâmpada comercial comum de crescimento tem sua máxima emissão em 450 e 600 nm, com pequena emissão de comprimentos de onda além de 700 nm. Outra fonte comum tem elevada emissão no azul e vermelho, e elevada emissão nos comprimentos de onda próximos do IR. Lâmpadas que emitem comprimentos de onda na faixa de 500-800

nm são referidas como "luzes de segurança" porque sua emissão é numa região de baixa resposta e não afeta significativamente crescimento de plantas, quer benéficamente ou prejudicialmente.

[187] Fontes de luz usadas em iluminação geral são frequentemente emparelhadas para obter resultados semelhantes aos das "luzes de crescimento". Os comprimentos de onda de saída de comprimentos de onda de algumas fontes retardam realmente o crescimento, mas isto pode ser compensado emparelhando com outras fontes. Por exemplo, sódio de baixa pressão usado sozinho inibe síntese de clorofila, mas quando se combina sódio de baixa pressão com lâmpadas fluorescentes ou incandescentes, ocorre fotossíntese normal. Exemplos de emparelhamentos comuns de luzes comerciais usadas em estufas incluem (I) lâmpadas de sódio de baixa pressão e de haleto metálico; (II) lâmpadas de sódio de baixa pressão e de mercúrio; (III) lâmpadas de sódio de baixa pressão e fluorescentes e incandescentes; e (IV) lâmpadas incandescentes e de haleto metálico.

[188] Num ambiente de estufa, as películas seletivas de cores e corpos ópticos da presente invenção, quando usados sozinhos como filtros de cor ou em combinação com revestimentos refletores, são úteis para concentrar luz dos comprimentos de onda desejados para ótimo crescimento de plantas. As películas e corpos ópticos podem ser usados com luz solar normal não-filtrada, ou eles podem ser combinados com fontes de luz artificial de banda ampla para controlar o comprimento de onda de luz emitida da fonte. Tais fontes de luz incluem, mas não se limitam a lâmpadas incandescentes, lâmpadas fluorescentes tais como lâmpadas de catodo quente ou

frio, lâmpadas de haleto metálico, lâmpadas de vapor de mercúrio, lâmpadas de sódio de alta e baixa pressão, luzes eletroluminescentes (EL) ou de estado sólido, ou luz solar natural ou filtrada que se acopla opticamente à película seletiva de cor. Vários sistemas de filtração/concentração serão descritos mais detalhadamente que podem ser usados para controlar calor no ambiente de estufa, liberando ao mesmo tempo uma quantidade aumentada de luz em comprimentos de onda otimizada para fotossíntese e outras fotorrespostas de plantas.

[189] As películas de interferência e corpos ópticos da presente invenção, também podem ser usados com uma ou mais fontes de luz artificial direta ou pré-filtrada de modo a otimizar ainda mais os espectros propiciados por estas películas. Em alguns casos, pode ser desejável envolver ou acoplar diferentemente a película de interferência diretamente à fonte artificial a fim de que, com efeito, a fonte de luz emita principalmente os comprimentos de onda desejados para crescimento controlado de plantas. A película também pode ser laminada diretamente em painéis transparentes que constituem o telhado e/ou paredes de uma estufa típica de modo que a maior parte da luz que entra na edificação seja da composição espectral desejada, ou então tais painéis podem ser extrudados para incluir uma ou mais películas seletivas de cores dentro do próprio painel. A fim de que toda a luz que entrar na edificação seja de uma faixa precisa de comprimentos de onda, seria desejável ter as películas montadas sobre um helióstato ou outro mecanismo que se movimente para compensar o ângulo dos raios solares durante todo o dia. Mecanismos mais simples tais como painéis que

fiquem de frente para o sul com apenas uma mudança semanal ou mensal no ângulo da horizontal ou vertical podem também atuar muito bem.

[190] Um ou mais refletores também podem ser usados para direcionar a luz filtrada para os locais desejados, e entenda-se que várias formas físicas do defletor e/ou película de interferência pode ser usados para apontar ou espalhar luz através de porções desejadas da sala. Além destes modos descritos de uso, a película pode ser usada como uma embalagem-filtro para plantas individuais, como um refletor colocado entre plantas e solo quer em forma de película ou como adubo cortado ou repartido, ou como refletores e filtros para uso em iluminação de aquário para plantas aquáticas.

[191] Além das películas seletivas espectralmente descritas anteriormente que podem ser projetadas para transmitir ou refletir luz infravermelha e/ou verde que não sejam úteis para crescimento de plantas, para controlar crescimento de plantas é especialmente útil uma película que projetada para controlar a quantidade de luz vermelha, tipicamente de 660-680 nm, e a quantidade de luz vermelha extrema, tipicamente de cerca de 700-740 nm. Mostrou-se que a razão de luz vermelha para luz vermelha extrema deve ser mantida num nível maior ou igual a 1,1 de modo a reduzir alongação e forçar as plantas a ramificarem ou se propagarem, resultando em crescimento mais denso e mais espesso de plantas. Adicionalmente, controlando precisamente a razão vermelho/vermelho extremo e a sequência de exposição de comprimento de onda, muitas plantas podem ser forçadas para um estado de florescimento ou mantidas no estado vegetativo.

Algumas variedades de plantas podem ser controladas com 1 minuto ou menos de dopagem de vermelho ou vermelho extremo. Respostas de plantas à luz vermelha ou vermelha extrema foram descritas em J. W. Braun, et al., "Distribution of Foliage and Fruit in Association with Light Microclimate in the Red Raspberry Canopy", 64 (5), Journal of Horticultural Science, 565-572 (1989) e em Theo J. Blow, "New Developments in Easter Lilly Height Control" (Hort. Re. Instit. of Ontario, Vineland Station, Ont. LOR 2EO).

[192] Tentativas anteriores para controlar a razão vermelho/vermelho extremo utilizaram líquidos bloqueadores de luz que são bombeados na cavidade entre vidraças em construções de paredes geminadas de estufa. Isto não foi satisfatório por causa da dificuldade em se adicionar e remover o líquido. Outras tentativas feitas para usar película colorida para os vidros do telhado, mas é difícil controlar se a variedade de planta na estufa mudar frequentemente ou se as condições externas do tempo mudarem. A película da presente invenção é idealmente apropriada para esta aplicação. A razão vermelho/vermelho extremo pode ser controlada variando o gradiente de espessura ou mudando o ângulo da película para permitir que os comprimentos de onda desejados atinjam as plantas. Para compensar a variação das condições externas ou necessidades de variação de diferentes variedades de plantas, a película é preferivelmente posicionada dentro da estufa de tal maneira que ela possa ser usada ou armazenada, por exemplo, uma cortina de enrolar ao longo da linha do telhado que pode ser esticada ou esticada, ou por um pano de cortina puxado horizontalmente acima da altura de planta. Alternativamente, fechamentos individuais

da película podem ser construídos para plantas separadas ou grupos de plantas.

[193] A película da presente invenção também pode ser usada juntamente com espelhos convencionais para controlar a intensidade de qualquer porção desejada do espectro de luz solar que atinge as plantas. Geralmente, é desejável expor as plantas a um nível constante dos comprimentos de onda e intensidade de luz útil para crescimento de planta durante o dia inteiro. Entretanto, num dia ensolarado típico, o nível luz atinge o ponto máximo em torno de meio-dia, e este nível de luz pode ser excessivo para muitas plantas; frequentemente a temperatura de folha eleva-se, o que diminui a eficiência de planta. É preferível reduzir o nível de luz que atinge a planta durante o meio-dia para prover um nível mais uniforme durante todo o dia. Por exemplo, as rosas florescem muito eficientemente quando expostas a um nível de luz máximo de $600 \mu\text{mol/s-m}^2$, e frequentemente, atinge-se este nível às 11:00 horas da manhã durante os meses de inverno numa latitude de 45 graus. Reduzindo o nível de luz entre 11:00 e 1:00 melhora o rendimento de planta. O uso combinado de espelhos convencionais com nossas películas seletivas de comprimentos de onda pode ser empregado para mudar a intensidade de luz direcionada às plantas durante diferentes horas do dia. Por exemplo, o uso de um espelho visível pode ser descontínuo durante as horas de incidência solar máxima redirecionando seu ângulo de reflexão para rejeitar aquela porção de luz do sol. Também podem ser usadas outras combinações de defletores e cortinas com nossas películas seletivas de comprimentos de onda para controlar a intensidade de luz.

[194] Falsificação e adulteração de documentos e componentes, e o desvio ilegal de materiais controlados tais como explosivos, é um sério e onipresente problema. Por exemplo, equipes de manutenção de aeronaves comerciais encontrar regularmente peças suspeitas de falsificação, mas faltam meios confiáveis para distinguir entre peças de alta qualidade e peças falsificadas como satisfazendo especificações. Semelhantemente, informa-se que até dez por cento, de todos os cartuchos de impressoras laser que são vendidos como novos, são realmente cartuchos reformados que foram reembalados e reapresentados como novos. A identificação e rastreamento de itens a granel tal como fertilizante de nitrato de amônio usáveis em explosivos também é muito desejável, mas os meios de identificação usuais são proibitivamente caros.

[195] Existem vários meios para verificar a autenticidade de um item, a integridade de embalagem, ou descobrir a origem de peças, componentes, e matérias-primas. Alguns destes dispositivos são verificáveis no ambiente, alguns são verificáveis com luzes separadas, instrumentos, etc., e alguns combinam aspectos de ambos. Exemplos de dispositivos usados para a verificação de documentos e integridade de embalagens incluem pigmentos e tintas iridescentes, fibras especiais e marcas-d'água, revestimentos e tintas magnéticas, impressões finas, hologramas, e material laminado retrorrefletor de imagem CONFIRM® obtenível de 3M. Poucas opções são obteníveis para autenticação de documentos, a maioria devido a restrições de tamanho, custo e durabilidade. Os sistemas propostos incluem películas magnéticas e chips de circuito integrado.

[196] Usaram-se também micro-etiquetas para descobrir a origem de materiais controlados tais como explosivos. Estes materiais são, tipicamente, polímeros em multicamadas que são moídos e dispersos no produto. As camadas individuais na micro-etiqueta podem ser decodificadas usando um microscópio óptico para produzir informação pertinente à data e local de fabricação. Há muito tempo existe uma necessidade não satisfeita de produto de película de segurança que seja tanto verificável no ambiente como legível por máquina, que seja manufaturável, mas não facilmente duplicada, que seja flexível e possa ser usada numa variedade de tamanhos de peças variando desde próximas de microscópicas até folhas grandes, e que possam ser codificadas com informação específica legível por máquina.

[197] As películas e corpos ópticos da presente invenção podem ser projetados para prover uma película de segurança ou dispositivo útil tal como um forro, etiqueta, ou sobre-laminado que satisfaça todas estas necessidades. A característica de mudança de cor e elevada refletividade e saturação de cor em ângulos oblíquos são propriedades que podem ser exploradas para identificar de modo único impressões digitais espectrais que podem ser usados para identificar lotes específicos de película de segurança para codificar aplicações individuais. As películas de segurança e os corpos ópticos podem ser projetados para refletir em qualquer porção desejada do espectro, incluindo visível, infravermelho, ou ultravioleta. Quando se deseja somente identificação escondida, pode-se confeccionar uma película que aparece transparente na região visível do espectro, mas que tem bandas de transmissão e reflexão na região de

infravermelho para conferir uma impressão digital espectral escondida.

[198] A informação também pode ser codificada em películas de segurança e corpos ópticos da presente invenção por vários outros métodos, quer sozinhos ou combinados com os métodos descritos acima de variar a intensidade e posição de bandas de transmissão e reflexão. Por exemplo, camadas individuais podem ser sintonizadas para a porção infravermelha do espectro, e os sobre-tons (harmônicos) na região visível podem ser controlados para produzir espectros únicos.

[199] Corpos ópticos de películas de segurança espectralmente seletivas da presente invenção também podem incluir camadas relativamente espessas dentro da pilha óptica ou adjacente à pilha óptica, e estas camadas também podem ser usadas para conferir informação que pode ser decodificada por inspeção óptica de uma seção transversal da película. As películas também podem ser combinadas com impressão colorida, ou gráficos impressos num substrato abaixo da película para prover indícios que podem estar escondidos ou visíveis dependendo do ângulo de observação. Pode-se atingir contraste de cor reduzindo as camadas ópticas localmente. Dentro desta região afetada, uma nova cor que também muda de cor é evidente contra uma região não afetada. Para afetar uma diminuição localizada de camadas, o método preferido é gravar em relevo em temperaturas acima das temperaturas de transição vítrea de todos os polímeros na película e/ou com pressão apropriada. Diminuição localizada de camadas também pode ser atingida por bombardeamento com partículas de alta energia, ultra-som, termoformação, laser pulsante e estiramento. Tal

como com as outras películas seletivas de cores já descritas, a película de segurança pode incorporar um revestimento duro, uma superfície anti-refletora, ou um revestimento absorvedor para melhorar durabilidade e contraste. As películas de segurança também podem incorporar um adesivo sensível à pressão ou ativado por calor para funcionar como um rótulo ou cortado em matriz.

[200] Para a maioria das aplicações, as películas de segurança e outros corpos ópticos da presente invenção podem ser apropriadamente colados e laminados diretamente a um documento ou material de embalagem. As características espectrais destas películas são tipicamente muito estreitas para refletir a quantidade mínima de luz. Embora as características espectrais da película serão tipicamente limitadas para o infravermelho de modo a não ocluir o documento ou embalagem, o caráter e a cor da película também podem ser usados para melhorar a aparência do artigo.

[201] Para algumas aplicações, a película de segurança pode ser usada num material a granel moendo a película tornando-a um pó e dispersando o pó no material. Tintas, revestimentos e tintas de impressão podem ser formulados a partir da moagem de plaquetas utilizando as películas desta invenção. Em casos onde o material a granel pode ser um explosivo, pode ser desejável evitar usando material orientado se relaxação substancial ocorrer durante uma explosão. Opcionalmente, o pó pode ser revestido com um material ablativo tal como um acrilato para absorver energia durante um evento explosivo.

[202] As películas de segurança e corpos ópticos da presente invenção podem ser lidos por uma combinação de

verificação ambiente (por exemplo, a presença de uma película refletora colorida num artigo, combinado possivelmente com desempenho identificável em ângulos não-normais) e verificação instrumental. Uma máquina leitora simples pode ser construída usando um espectrofotômetro. Há vários espectrofotômetros de baixo custo a base de arranjos de detector de CCD obteníveis que satisfazem as necessidades desta invenção; preferivelmente, estes incluem uma cabeça-sensor conectada ao espectrofotômetro com um cabo de fibra óptica. Usa-se o espectrofotômetro para determinar o código espectral da película medindo luz incidente no artigo num ângulo ou ângulos predeterminados, que podem ser normais à película, em ângulos oblíquos, ou uma combinação de ambos.

[203] Além de explorar as propriedades ópticas das películas da presente invenção para aplicações de segurança, as propriedades mecânicas destas películas também podem ser utilizadas. Assim, por exemplo, as películas da presente invenção podem ser intencionalmente projetadas para terem baixa resistência à delaminação entre camadas, provendo assim capacidades antiadulteração.

[204] Como notado aqui em outros lugares, as propriedades de mudança de cor das películas da presente invenção podem ser usadas vantajosamente em numerosas aplicações decorativas. Assim, por exemplo, as películas da presente invenção podem ser usadas sozinhas ou em combinação com outros materiais, películas, substratos, revestimentos, ou tratamentos para confeccionar papel de embrulho, papel de presente, sacolas para presentes, fitas, laços, flores, e outros artigos decorativos. Nestas aplicações, a película podem ser usada como está, pode ser franzida, cortada,

gravada em relevo, convertida em lantejoulas, ou tratada diferentemente para produzir um efeito óptico desejado ou para dar o volume de película.

[205] A película de interferência óptica da presente invenção também pode incluir opcionalmente uma camada de revestimento sobre uma ou ambas as superfícies maiores da película. A camada de revestimento compreende uma mistura de um material polimérico elastomérico substancialmente transparente com um material polimérico não elastomérico substancialmente transparente tendo substancialmente o mesmo índice de refração que o do polímero elastomérico. Opcionalmente, o material polimérico elastomérico na camada de revestimento pode ser um dos elastômeros que confecciona a camada alternada da película de interferência óptica. Em exemplos preferidos, a camada de revestimento conserva características elastoméricas e de transparência provendo ao mesmo tempo a película com uma superfície protetora que não é bloqueadora. A camada de revestimento também permanece receptiva à laminação da película a outras superfícies bem como receptiva a tintas ou outras formar de impressão.

Películas microporosas

[206] Os copolímeros inventivos também podem ser usados para formar películas poliméricas microporosas, que têm uso em muitas aplicações tais como roupas, calçados, filtros, e separadores de baterias, tal como descrito em US 20080269366, aqui incorporado por referência para propósitos de prática de patente U.S.

[207] Em particular, tais películas podem ser úteis em filtros de membrana. Estes filtros são geralmente de películas poliméricas finas tendo um grande número de poros

microscópicos. Os filtros de membrana podem ser usados para filtrar matéria suspensa em líquidos ou gases ou para separação quantitativa. Exemplos de diferentes tipos de filtros de membrana incluem membranas de separação de gás, membranas de diálise/hemodiálise, membranas de osmose reversa, membranas de ultrafiltração, e membranas microporosas. Áreas nas quais podem ser aplicáveis estes tipos de membranas incluem aplicações analíticas, bebidas, substâncias químicas, eletrônica, aplicações ambientais e farmacêuticas.

[208] Além disso, películas poliméricas microporosas podem ser usadas como separadores de baterias por causa de sua facilidade de fabricação, inércia química e propriedades térmicas. A principal função de um separador é a de permitir que íons passem entre os eletrodos mas impedir os eletrodos de entrarem em contato. Daí, as películas devem ser fortes para impedir perfuração. Igualmente, em baterias de íons lítio as películas devem deixar de funcionar (parar condução iônica) em determinadas temperaturas para impedir fuga térmica da bateria. Idealmente, as resinas usadas para o separador devem ter elevada resistência por toda uma grande janela de temperatura para permitir separadores mais finos ou separadores mais porosos. Igualmente, para baterias de íons lítio, desejam-se temperaturas de parada menores, entretanto, a película deve manter integridade mecânica após a parada. Adicionalmente, é desejável que a película mantenha estabilidade dimensional em temperaturas elevadas.

[209] As películas microporosas da presente invenção podem ser usadas em qualquer um dos processos ou aplicações descritas em, mas não limitadas às seguintes patentes e

publicações de patentes, todas aqui incorporadas por referência para propósitos de prática de patente U.S.: WO 2005/001956A2; WO 2003/100654A2; patente U.S. nº 6.586.138; patente U.S. nº 6.524.742; US 2006/0188786; US 2006/0177643; patente U.S. nº 6.749.961; patente U.S. nº 6.372.379 e WO 2000/34384A1.

[210] A estrutura separada por mesofase provida pelos copolímeros inventivos proporciona vários melhoramentos em relação à técnica anterior para formar películas poliméricas microporosas. As morfologias ordenadas resultam em maior grau de controle sobre o tamanho de poro e estrutura de canal. A morfologia de fundido separado por fase também limita contração no fundido e, portanto, confere uma maior estabilidade dimensional de fundido que em materiais não separados por fase.

[211] Papel fotônico, sensores orgânicos, compósitos polimerizados, etc.

[212] Interações dos materiais inventivos com determinadas moléculas pequenas resultam em inchamento (intumescimento) de um ou ambos os domínios. Este inchamento produz mudanças visíveis de cores que podem ser úteis em aplicações tais como sensores químicos.

[213] Com moléculas tendo baixas pressões de vapor, o inchamento é reversível em resposta à evaporação. Esta característica pode ser usada para criar películas que agem como papel fotônico, permitindo um papel reutilizável ou meios de gravação, não requerendo nenhum pigmento para exibir cor tal como descrito para um sistema fotônico coloidal em "Advanced Materials", 2003, 15, 892-896.

[214] Em outros casos, o crescimento pode ser obtido com

um material que pode ser fixado após inchamento para preparar um material compósito estável. Agentes de inchamento podem incluir monômeros polimerizáveis para criar compósitos poliméricos (para um exemplo de sistemas compósitos coloidais, vide: "Advanced Materials", 2005, 17, 179-184) ou precursores metálicos para criar materiais híbridos orgânicos/inorgânicos.

[215] Em algumas incorporações da invenção, a natureza amorfa dos domínios moles torna-os geralmente mais suscetíveis ao inchamento que os domínios duros semicristalinos. Este inchamento seletivo provê um meio para modificação química seletiva dos domínios moles, que pode conferir propriedades diferenciadas.

Lasers de realimentação distribuída

[216] Os polímeros inventivos também podem ser usados como um componente num laser de realimentação distribuída. Um laser de realimentação distribuída é um tipo de laser diodo, laser de cascata de quantum ou laser de fibra óptica onde a região ativa do dispositivo é estruturada como uma grade de difração. A grade, conhecida como um refletor de Bragg distribuído, provê realimentação óptica para o laser durante espalhamento de Bragg distribuído da estrutura. Os polímeros inventivos podem servir como o refletor de Bragg distribuído. Os materiais inventivos também podem ser incorporados num laser de película fina sintonizável dinamicamente tal como descrito em WO2008054363, que aqui se incorpora por referência para os propósitos de prática de patente U.S.

[217] Os interpolímeros em blocos inventivos também podem ser usados para formar películas com propriedades de barreira melhoradas. Tais materiais podem ser usados para formar, por

exemplo, bexigas em calçados atléticos. Estes materiais têm vantagens particulares para películas de barreira, na qual a barreira é melhorada porque as camadas aumentam fisicamente o tempo para saturação de equilíbrio de penetradores. Algumas incorporações incluindo domínios semicristalinos ou camadas com ordem de faixa longa podem mostrar diminuições na permeabilidade de moléculas pequenas tais como oxigênio e água em relação a materiais poliméricos semelhantes. Tais propriedades podem tornar estes copolímeros inventivos valiosos em embalagens protetoras de alimentos e outros materiais sensíveis ao ar e umidade. Os interpolímeros em blocos inventivos também podem exibir aumento de resistência à fissura por flexão comparados com películas de multicamadas.

[218] A descrição anterior da presente invenção não tem a intenção de se limitar às películas e também pode estar presente em outros artigos ou objetos.

[219] Fibras que podem ser preparadas com os polímeros inventivos ou misturas incluem, mas não se limitam a fibras curtas, estopa, fibras de multicomponentes, fibras capa/núcleo, fibras torcidas, e monofilamentos. Processos apropriados de formação de fibras incluem técnicas spunbond, meltblown, divulgadas nas patentes U.S. n°s 4.430.563, 4.663.220, e 4.322.027, fibras fiadas em gel divulgadas na patente U.S. n° 4.413.110, panos tecidos e não-tecidos divulgados na patente U.S. n° 3.485.706, ou estruturas feitas com tais fibras, incluindo misturas com outras fibras, tais como poliéster, náilon ou algodão, artigos termoformados, formas extrudadas, incluindo extrusões e co-extrusões de perfis, artigos calandrados, e fibras ou fios estirados,

torcidos, ou encrespados. Os novos polímeros aqui descritos também são úteis em operações de revestimento de fios e cabos, bem como em extrusão de folha para operações de formação a vácuo, e formação de artigos moldados, incluindo o uso de moldagem por injeção, processo de moldagem por sopro, e processos de rotomoldagem. Composições compreendendo polímeros olefínicos também podem ser formadas em artigos fabricados tais como aqueles mencionados anteriormente usando técnicas convencionais de processamento de poliolefinas que são bem conhecidos daqueles especializados na técnica de processamento de poliolefinas. Fibras feitas com os copolímeros podem também exibir propriedades ópticas atraentes em panos e tecidos, tais como características refletoras e/ou de mudança de cor.

[220] Dispersões aquosas e não-aquosas também podem ser formadas usando os polímeros inventivos ou formulações compreendendo os mesmos. Espumas não curadas compreendendo os polímeros inventivos também podem ser formadas tal como divulgado no pedido PCT n° PCT/US2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004, e publicado como WO 2005/021622. Os polímeros também podem ser reticulados por quaisquer meios, tais como o uso de peróxido, feixe eletrônico, silano, azida, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros também podem ser modificados quimicamente, tal como por enxertio (por exemplo, por uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de enxertio), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra modificação química.

[221] Em qualquer formulação compreendendo os polímeros inventivos é possível incluir aditivos e adjuvantes. Os aditivos apropriados incluem cargas, tais como partículas

orgânicas ou inorgânicas, incluindo argilas, talco, dióxido de titânio, zeólitos, metais em pó, fibras orgânicas e inorgânicas, incluindo fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, malha ou fio de aço, e cintagem de náilon ou poliéster, nanopartículas, e assim por diante; agentes de pegajosidade, extensores de óleos, incluindo óleos parafínicos e naftênicos; e outros polímeros naturais e sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com incorporações da invenção.

[222] Os polímeros apropriados para misturar com os polímeros de acordo com incorporações da invenção incluem polímeros termoplásticos e não termoplásticos incluindo polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplares para misturar incluem polipropileno (compreendendo polipropileno modificado para impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, e copolímeros de etileno/propileno aleatórios), vários tipos de polietileno, incluindo LDPE via radicais livres de alta pressão, LLDPE Ziegler-Natta, PE metalocênico, incluindo PE de múltiplos reatores (misturas "no reator" de PE Ziegler-Natta e PE metalocênico, tais como produtos divulgados nas patentes U.S. n°s 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575, e 6.448.341), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, copolímeros em blocos de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), copolímeros em blocos de estireno/butadieno e derivados hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS), homopolímero de poliisobutileno (PIB), copolímero de PIB/isopreno, EPDM e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como plastômeros e

elastômeros olefínicos, copolímeros a base de propileno e etileno (por exemplo, polímeros obteníveis com a denominação comercial VERSIFY™ obteníveis de The Dow Chemical Company e VISTAMAXX™ obteníveis de ExxonMobil Chemical Company) também podem ser úteis como componentes em misturas compreendendo os polímeros inventivos.

[223] Usos finais adicionais incluem películas e fibras elásticas; mercadorias de toque macio, tais como cabos de escova de dente e cabos de ferramentas; gaxetas e perfis; adesivos (incluindo adesivos hot melt e adesivos sensíveis à pressão); calçados (incluindo solas e forros de sapatos); peças internas e perfis de automóveis; artigos de espuma (tanto de células abertas como de células fechadas); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos tais como polietileno de alta densidade, polipropileno isotático, ou outros polímeros olefínicos; panos revestidos; mangueiras; tubulação; tiras de vedação; revestimentos de tampas; pisos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de fluidez, para lubrificantes.

[224] Em algumas incorporações, as composições termoplásticas compreendendo um polímero de matriz termoplástica, especialmente polipropileno isotático, e um copolímero elastomérico em multiblocos de etileno e um comonômero copolimerizável de acordo com incorporações da invenção, são capazes de formar de modo único partículas do tipo núcleo/película tendo blocos cristalinos e semicristalinos duros na forma de um núcleo envolvido por blocos moles ou elastoméricos formando uma "película" em torno dos domínios ocluídos de polímero duro. Estas

partículas são formadas e dispersadas dentro do polímero-matriz pelas forças incorridas durante composição ou misturação sob fusão. Acredita-se que esta morfologia muito desejável resulta devido às propriedades físicas únicas dos copolímeros em multiblocos que permitem regiões poliméricas compatíveis tais como a matriz e regiões de conteúdo de comonômero maior do copolímero em multiblocos para automontagem na fusão devido às forças termodinâmicas. Acredita-se que forças de cisalhamento durante a composição produzem regiões separadas de polímero-matriz circundado por elastômero. Durante a solidificação, estas regiões tornam-se partículas elastoméricas ocluídas encerradas na matriz polimérica.

[225] Misturas particularmente desejáveis são misturas de poliolefinas termoplásticas (TPO), misturas de elastômeros termoplásticos (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV) e misturas de polímeros estirênicos. Misturas de TPE e TPV podem ser preparadas combinando os polímeros em multiblocos inventivos, incluindo derivados funcionalizados ou insaturados dos mesmos com uma borracha opcional, incluindo copolímeros em blocos convencionais, especialmente copolímero em blocos de SBS, e opcionalmente um agente reticulador ou de vulcanização. Misturas de TPO são geralmente preparadas misturando os copolímeros em multiblocos inventivos com uma poliolefina, e opcionalmente um agente reticulador ou de vulcanização. As misturas anteriores podem ser usadas para formar um objeto moldado, e opcionalmente reticular o artigo moldado resultante. Um processo semelhante que usa componentes diferentes foi anteriormente divulgado na patente U.S. nº 6.797.779.

[226] Copolímeros em blocos convencionais apropriados para esta aplicação possuem desejavelmente uma viscosidade Mooney (ML_{1+4} @ 100°C) na faixa de 10 a 135, mais preferivelmente na faixa de 25 a 100, e muito preferivelmente na faixa de 30 a 80. Poliolefinas apropriadas incluem especialmente polietileno linear ou de baixa densidade, polipropileno (incluindo versões atáticas, isotáticas, sindiotáticas e modificadas para impacto do mesmo) e poli(4-metil-1-penteno). Polímeros estirênicos apropriados incluem poliestireno, poliestireno modificado com borracha (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila (SAN), SAN modificado com borracha (ABS ou AES) e copolímeros de estireno/anidrido maleico.

[227] As misturas podem ser preparadas misturando ou amassando os respectivos componentes numa temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto fusão de um ou de ambos os componentes. Para a maioria dos copolímeros em multiblocos, esta temperatura pode estar acima de 130°C , muito geralmente acima de 145°C , e muito preferivelmente acima de 150°C . Pode-se empregar equipamento típico para misturar ou amassar polímero, capaz de atingir as temperaturas desejadas, e capaz de plastificar sob fusão a mistura. Este tipo de equipamento inclui moinhos, amassadores, extrusoras (de uma ou duas roscas), misturadores Banbury, calandras, e similares. A sequência e método de mistura podem depender da composição final desejada. Pode-se empregar também uma combinação de misturadores de batelada Banbury e misturadores contínuos, tal como, um misturador Banbury, seguido por um misturador laminador seguido por uma extrusora. Tipicamente, uma mistura de TPE ou TPV terá um

carregamento maior de polímero reticulável (tipicamente o copolímero em bloco convencional contendo insaturação) comparada com composições de TPO. Geralmente, para composições de TPE e de TPV, a razão ponderal de copolímero em bloco convencional para copolímero em multiblocos pode ser de cerca de 90:10 a 10:90, mais preferivelmente de 80:20 a 20:80, e muito preferivelmente de 75:25 a 25:75. Para aplicações de TPO, a razão ponderal de copolímero em multiblocos para poliolefina pode ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a 10:90. Para aplicações de polímero estirênico modificado, a razão ponderal de copolímero em multiblocos para poliolefina pode ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a 10:90. As razões podem ser alteradas mudando as razões de viscosidade dos vários componentes. Há consideráveis técnicas ilustrativas na literatura para mudar a continuidade de fase mudando as razões de viscosidade dos constituintes de uma mistura que podem ser consultadas, se necessário, por um especialista na técnica.

[228] Determinadas composições dos copolímeros em blocos inventivos agem também como plastificantes. De modo geral, um plastificante é um composto orgânico incorporado num polímero de alto peso molecular, tal como, por exemplo, um termoplástico, para facilitar processamento, aumentar sua trabalhabilidade, flexibilidade, e ou capacidade de distensão do polímero. O polipropileno, por exemplo, é um termoplástico de engenharia que geralmente é rígido e até mesmo quebradiço abaixo da temperatura ambiente especialmente para polipropileno muito estereorregular.

[229] Algumas incorporações da invenção provêm misturas

miscíveis com polipropileno. Misturando tais plastificantes interpoliméricos com polipropileno (polipropileno isotático, polipropileno sindiotático e polipropileno atático), temperatura de transição vítrea, módulo de armazenamento e viscosidade do polipropileno misturado diminuem. Diminuindo a temperatura de transição vítrea, módulo de armazenamento e viscosidade, a trabalhabilidade, flexibilidade, e capacidade de distensão do polipropileno melhoram. Como tal, é evidente a aplicação comercial ampliada para estas novas misturas de polipropileno em películas, fibras e produtos moldados. Além disso, a flexibilidade de um produto projetado utilizando estas novas misturas pode ser ainda estendida aproveitando a incorporação melhorada de comonômero e controle de taticidade possível com metaloceno e outros catalisadores homogêneos, ambos os quais podem reduzir a cristalinidade de polipropileno isotático antes de misturar com o interpolímero em blocos inventivo.

[230] Estes termoplásticos de polipropileno plastificados podem ser usados em aplicações conhecidas para composições de polipropileno. Estes usos incluem, mas não se limitam a, adesivos hot melt, adesivos sensíveis à pressão, (como um componente adesivo, particularmente quando o polipropileno tem baixos níveis de cristalinidade, por exemplo, polipropileno amorfo), películas (quer revestimentos por extrusão, por vazamento ou por sopro) que exibirão vedação térmica melhorada, folhas (tal como por extrusão em folhas de uma ou de multicamadas onde pelo menos uma camada é uma composição termoplástica de polipropileno plastificado da invenção); fibras meltblown ou spunbond; e misturas de elastômeros termoplásticos ("TPE") onde o polipropileno

tradicionalmente demonstrou ser eficaz. Em vista destes muitos usos, com propriedades melhoradas em baixa temperatura e trabalhabilidade melhorada, os termoplásticos de polipropileno plastificado oferecem uma substituição apropriada em aplicações selecionadas para poli(cloreto de vinila) (PVC) plastificado.

[231] As composições de misturas podem conter óleos de processamento, plastificantes, e auxiliares de processamento. Óleos de processamento de borracha e óleos de processamento parafínicos, naftênicos ou aromáticos são todos apropriados para uso. Geralmente, emprega-se de cerca de 0 a cerca de 150 partes, mais preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 100 partes, e muito preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 50 partes de óleo por 100 partes de polímero total. Quantidades maiores de óleo podem tender a melhorar o processamento do produto resultante à custa de algumas propriedades físicas. Os auxiliares de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácidos graxos, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, poliálcoois, incluindo glicóis, poliálcoois éteres, incluindo glicóis éteres, poliésteres, incluindo poliglicóis ésteres, e sais metálicos especialmente de Grupo 1 ou 2 ou de zinco, derivados salinos dos mesmos.

[232] Sabe-se que borrachas não-hidrogenadas tais como aquelas compreendendo formas polimerizadas de butadieno ou isopreno, incluindo copolímeros em blocos (doravante borrachas de dienos), têm menor resistência à radiação UV, ao ozônio, e à oxidação, comparadas com as borrachas muito ou principalmente saturadas. Em aplicações tais como em pneus produzidos com composições contendo concentrações maiores de borrachas a base de dienos, é conhecido incorporar-se negro

de fumo para melhorar a estabilidade da borracha, juntamente com aditivos antiozônio e antioxidantes. Os copolímeros em multiblocos de acordo com a presente invenção possuindo níveis extremamente baixos de insaturação, encontram aplicação particular como uma camada superficial protetora (revestida, co-extrudada ou laminada) ou película resistente às intempéries aderidas aos artigos formados com composições poliméricas modificadas por elastômeros convencionais.

[233] Para aplicações convencionais de TPO, TPV e TPE, o negro de fumo é o aditivo escolhido para absorção de UV e propriedades estabilizantes. Exemplos representativos de negros de fumo incluem ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Estes negros de fumo têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e volumes médios de poros variando de 10 a 150 cm³/100 g. Geralmente, se empregam negros de fumo com tamanhos de partículas menores, até o ponto em que as considerações de custo permitirem. Para muitas de tais aplicações os presentes copolímeros em multiblocos e misturas dos mesmos requerem pouco ou nenhum negro de fumo, permitindo assim liberdade considerável de design para incluir pigmentos alternativos ou não incluir quaisquer pigmentos em todos. São possíveis pneus multicoloridos ou pneus combinando com a cor do veículo.

[234] Composições, incluindo misturas termoplásticas de acordo com incorporações da invenção também podem conter antiozonizantes ou antioxidantes que são conhecidos de químico de borracha com treino habitual. Os antiozonizantes podem ser protetores físicos tais como materiais de ceras que

ficam na superfície e protegem a peça de oxigênio ou ozônio ou eles podem ser protetores químicos que reagem com oxigênio ou ozônio. Os protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetil-benzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e di-ciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e misturas dos mesmos. Algumas denominações comerciais representativas de tais produtos são: antioxidante WINGSTAY™ S, antioxidante POLYSTAY™ 100, antioxidante POLYSTAY™ 100 AZ, antioxidante POLYSTAY™ 200, antioxidante WINGSTAY™ L, antioxidante WINGSTAY™ LHLS, antioxidante WINGSTAY™ K, antioxidante WINGSTAY™ 29, antioxidante WINGSTAY™ SN-1, e antioxidantes IRGANOX™. Em algumas aplicações, os antioxidantes e antiozonizantes usados serão, preferivelmente, não-migratórios e não descolorantes.

[235] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, também podem ser usados estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) ou absorvedores de UV. Exemplos apropriados incluem TINUVIN™ 123, TINUVIN™ 144, TINUVIN™ 622, TINUVIN™ 765, TINUVIN™ 770, e TINUVIN™ 780, obteníveis de Ciba Specialty Chemicals, e CHEMISORB™ T944, obtenível de Cytex Plastics, Huston, Texas, EUA. Pode-se incluir adicionalmente um ácido de Lewis com um composto HALS a fim de atingir qualidade superficial superior, tal como divulgado na patente U.S. n° 6.051.681.

[236] Para algumas composições, podem-se empregar processos de mistura adicionais para pré-dispersar os antioxidantes, antiozonizantes, negro de fumo, absorvedores

de UV, e/ou estabilizantes de luz para formar uma mistura-padrão, e subsequentemente formar misturas poliméricas com a mesma.

[237] Os agentes reticuladores apropriados (também referidos como agentes de cura ou de vulcanização) para usar aqui incluem compostos a base de enxofre, a base de peróxidos ou compostos a base de fenólicos. Encontram-se na técnica exemplos dos materiais anteriores, incluindo nas patentes U.S. n°s 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 e 5.248.729.

[238] Quando se empregam agentes de cura a base de enxofre, também podem ser usados aceleradores e ativadores de cura. Usam-se aceleradores para controlar o tempo e/ou a temperatura requeridos para vulcanização dinâmica e melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Numa incorporação, usa-se um único acelerador ou acelerador primário. Os aceleradores primários podem ser usados em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a 1,5 phr, com base no peso total da composição. Noutra incorporação, podem ser usadas combinações de um acelerador primário e de um acelerador secundário com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tal como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, a fim de ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Geralmente, combinações de aceleradores produzem artigos tendo propriedades que são um pouco melhores que aquelas produzidas usando um único acelerador. Além disso, podem ser usados aceleradores de ação retardada que não sejam afetados por temperaturas normais de processamento produzindo

ainda uma cura satisfatória em temperaturas habituais de vulcanização. Também podem ser usados retardadores de vulcanização. Os tipos apropriados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são: aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se for usado um segundo acelerador, o acelerador secundário é, preferivelmente, uma guanidina, ditiocarbamato ou composto tiuram. Também podem ser usados determinados auxiliares de processamento e ativadores de cura tais como ácido esteárico e ZnO. Quando se usam agentes de cura a base de peróxidos, podem ser usados co-ativadores ou co-agentes em combinação com os mesmos. Os co-agentes apropriados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialila (TAC), isocianurato de trialila (TAIC), entre outros. O uso de reticuladores de peróxido e co-agentes opcionais para vulcanização dinâmica parcial ou completa são conhecidos na técnica e estão divulgados, por exemplo, na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomer" ("Vulcanização de elastômero por peróxido"), volume 74, nº 3, julho-agosto de 2001.

[239] Quando a composição contendo copolímero em multiblocos estiver pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação pode ser medido dissolvendo a composição num solvente por duração especificada, e calculando a porcentagem de gel ou de componente não extraível. Normalmente, a porcentagem de gel aumenta com o aumento dos níveis de reticulação. Para artigos curados de acordo com

incorporações da invenção, o conteúdo porcentual de gel está, desejavelmente, na faixa de 5 a 100 por cento.

[240] Acredita-se que os copolímeros em multiblocos de acordo com incorporações da invenção assim como as misturas dos mesmos possuem processabilidade melhorada comparadas com as composições de técnica anterior, devido à viscosidade de matéria fundida menor. Assim, a composição ou mistura demonstra uma aparência superficial melhorada, especialmente quando formada num artigo moldado ou extrudado. Simultaneamente, as composições presentes e misturas das mesmas possuem propriedades de resistência à fusão excepcionalmente melhoradas, permitindo, assim, que os presentes copolímeros em multiblocos e misturas dos mesmos, especialmente misturas de TPO, sejam utilmente empregados em aplicações de espuma e termoformação onde a resistência à fusão é presentemente inadequada.

[241] As composições termoplásticas de acordo com incorporações da invenção podem conter também cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (incluindo náilon, raion, algodão, poliéster, e poliaramida), partículas, flocos ou fibras metálicas, silicatos expansíveis em camadas, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminossilicatos ou aluminofosfatos, coques de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, volastonita, grafite, zeólitos, e cerâmicas, tais como carбето de silício, nitreto de silício ou titânia. Agentes de acoplamento a base de silano e outros agentes acoplamento também podem ser empregados para melhor ligação de carga.

[242] As composições termoplásticas de acordo com incorporações da invenção, incluindo as misturas anteriores, podem ser processadas por técnicas convencionais de moldagem tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, moldagem de lama mole, sobremoldagem, moldagem por inserto, moldagem por sopro, e outras técnicas. Películas, incluindo películas de multicamadas podem ser produzidas por processos de vazamento ou de estiramento, incluindo processos de película expandida.

[243] Além dos acima, os interpolímeros em blocos de etileno/ α -olefina também podem ser usados da maneira descrita nos pedidos de patente provisórios U.S. seguintes, as divulgações dos quais e suas continuações, pedidos divisionais e pedidos em continuação parcial aqui se incorporam por referência em sua totalidade: (1) "Impact-Modification of Thermoplastics with Ethylene/ α -Olefins" ("Modificação para impacto de termoplásticos com etileno/ α -olefinas") n° de série U.S. 60/717.928, depositado em 16 de setembro de 2005; (2) "Three Dimensional Random Looped Structures Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins and Uses Thereof" ("Estruturas em espirais aleatórias tridimensionais de interpolímeros de etileno/ α -olefinas e usos das mesmas") n° de série U.S. 60/718.130, depositado em 16 de setembro de 2005; (3) "Polymer Blends from Interpolymer of Ethylene/ α -Olefin" ("Misturas poliméricas de interpolímero de etileno/ α -olefina") n° de série U.S. 60/717.825, depositado em 16 de setembro de 2005; (4) "Viscosity Index Improver for Lubricant Compositions" ("Melhorador de índice de viscosidade para composições lubrificantes"), n° de série U.S. 60/718.129, depositado em

16 de setembro de 2005; (5) "Fibers Made from Copolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Fibras produzidas com copolímeros de etileno/ α -olefinas"), nº de série U.S. 60/718.197, depositado em 16 de setembro de 2005; (6) Fibers Made from Copolymers of Propylene/ α -Olefins" ("Fibras produzidas com copolímeros de propileno/ α -olefinas"), nº de série U.S. 60/717.863, depositado em 16 de setembro de 2005; (7) "Adhesive and Marking Compositions Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Composições adesivas e de timbragem produzidas com interpolímeros de etileno/ α -olefinas"), nº de série U.S. 60/718.000, depositado em 16 de setembro de 2005; (8) "Compositions of Ethylene/ α -Olefin Multi-block Interpolymers Suitable For Films" ("Composições de interpolímeros em multiblocos de etileno/ α -olefina apropriadas para películas"), nº de série U.S. 60/718.198, depositado em 16 de setembro de 2005; (9) "Rheology Modification of Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins and Articles Made Therefrom" (Modificação reológica de interpolímeros de etileno/ α -olefinas e artigos produzidos com os mesmos") nº de série U.S. 60/718.036, depositado em 16 de setembro de 2005; (10) "Soft Foams Made From Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Espumas macias produzidas com interpolímeros de etileno/ α -olefinas") nº de série U.S. 60/717.893, depositado em 16 de setembro de 2005; (11) "Low Molecular Weight Ethylene/ α -Olefin Interpolymer as Base Lubricant Oil" ("Interpolímero de etileno/ α -olefina de baixo peso molecular como óleo lubrificante base") nº de série U.S. 60/717.875, depositado em 16 de setembro de 2005; (12) "Foams Made From Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Espumas produzidas com interpolímeros de etileno/ α -olefinas") nº de

série U.S. 60/717.860, depositado em 16 de setembro de 2005; (13) "Compositions of Ethylene/ α -Olefin Multi-block Interpolymer For Blown Films with High Hot Tack" ("Composições de interpolímero em multiblocos de etileno/ α -olefina para películas expandidas com elevada pegajosidade a quente"), n° de série U.S. 60/717.982, depositado em 16 de setembro de 2005; (14) "Cap Liners, Closures and Gaskets From Multi-Block Polymers" ("Gaxetas, fechamentos e revestimentos de tampas de polímeros em multiblocos") n° de série U.S. 60/717.824, depositado em 16 de setembro de 2005; (15) "Polymer Blends From Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Misturas poliméricas de interpolímeros de etileno/ α -olefinas") n° de série U.S. 60/718.245, depositado em 16 de setembro de 2005; (16) "Anti-blocking Compositions Comprising Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Composições antiaderentes compreendendo interpolímeros de etileno/ α -olefinas") n° de série U.S. 60/717.588, depositado em 16 de setembro de 2005; (17) "Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins Blends and Profiles and Gaskets Made Therefrom" ("Misturas de interpolímeros de etileno/ α -olefinas e perfis e gaxetas confeccionados com as mesmas") n° de série U.S. 60/718.165, depositado em 16 de setembro de 2005; (18) "Filled Polymer Compositions Made from Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins and Uses Thereof" ("Composições poliméricas com carga produzidas a partir de interpolímeros de etileno/ α -olefinas e usos das mesmas") n° de série U.S. 60/717.587, depositado em 16 de setembro de 2005; (19) "Compositions of Ethylene/ α -Olefin Multi-block Interpolymer For Elastic Films and Laminates" ("Composições de interpolímero de etileno/ α -olefina em multiblocos e Laminados e películas elásticas") n°

de série U.S. 60/718.081, depositado em 16 de setembro de 2005; (20) "Thermoplastic Vulcanizate Comprising Interpolymers of Ethylene/ α -Olefins" ("Vulcanizado termoplástico compreendendo interpolímeros de etileno/ α -olefinas") n° de série U.S. 60/718.186, depositado em 16 de setembro de 2005; (21) "Multi-layer, Elastic Articles" ("Artigos elásticos de multicamadas") n° de série U.S. 60/754.087, depositado em 27 de dezembro de 2005; e (22) "Functionalized Olefin Interpolymers, Compositions and Articles Prepared Therefrom" ("Interpolímeros olefínicos funcionalizados, composições e artigos confeccionados com os mesmos") n° de série U.S. 60/718.184, depositado em 16 de setembro de 2005.

Exemplos

[244] Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar a síntese dos polímeros inventivos. Podem ser feitas determinadas comparações com alguns polímeros existentes. Apresentam-se os exemplos para exemplificar incorporações da invenção mas não para limitá-la às incorporações específicas apresentadas. Salvo se indicado ao contrário, todas as partes e porcentagens estão em peso. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando forem dadas faixas numéricas, deve-se entender que incorporações fora das faixas declaradas podem ainda cair dentro dos limites de abrangência da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não devem ser construídos como características necessárias da invenção.

Métodos de teste

[245] Nos exemplos que se seguem, empregam-se as seguintes técnicas analíticas.

Método GPC para amostras 1-4 e A-C

[246] Usa-se um robô de manuseio automático de líquido equipado com um conjunto de agulhas aquecidas a 160°C para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero seco para dar uma concentração final de 30 mg/mL. Coloca-se uma pequena haste de agitação de vidro em cada tubo e aquecem-se as amostras a 160°C por 2 horas num sacudidor orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída a 1 mg/mL usando o robô de manuseio automático de líquido e o conjunto de agulhas aquecidas a 160°C.

[247] Usa-se um sistema de GPC Symyx Rapid para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Usa-se um conjunto de bombas Gilson 350, numa taxa de fluxo de 2,0 mL/min, para bombear purga de hélio em 1,2-diclorobenzeno estabilizado com 300 ppm de Ionol como a fase móvel através de três colunas de 300 mm x 7,5 mm de gel PI de 10 micrometros (μm) misto B, colocadas em série e aquecidas a 160°C. Usa-se um detector de Polymer Labs ELS 1000 com o evaporador ajustado a 250°C, o nebulizador ajustado a 165°C, e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada a 1,8 SLM numa pressão de 400-600 kPa (60-80 psi) de N_2 . Aquecem-se as amostras poliméricas a 160°C e injeta-se cada amostra numa alça de 250 μL usando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. A análise serial das amostras poliméricas usa duas alças ligadas e se usam injeções sobrepostas. Os dados de amostras são coletados e analisados usando o software Symyx EpochTM. Os picos são integrados manualmente e a informação de peso molecular relatada incorreta contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF padrão

[248] Determinam-se as distribuições de ramificação por fracionamento analítico de cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade CRYSTAF 200 obtenível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Usa-se um detector infravermelho para medir as concentrações de solução polimérica. Mede-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristaliza enquanto a temperatura diminui. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[249] A área e a temperatura de pico CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (versão 2001.b, PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de descobrimento de pico CRYSTAF identifica a temperatura de pico como um máximo na curva dW/dT e a área entre as inflexões positivas mais largas em qualquer um dos lados do pico identificado na curva derivada. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com uma temperatura limite de 70°C e com parâmetros de suavização de curvas acima do limite de temperatura de 0,1 e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

Método-padrão de DSC (excluindo amostras 1-4 e A-C)

[250] Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RSC e um coletor de amostras automático. Usa-se 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 depois resfriada em ar na temperatura ambiente (25°C). Depois se corta 3-10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro, pesado exatamente, colocado numa panela de alumínio leve (ca 50 mg), e depois fechado cravado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. Aquece-se rapidamente a amostra a 180°C e mantém-se isotermicamente por 3 minutos a fim de remover qualquer histórico térmico anterior. Depois, a amostra é resfriada a -40°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra é então aquecida a 150°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Registram-se as curvas de resfriamento e de segundo aquecimento.

[251] Mede-se o pico de fusão de DSC como o máximo em taxa de fluxo térmico (W/g) com respeito à linha-base linear desenhada entre -30°C e o término de fusão. Mede-se o calor de fusão como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o término de fusão usando uma linha-base linear.

[252] A calibração do DSC é feita tal como se segue. Primeiro, obtém-se uma linha-base operando o DSC de -90°C a 290°C sem qualquer amostra na panela de alumínio do DSC. Depois, analisam-se 7 miligramas de amostra nova de índio aquecendo a amostra a 180°C, resfriando a amostra a 140°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min seguido por manter isotermicamente a amostra a 140°C por 1 minuto, seguido por aquecimento da amostra de 140°C a 180°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o início de fusão da amostra de índio são determinados e checados para estarem dentro dos limites de 0,5°C de 156,6°C para o início de fusão e dentro dos limites de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de

fusão. Depois se analisa água desionizada resfriando uma pequena gota de amostra nova na panela de DSC de 25°C a -30°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min. Mantém-se isotermicamente a amostra a -30°C por 2 minutos e aquece-se a 30°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Determina-se e checa-se o início de fusão para estar dentro dos limites de 0,5°C de 0°C.

Método GPC (excluindo amostras 1-4 e A-C)

[253] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste do instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-210 ou do instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-220. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 140°C. Usam-se três colunas de 10 microns Mixed-B de Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. Preparam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras agitando levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto.

[254] A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas "coquetéis" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000, e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a

80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são usadas em primeiro lugar e em ordem decrescente a partir do componente de peso molecular mais elevado para minimizar degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{polietireno}})$.

[255] Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando o software Viscotek de TriSEC versão 3.0.

Deformação por compressão

[256] Mede-se a deformação por compressão de acordo com ASTM D 395. Prepara-se a amostra empilhando discos redondos de 25,4 mm de diâmetro com espessuras de 3,2 mm, 2,0 mm, e 0,25 mm até se atingir uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados a partir de placas moldadas por compressão de 12,7 cm x 12,7 cm moldadas com uma prensa térmica nas seguintes condições: pressão zero por 3 min a 190°C, seguido por 86 MPa por 2 min a 190°C, seguido por resfriamento interno da prensa com água fria corrente a 86 MPa.

Densidade

[257] Preparam-se amostras para medida de densidade de acordo com ASTM D 1928. As medidas são feitas dentro do intervalo de 1 hora de prensagem de amostra usando ASTM D 792, Método B.

Módulo de flexão/elasticidade/Módulo de armazenamento

[258] As amostras são moldadas por compressão usando ASTM D 1928. O módulo de flexão e o módulo de elasticidade a 2 por

cento 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

[259] Películas de 0,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando um prensa térmica (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de poli(tetrafluoroetileno), aquecidas a 190°C e 380 kPa (55 psi) por 3 minutos, seguido por 1,3 MPa por 3 minutos, e depois 2,6 MPa por 3 minutos. A seguir, as películas são resfriadas na prensa, com água fria corrente a 1,3 MPa por 1 minuto. Usam-se as películas moldadas por compressão para medidas ópticas, comportamento relativo à tração, recuperação, e relaxação do esforço.

[260] A claridade é medida usando um medidor de intensidade de névoa seca BYK Gardner especificado em ASTM D 1746.

[261] O brilho a 45° é medido usando um medidor de brilho BYK Gardner micro brilho de 45° especificado em ASTM D-2457.

[262] A opacidade interna é medida usando um medidor de intensidade de névoa seca BYK Gardner baseado em ASTM D 1003, procedimento A. Aplica-se óleo mineral na superfície da película para remover riscos superficiais.

Propriedades mecânicas - Tração, histerese, e ruptura

[263] O comportamento de tensão-deformação em tensão uniaxial é medido usando amostras de micro-tração de ASTM D 1708. As amostras são esticadas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. O módulo de resistência à tração e alongação na ruptura são informados a partir de uma média de 5 amostras.

[264] A histerese de 100% e de 300% é determinada de

carregamento cíclico para solicitações de 100% e 300% usando amostras micro-tração de ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a 267% min⁻¹ por 3 ciclos a 21°C. Experimentos cíclicos a 300% e 80°C são executados usando uma câmara ambiental. No experimento de 80°C, permite-se que a amostra entre em equilíbrio térmico por 45 minutos na temperatura de teste antes de executar o teste. No experimento cíclico de 300% a 21°C, registra-se a tensão de retração em solicitação de 150% do primeiro ciclo descarregado usando a solicitação na qual a carga retornou à linha de base. A porcentagem de recuperação é definida como:

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

onde ϵ_f é a solicitação considerada para carregamento cíclico e ϵ_s onde a carga retorna à linha-base durante o primeiro ciclo descarregado.

[265] Mede-se a relaxação de esforço a 50% de solicitação e 37°C por 12 horas usando um instrumento Instron™ equipado com uma câmara ambiental. A geometria de bitola foi 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C por 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi esticada em 50% de solicitação a 333% min⁻¹. Registrou-se a tensão como uma função de tempo por 12 horas. A porcentagem de relaxação do esforço após 12 horas foi calculada usando a fórmula:

$$\% \text{ de relaxação do esforço} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde L_0 é a carga em 50% de solicitação no instante 0 e L_{12} é a carga em solicitação de 50% após 12 horas.

[266] Os experimentos de ruptura por tração em entalhe

foram executados em amostras tendo uma densidade de $0,88 \text{ g/cm}^3$ ou menor usando um instrumento InstronTM. A geometria consiste de uma seção de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm com um corte de calibre de 2 mm na amostra na metade do comprimento do corpo de prova. Estica-se a amostra a 508 mm min^{-1} a 21°C até ela romper. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-elongação até deformação em carga máxima. São relatados uma média de pelo menos 3 corpos de prova.

TMA

[267] A análise termomecânica (temperatura de penetração) é executada em discos moldados por compressão de 30 mm de diâmetro x 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa por 5 minutos e depois temperados em ar. O instrumento usado é de marca TMA 7 obtenível de Perkin-Elmer. No teste, aplica-se uma sonda com ponta de raio 1,5 mm (P/N N519-0416) na superfície do disco-amostra com força de 1 N. A partir de 25°C , eleva-se a temperatura em 5°C/min . A distância de penetração de sonda é medida como uma função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1 mm na amostra.

DMA

[268] A análise dinâmico-mecânica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados presa térmica a 180°C e pressão de 10 MPa por 5 minutos e depois resfriados na prensa a 90°C/min . O teste é executado usando um reômetro de deformação controlada ARES (TA Instruments) equipado com acessório fixo de cantiléver duplo para teste de torção.

[269] Uma placa de 1,5 mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12 mm. A amostra é fixada em ambas as

extremidade entre os acessórios fixos separados por 10 mm (ΔL de separação de grampos) e submetida a etapas de temperaturas sucessivas de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura mede-se o módulo de torção G' 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 a medida permaneça no regime linear.

[270] Mantém-se uma força estática inicial de 10 g (modo de autotensão) para impedir afrouxamento quando ocorrer a expansão térmica. Como uma consequência o ΔL de separação de grampos aumenta com a temperatura, particularmente acima do ponto de fusão ou do ponto de amolecimento da amostra de polímero. O teste para na temperatura máxima ou quando a abertura entre os acessórios fixos atinge 65 mm.

Resistência à aglomeração de pelotas

[271] Pode-se medir a resistência à aglomeração de pelotas como se segue: carregam-se pelotas (150 g) num cilindro oco de diâmetro 5 cm (2") que é confeccionado com duas metades unidas por uma abraçadeira de mangueira. Aplica-se uma carga de 1,25 kg (2,75 lb) às pelotas no cilindro a 45°C por 3 dias. Após 3 dias, as pelotas consolidam frouxamente num plugue de forma cilíndrica. Remove-se o plugue da forma e mede-se a força de aglomeração de pelotas carregando o cilindro de pelotas aglomeradas em compressão usando um instrumento INSTRON™ para medir a força compressiva necessária para quebrar o cilindro em pelotas.

Índice de fusão

[272] Mede-se o índice de fusão, ou I_2 , de acordo com ASTM D 1238, condição $190^{\circ}\text{C}/2,16$ kg. Mede-se também o índice

de fusão, ou I_{10} , de acordo com ASTM D 1238, condição 190°C/10 kg.

ATREF

[273] A análise por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF) é executada de acordo com o método descrito na patente U.S. nº 4.798.081 e em Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D. C.; Peat, I.R., "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), que aqui se incorporam por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (carga de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Gera-se então uma curva de cromatograma ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C numa taxa de 1,5°C/min.

Análise por NMR de ^{13}C

[274] Preparam-se as amostras adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloro-etano- d^2 /orto-diclorobenzeno para 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C. Os dados são coletados usando um espectrômetro JEOL EclipseTM de 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PlusTM de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um atraso de repetição de pulso de 6 segundos. Para

atingir sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, adicionam-se juntamente arquivos de dados múltiplos. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. Analisam-se as amostras a 130°C numa sonda de banda ampla de 10 mm. Determina-se a incorporação de comonômero usando método de tríade de Randall (Randall, J. C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)), que aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

Fracionamento de polímero por TREF (também conhecido como TREF preparativo)

[275] Executa-se fracionamento TREF em larga escala dissolvendo 15-20 g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando por 4 horas a 160°C. A solução polimérica é forçada por 100 kPa (15 psig) de nitrogênio sobre uma coluna de aço de 7,6 cm x 12 cm acondicionada com uma mistura 60:40 (v/v) de contas de vidro esféricas de qualidade técnica de 425-600 µm (obteníveis de Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e de aço inoxidável, projétil de arame cortado de diâmetro 0,7 mm (obtenível de Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). A coluna é imersa numa camisa de óleo controlada termicamente, ajustada inicialmente a 160°C. A coluna é primeiro resfriada balisticamente a 125°C, depois lentamente resfriada até 20°C a 0,04°C/minuto e mantida por uma hora. Introduce-se TCB novo a cerca de 65 mL/min enquanto diminui-se a temperatura a 0,167°C/minuto.

[276] Coletam-se porções de eluente de aproximadamente 2000 mL da coluna de TREF preparativa num coletor de fração aquecida de 16 estações. Concentra-se o polímero em cada

fração usando um evaporador rotatório até restar cerca de 50 a 100 mL da solução polimérica. As soluções concentradas são permitidas descansar de um dia para outro antes de adicionar metanol em excesso, filtrar e enxaguar (aproximadamente 300-500 mL de metanol incluindo o enxágue final). A etapa de filtração é executada numa estação de filtração assistida por vácuo de 3 posições usando papel de filtro revestido com poli(tetrafluoroetileno) de 5,0 μm (obtenível de Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). As frações filtradas são secas de um dia para outro num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional. Encontra-se informação adicional a respeito deste método em Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982).

Resistência à fusão

[277] Mede-se a resistência à fusão (MS) usando um reômetro capilar preparado com um diâmetro de 2,1 mm, matriz de 20:1 com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C por 10 minutos, movimenta-se o pistão numa velocidade de 2,54 cm/minuto. A temperatura de teste-padrão é de 190°C. A amostra é estirada uniaxialmente por um conjunto de pinças de aceleração situadas 100 mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4 mm/s². A força de tração requerida é registrada como uma função da velocidade de estiramento dos cilindros de tração. A força de tração máxima alcançada durante o teste é definida como a resistência à tração. No caso de fusão de polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como

resistência à tração. A resistência à tração é registrada em centiNewton (cN).

Catalisadores

[278] Se usada, a expressão "de um dia para outro" refere-se a um intervalo de tempo de aproximadamente 16-18 horas; a expressão "temperatura ambiente", refere-se a uma temperatura de 20-25°C; e a expressão "alcanos misturados" refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de C₆₋₉ obtida comercialmente sob a denominação comercial de ISOPAR E®, de Exxon Mobil Chemical Company. No caso do nome de um composto não estar de acordo aqui com a representação estrutural do mesmo, a representação estrutural prevalecerá. A síntese de todos os complexos metálicos e preparação de todos os experimentos de peneiramento foram executadas numa atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados foram de grau HLPC e foram secos antes de usá-los.

[279] MMAO refere-se ao metilaluminoxano modificado, um metilaluminoxano modificado com triisobutil alumínio obtenível comercialmente de Akzo-Noble Corporation.

[280] Executa-se a preparação do catalisador (B1) como se segue.

a) Preparação de (1-metil-etil)(2-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)metilimina

[281] Adiciona-se aldeído 3,5-di(terciobutil)salicílico (3,00 g) a 10 mL de isopropilamina. Rapidamente, a solução se torna amarelo brilhante. Após agitação por 3 horas em temperatura ambiente, remove-se a vácuo os voláteis para produzir um sólido cristalino amarelo brilhante (rendimento de 97 por cento).

b) Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di(terciobutil fenileno) (1-N-(1-metil-etil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio

[282] Adiciona-se lentamente uma solução de (1-metil-etil) (2-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) em 5 mL de tolueno numa solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 mL de tolueno. Agita-se a solução amarelo escuro resultante por 30 min. Remove-se o solvente em pressão reduzida para se obter o produto desejado como um sólido marrom avermelhado.

[283] Executa-se a preparação do catalisador (B2) como se segue.

a) Preparação de (1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imina

[284] Dissolve-se 2-metil-ciclo-hexilamina (8,44 mL, 64,0 mmol) em metanol (90 mL), e adiciona-se aldeído di(terciobutil)salicílico (10,00 g, 42,67 mmol). Agita-se a mistura reagente por três horas e depois se resfria a -25°C por 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 mL), e depois secado em pressão reduzida. O produto é 11,17 g de um sólido amarelo. A NMR de ^1H é consistente com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

b) Preparação de dibenzil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio

[285] Adiciona-se lentamente uma solução de (1-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) em 200 mL de tolueno numa solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28 g, 11,6 mmol) em 600 mL de tolueno. Agita-se a solução amarelo escuro resultante por 1 hora a 25°C . A solução é diluída ainda com 680 mL de tolueno para dar uma

solução tendo uma concentração de 0,00783M.

[286] Co-catalisador 1. Uma mistura de sais de metil-di(alquila de C_{14-18})amônio de borato de tetraquis(pentafluorofenila) (doravante borato de armênio), preparada por reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEENTM M2HT, obtenível de Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $Li[B(C_6H_5)_4]$, substancialmente como divulgado em USP 5.919.983, Ex. 2.

[287] Co-catalisador 2. Uma mistura de sais de (alquila de C_{14-18})dimetil amônio de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecil-imidazolida, preparada de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

[288] Agentes de permuta. Os agentes de permuta empregados incluem dietil zinco (DEZ, SA1), diisobutil zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietil alumínio (TEA, SA4), trioctil alumínio (SA5), trietil gálio (SA6), bis(dimetil(terciobutil)siloxano) isobutil alumínio (SA7), bis(di(trimetil silil)amida isobutil alumínio (SA8), di(piridina-2-metóxido)n-octil alumínio (SA9), bis(n-octadecil)isobutil alumínio (SA10), bis(di(n-pentil)amida)isobutil alumínio (SA11), bis(2,6-di(terciobutil)fenóxido)n-octil alumínio (SA12), di(etil(1-naftil)amida)n-octil alumínio (SA13), bis(terciobutil-dimetil-silóxido)etil alumínio (SA14), di(bis(trimetil-silil)amida)etil alumínio (SA15), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida)etil alumínio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida)n-octil alumínio (SA17), bis(dimetil(terciobutil)silóxido n-octil alumínio (SA18), (2,6-difenil-fenóxido)etil zinco (SA19), e (terciobutóxido)etil zinco (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativos A-CCondições gerais de polimerização paralela de alta produtividade operacional

[289] Executam-se polimerizações usando um reator de polimerização paralela de alta produtividade operacional (PPR) obtenível de Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com as patentes U.S. n°s 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, e 6.316.663. Executam-se as copolimerizações de etileno a 130°C e 1,4 MPa (200 psi) com etileno quando for pedido usando 1,2 equivalentes de co-catalisador 1 baseado no catalisador total usado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Executa-se uma série de polimerizações num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células de reator individuais num arranjo de 6 x 8 que são preparadas com um tubo de vidro pesado. O volume de trabalho em cada reator é de 6000 µL. Controla-se a temperatura e a pressão de cada célula com agitação provida por pás de agitação. O monômero gasoso e o gás de têmpera são bombeados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são adicionados roboticamente em cada célula de reator por seringas e o solvente de reservatório é uma mistura de alcanos. A ordem de adição é: solvente de alcanos misturados (4 mL), etileno, comonômero de 1-octeno (1 mL), co-catalisador 1 mistura de co-catalisador 1/MMAO, agente de permuta, e catalisador ou mistura de catalisadores. Quando se usa uma mistura de co-catalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores, os reagentes são pré-misturados num pequeno frasco imediatamente antes da adição no reator. Quando se omite um reagente num experimento, a ordem acima de adição no mais é mantida.

Executam-se as polimerizações por aproximadamente 1-2 minutos, até se atingir os consumos de etileno predeterminados. Após temperar com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro são descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrifugação/secagem a vácuo, e secos por 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre este peso e o peso tara dá peso líquido de polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outros lugares deste pedido de patente, indicam-se os compostos comparativos por um asterisco (*).

[290] Os Exemplos 1-4 mostram a síntese de copolímeros em blocos lineares pela presente invenção evidenciada pela formação de um copolímero essencialmente monomodal, de MWD muito estreita quando DEZ está presente e um produto de distribuição de peso molecular ampla, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato que o Catalisador (A1) é conhecido por incorporar mais octeno que o Catalisador (B1), os diferentes blocos ou segmentos dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis baseados na ramificação ou densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) (μmol)	Cat. (B1) (μmol)	Co-cat. (μmol)	MMAO (μmol)	Agente De permuta (μmol)	Produto (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

¹C₆ ou conteúdo de cadeia maior por 1000 carbonos.

²Distribuição de peso molecular bimodal.

[291] Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção têm uma polidispersão (M_w/M_n) relativamente estreita e conteúdo de copolímero em bloco maior (trímero, tetramero, ou maior) que os polímeros preparados na ausência do agente de permuta.

[292] Dados caracterizadores adicionais para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às figuras. Mais especificamente, os resultados de DSC e ATREF mostram o seguinte:

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

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

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

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

[297] A curva de DSC para o Comparativo A mostra um ponto

de fusão (T_m) de $90,0^{\circ}\text{C}$ com um calor de fusão de $86,7\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $48,5^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 29,4 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $41,8^{\circ}\text{C}$.

[298] A curva de DSC para o Comparativo B mostra um ponto de fusão (T_m) de $129,8^{\circ}\text{C}$ com um calor de fusão de $237,0\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $82,4^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina de alta densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $47,4^{\circ}\text{C}$.

[299] A curva de DSC para o Comparativo C mostra um ponto de fusão (T_m) de $125,3^{\circ}\text{C}$ com um calor de fusão de $143,0\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $81,8^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 34,7 por cento bem como um pico cristalino menor a $52,4^{\circ}\text{C}$. A separação entre os dois picos é consistente com a presença de um polímero muito cristalino e um polímero pouco cristalino. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $43,5^{\circ}\text{C}$.

Exemplos 5-19, Comparativos D-F, polimerização em solução contínua, Catalisador A1/B2 + DEZ

[300] Executa-se polimerizações contínuas em solução num reator autoclave controlado por computador e equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos misturados purificados (ISOPAR™ E obtenível de Exxon Mobil Chemical Company), etileno a $1,22\text{ kg/h}$, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são fornecidos a um reator de $3,8\text{ L}$ equipado com uma camisa para controle de temperatura e um par termoelétrico interno. A carga de solvente para o reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade

variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão para o reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é usada para prover fluxos de jatos para as linhas de injeção de catalisador e co-catalisador 1 e para o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou pelo ajuste manual de válvulas de agulha. Combina-se o solvente restante com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimenta-se no reator. Usa-se um controlador de fluxo de massa para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. Controla-se temperatura da solução monômero/solvente por uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pela parte inferior do reator. Dosam-se as soluções de componente catalisador usando bombas e fluxômetros de massa e são combinadas com o solvente de jato de catalisador e introduzidas na parte inferior do reator. O reator opera cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Remove-se o produto através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são percorridas por vapor e isoladas. Interrompe-se a polimerização pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com estabilizadores ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. O vapor de produto é então aquecido passando-o através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto polimérico é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e pelletizador resfriado com água. Os resultados e detalhes de processo estão contidos na Tabela 2. A Tabela 3 provê as propriedades poliméricas selecionadas.

Tabela 2. Detalhes de processo para a preparação de polímeros exemplares

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo CatA1 kg/h	Cat B2 ³ ppm	Fluxo CatB2 kg/h	Conc. DEZ% ⁴	Fluxo DEZ kg/h	Conc. cocat ppm	Fluxo cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa polim. kg/h	Conv. %	Sólidos %	Ef. 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*	1,63	9,5	5,00	120	--	--	109	0,10	0,19	0,32	1743	0,40	485	1,47	89,9	11,3	126,8
F*	1,63	11,3	251,6	120	71,7	0,06	30,8	0,06	--	--	1743	0,11	-	1,55	88,5	10,3	257,7
5	1,63	11,3	-	120	71,7	0,14	30,8	0,13	0,17	0,43	1743	0,26	419	1,64	89,6	11,1	118,3
6	1,63	11,3	4,92	120	71,7	0,10	30,4	0,08	0,17	0,32	1743	0,18	570	1,65	89,3	11,1	172,7
7	1,63	11,3	21,70	120	71,7	0,07	30,8	0,06	0,17	0,25	1743	0,13	718	1,60	89,2	10,6	244,1
8	1,63	11,3	36,90	120	71,7	0,06	30,8	0,06	0,17	0,10	1743	0,12	1778	1,62	90,0	10,8	261,1
9	1,63	11,3	78,43	120	71,7	0,06	30,8	0,06	0,17	0,04	1743	0,12	4596	1,63	90,2	10,8	267,9
10	1,63	11,3	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	1,63	11,3	0,00	120	71,1	0,16	30,3	0,17	0,80	0,15	1743	0,10	249	1,68	89,56	11,1	100,6
12	1,63	11,3	0,00	121	71,1	0,15	30,3	0,07	0,80	0,09	1743	0,07	396	1,70	90,02	11,3	137,0
13	1,63	11,3	0,00	122	71,1	0,12	30,3	0,06	0,80	0,05	1743	0,05	653	1,69	89,64	11,2	161,9
14	1,63	11,3	0,00	120	71,1	0,05	30,3	0,29	0,80	0,10	1743	0,10	395	1,41	89,42	9,3	114,1
15	2,45	11,3	0,00	120	71,1	0,14	30,3	0,17	0,80	0,14	1743	0,09	282	1,80	89,33	11,3	121,3
16	2,45	11,3	0,00	122	71,1	0,10	30,3	0,13	0,80	0,07	1743	0,07	485	1,78	90,11	11,2	159,7
17	2,45	11,3	0,00	121	71,1	0,10	30,3	0,14	0,80	0,08	1743	0,07	506	1,75	89,08	11,0	155,6
18	0,69	11,3	0,00	121	71,1	0,10	30,3	0,22	0,80	0,11	1743	0,10	331	1,25	89,93	8,8	90,2
19	0,32	11,3	0,00	122	71,1	0,06	30,3	0,22	0,80	0,09	1743	0,08	367	1,16	90,74	8,4	106,0

*Comparativo, não um exemplo da invenção.

¹ cm³ padrão/min²Dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-isopropil-fenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)háfrio³Dibenzil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio⁴Razão molar em reator⁵Taxa de produção de polímero⁶Porcentagem de conversão de etileno em reator⁷ Eficiência, kg de polímero/g de M onde g de M= g de HF + g de Zr

Tabela 3. Propriedades de polímeros exemplares

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 (%)
D*	0,8627	1,5	10,0	6,5	110.000	55.800	2,0	32	37	45	30	7	99
E*	0,9378	7,0	39,0	5,6	65.000	33.300	2,0	183	124	113	79	45	95
F*	0,8895	0,9	12,5	13,4	137.300	9.980	13,58	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	42	60
6	0,8785	1,1	7,5	6,5	109.600	53.300	2,1	55	115	94	44	71	63
7	0,8825	1,0	7,2	7,1	118.500	53.100	2,2	69	121	103	49	72	29
8	0,8828	0,9	6,8	7,7	129.000	40.100	3,2	68	124	106	80	43	13
9	0,8836	1,1	9,7	9,1	129.600	28.700	4,5	74	125	109	81	44	16
10	0,8784	1,2	7,5	6,5	113.100	58.200	1,9	54	116	92	41	75	52
11	0,8818	9,1	59,2	6,5	66.200	36.500	1,8	63	114	93	40	74	25
12	0,8700	2,1	13,2	6,4	101.500	55.100	1,8	40	113	80	30	83	91
13	0,8718	0,7	4,4	6,5	132.100	63.600	2,1	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

Testes de propriedades físicas

[301] Amostras de polímeros são avaliadas para propriedades físicas tais como propriedades de resistência em temperatura elevada, evidenciadas por teste de temperatura de TMA, resistência à aglomeração de pelotas, recuperação em alta temperatura, deformação por compressão em alta temperatura e razão de módulos de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Incluem-se nos testes vários polímeros obteníveis comercialmente: Comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, obtenível de The Dow Chemical Company); Comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear, elastomérico (AFFINITY® EG8100, obtenível de The Dow Chemical Company); Comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, obtenível de The Dow Chemical Company); Comparativo J* é um copolímero em triblocos de estireno hidrogenado/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, obtenível de KRATON Polymers); Comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura poliolefínica contendo um elastômero reticulado disperso na mesma). A Tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4. Propriedades mecânicas em alta temperatura

Ex.	TMA- penetração de 1 mm (°C)	Resistência a bloqueio de pelota kPa	G' (25°C) / G' (100°C)	Recuperação de deformação de 300% (80°C) (%)	Deformação por compressão (%)
D*	51	–	9	Falhou	–
E*	130	–	18	–	–
F*	70	6,8	9	Falhou	100
5	104	0	6	81	49
6	110	–	5	–	52
7	113	–	4	84	43
8	111	–	4	Falhou	41
9	97	–	4	–	66
10	108	–	5	81	55
11	100	–	8	–	68
12	88	–	8	–	79
13	95	–	6	84	71
14	125	–	7	–	–
15	96	–	5	–	58
16	113	–	4	–	42
17	108	0	4	82	47
18	125	–	10	–	–
19	133	–	9	–	–
G*	75	22,2	89	Falhou	100
H*	70	10,2	29	Falhou	100
I*	111	–	11	–	–
J*	107	–	5	Falhou	100
K*	152	–	3	–	40

[302] Na Tabela 4, o Comparativo F (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas usando catalisador A1 e B1) tem uma temperatura de penetração de 1 mm de cerca de 70°C, enquanto que os Exemplos 5-9 têm uma temperatura de penetração de 1 mm maior ou igual a 100°C. Além disso, todos os Exemplos 10-19 têm uma temperatura de penetração de 1 mm maior que 85°C, com a maioria tendo temperatura TMA de 1 mm maior que 90°C ou até mesmo maior que 100°C. Isto mostra que os novos polímeros têm melhor estabilidade dimensional em temperaturas mais

elevadas comparados com uma mistura física. O Comparativo J (um SEBS comercial) tem uma boa temperatura de TMA de 1 mm de cerca de 107°C, mas ele tem deformação por compressão inferior (alta temperatura de 70°C) de cerca de 100 por cento e ele também falhou na recuperação (amostra rompeu) durante uma recuperação de deformação de 300 por cento em alta temperatura (80°C). Consequentemente, os polímeros exemplificados têm uma combinação única de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho obteníveis comercialmente.

[303] Semelhantemente, a Tabela 4 mostra uma baixa (boa) razão de módulos de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ de 6 ou menos para os polímeros inventivos, enquanto que uma mistura física (Comparativo F) tem uma razão de módulos de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (comparativo G) de densidade semelhante tem uma razão de módulo de armazenamento numa ordem de grandeza maior (89). É desejável que a razão de módulo de armazenamento de um polímero esteja tão próximo de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados pela temperatura, e artigos fabricados produzidos a partir de tais polímeros podem ser utilmente empregados por toda uma ampla faixa de temperatura. Esta característica de baixa razão de módulo de armazenamento e de independência da temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômeros tais como em formulações de adesivo sensível à pressão.

[304] Os dados da Tabela 4 mostram também que os polímeros da invenção possuem resistência ao bloqueio de pelota melhorada. Em particular, o Exemplo 5 tem uma resistência ao bloqueio de pelota de 0 MPa, significando que

ele flui livremente nas condições testadas, comparado aos Comparativos F e G que mostra bloqueio considerável. A resistência ao bloqueio é importante uma vez que um carregamento de massa de polímeros tendo grandes resistências ao bloqueio pode resultar em aglomeração ou aderência de produto durante transporte ou armazenamento, resultando em propriedades de manuseio inferiores.

[305] A deformação por compressão em alta temperatura (70°C) é geralmente boa para os polímeros inventivos, significando geralmente menos que cerca de 80 por cento, preferivelmente menos que cerca de 70 por cento e especialmente menos que cerca de 60 por cento. Em compensação, os Comparativos F, G, H e J todos têm uma deformação por compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, não indicando nenhuma recuperação). Boa deformação por compressão em alta temperatura (baixos valores numéricos) é especialmente necessária em aplicações tais como gaxetas, perfis de janelas, gaxetas circulares, e similares.

Tabela 5. Propriedades mecânicas em temperatura ambiente

Ex.	Módulo de flexão (MPa)	Módulo de tração (MPa)	Limite de resist. à tração (MPa) ¹	Elongação até ruptura ¹ (%)	Limite de resistência à tração (MPa) ¹	Elongação até ruptura ¹ (%)	Abração: perda de volume (mm ³)	Resistência à ruptura por tração em entalhe (mJ)	Recuperação de deformação de 100% a 21°C (%)	Recuperação de deformação de 100% a 21°C (%)	Tensão retrativa de deformação de 150% (kPa)	Deformação por compressão a 21°C (%)	Relaxação de tensão em deformação de 50% ²
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	-

¹Testado em 51 cm/minuto. ²Medido a 38°C por 12 horas

[306] A Tabela 5 mostra resultados de propriedades mecânicas dos novos polímeros bem como de vários polímeros comparativos em temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros inventivos têm resistência à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, mostrando geralmente uma perda de volume menor que cerca de 90 mm³, preferivelmente menor que cerca de 80 mm³, e especialmente menor que cerca de 50 mm³. Neste teste, números maiores indicam perda de volume maior e consequentemente menor resistência à abrasão.

[307] A resistência à ruptura medida por resistência à ruptura por tração em entalhe dos polímeros inventivos é, geralmente de 1000 mJ ou maior, tal como mostrado na Tabela 5. A resistência à tração para os polímeros inventivos pode ser tão elevada quanto 3000 mJ, ou ainda, tão elevada quanto 5000 mJ. A resistência à ruptura dos polímeros comparativos geralmente não ultrapassa 750 mJ.

[308] A Tabela 5 mostra também que os polímeros da invenção têm melhor tensão de retração em deformação de 150% (demonstrado por valores maiores de tensão de retração) que algumas das amostras comparativas. Os Exemplos comparativos F, G e H têm valores de tensão de retração em 150% de deformação menores ou iguais a 400 kPa, enquanto que os polímeros inventivos têm valores de tensão de retração em 150% de deformação de 500 kPa (Exemplo 11) até tão elevados quanto 1100 kPa (Exemplo 17). Polímeros tendo valores de tensão de retração em 150% de deformação maiores seriam muito úteis em aplicações elásticas, tais como panos e fibras elásticas, especialmente panos não tecidos. Outras aplicações incluem aplicações em fraldas, higiene, e cós de trajes

médicos, tais como alças e faixas elásticas.

[309] A Tabela 5 também mostra que relaxação de tensão (em deformação de 50 por cento) também melhora (menos) para os polímeros inventivos quando comparados a, por exemplo, Comparativo G. Relaxação de tensão menor significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outras roupas onde se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo em temperaturas corporais.

Testes ópticos

Tabela 6. Opacidade, claridade e brilho de polímeros

Exemplo	Opacidade interna (%)	Claridade (%)	Brilho a 45° (%)
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

[310] As propriedades ópticas informadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão substancialmente carecendo de orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em amplas faixas, devido à

variação em tamanho de cristalito, resultante de variação na quantidade de agente de permuta de cadeia empregado na polimerização. Além disso, o tamanho de cristalito também pode ser controlado através de vários métodos de processamento e condições de resfriamento rápido (têmpera) assim como através de manipulação do nível de comonômero e conteúdo de segmento duro.

Extrações de copolímeros em multiblocos

[311] Realizam-se estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Comparativo E. Nos experimentos, pesa-se a amostra de polímero num dedal de extração de frita de vidro e encaixado num extrator tipo Kumagawa. Purga-se com nitrogênio o extrator com amostra, e carrega-se um balão de fundo redondo de 500 mL com 350 mL de éter dietílico. Depois se encaixa o balão no extrator. Aquece-se o éter com agitação. Anota-se o tempo quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração prossegue em nitrogênio por 24 horas. neste momento, interrompe-se o aquecimento e permite-se que a solução esfrie. Evapora-se a vácuo e em temperatura ambiente o éter no balão, e os sólidos resultantes são purgados secos com nitrogênio. Transfere-se qualquer resíduo para uma garrafa pesada usando lavagens sucessivas de hexano. As lavagens de hexano combinadas são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e seca-se a vácuo o resíduo de um dia para outro a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado seco com nitrogênio.

[312] Carrega-se um segundo balão de fundo redondo limpo com 350 mL de hexano e depois conectado ao extrator. Aquece-se a refluxo o hexano com agitação e mantém-se em refluxo por 24 horas após se notar condensação do hexano no dedal.

Interrompe-se então o aquecimento e resfria-se o balão. Qualquer hexano restante no extrator é transferido de volta para o balão. Remove-se a vácuo e em temperatura ambiente o hexano, e qualquer resíduo restante no balão é transferido para uma garrafa pesada usando lavagens sucessivas de hexano. Evapora-se o hexano no balão por purga de nitrogênio, e seca-se a vácuo o resíduo de um dia para outro a 40°C.

[313] O restante de amostra de polímero no dedal após as extrações é transferido do dedal para a garrafa pesada e é seco a vácuo de um dia para outro a 40°C. A Tabela 7 contém os resultados.

Tabela 7

Amostra	Peso (g)	Éter solúvel (g)	Éter solúvel (%)	% molar ¹ de C ₈	Hexano solúvel (g)	Hexano solúvel (%)	% molar ¹ de C ₈	% molar ¹ de C ₈ residual
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

¹Determinada por NMR de ¹³C.

[314] Exemplos adicionais de polímeros 19A-J, polimerização contínua em solução, catalisador Al/B2 + DEZ

Exemplos 19A-I

[315] Executam-se polimerizações contínuas em solução num reator com boa misturação. Solvente purificado de alcanos misturados (ISOPAR™ E obténível de Exxon Mobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados num reator de 27 galões. Medem-se as cargas para o reator por controladores de fluxo de massa. Controla-se a temperatura da corrente de alimentação usando um trocador de calor refrigerado por glicol antes de entrar

no reator. As soluções de componentes catalíticos são dosadas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator opera cheio de líquido em pressão de aproximadamente 550 psig. Após sair do reator, injetam-se água e aditivo na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O polímero fundido é bombeado para corte de pelota subaquático.

[316] Os Exemplos de polímeros 20-23 foram preparados usando procedimentos semelhantes aos descritos acima. Detalhes de processo e resultados estão contidos nas Tabelas 8A-C. Provêm-se propriedades poliméricas selecionadas nas Tabelas 9A-B. A Tabela 9C mostra os índices de blocos para vários polímeros medidos e calculados de acordo com a metodologia acima descrita. Para os cálculos aqui executados, T_A é 372K, P_A é 1.

Tabela 8A. Condições de polimerização para polímeros 19A-J

Ex.	C ₂ H ₄ kg/h (lb/h)	C ₈ H ₁₆ kg/h (lb/h)	Solv. kg/h (lb/h)	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. Cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 kg/h (lb/h)	Conc. Cat B2 ³ ppm	Fluxo Cat B2 kg/h (lb/h)	Conc. DEZ %peso
19A	25,07 (55,29)	14,52 (32,03)	146,52 (323,03)	101	120	600	0,11 (0,25)	200	0,19 (0,42)	3,0
19B	24,47 (53,95)	13,13 (28,96)	147,5 (325,3)	577	120	600	0,11 (0,25)	200	0,24 (0,55)	3,0
19C	25,18 (55,53)	14,04 (30,97)	147,13 (324,37)	550	120	600	0,097 (0,216)	200	0,276 (0,609)	3,0
19D	24,87 (54,83)	13,87 (30,58)	148,02 (326,33)	60	120	600	0,099 (0,22)	200	0,28 (0,63)	3,0
19E	24,92 (54,95)	14,39 (31,73)	148,21 (326,75)	251	120	600	0,095 (0,21)	200	0,27 (0,61)	3,0
19F	22,87 (50,43)	15,78 (34,80)	149,83 (330,33)	124	120	600	0,090 (0,20)	200	0,27 (0,60)	3,0
19G	22,79 (50,25)	15,00 (33,08)	147,69 (325,61)	188	120	600	0,08 (0,19)	200	0,26 (0,59)	3,0
19H	22,74 (50,15)	15,81 (34,87)	144,31 (318,17)	58	120	600	0,095 (0,21)	200	0,29 (0,66)	3,0
19I	24,95 (55,02)	15,43 (34,02)	146,77 (323,59)	53	120	600	0,19 (0,44)	200	0,33 (0,74)	3,0
19J	3,38 (7,46)	4,10 (9,04)	22,95 (50,6)	47	120	150	0,099 (0,22)	76,7	0,16 (0,36)	0,5

Tabela 8a (continuação)

Fluxo DEZ Kg/h (lb/h)	Conc. cocat 1 ppm	Fluxo cocat 1 kg/h (lb/h)	Conc. cocat 2 ppm	Fluxo cocat 2 kg/h (lb/h)	Zn ⁴ em polim ppm	Taxa ⁵ de polim kg/h (lb/h)	Conv ⁶ %peso	Polim. %peso	Eff ⁷
0,31 (0,70)	4500	0,29 (0,65)	525	0,14 (0,33)	248	38,07 (83,94)	88,0	17,28	297
0,10 (0,24)	4500	0,28 (0,63)	525	0,04 (0,11)	90	36,61 (80,72)	88,1	17,2	295
0,31 (0,69)	4500	0,27 (0,61)	525	0,14 (0,33)	246	38,16 (84,13)	88,9	17,16	293
0,63 (1,39)	4500	0,29 (0,66)	525	0,29 (0,66)	491	37,44 (82,56)	88,1	17,07	280
0,47 (1,04)	4500	0,29 (0,64)	525	0,22 (0,49)	368	38,15 (84,11)	88,4	17,43	288
0,33 (0,74)	4500	0,23 (0,52)	525	0,15 (0,35)	257	38,69 (85,31)	87,5	17,09	319
0,24 (0,54)	4500	0,23 (0,51)	525	0,07 (0,16)	194	37,97 (83,72)	87,5	17,34	333
0,31 (0,70)	4500	0,23 (0,52)	525	0,31 (0,70)	259	37,74 (83,21)	88,0	17,46	312
0,78 (1,72)	4500	0,31 (0,70)	525	0,74 (1,65)	600	39,30 (86,66)	88,0	17,6	275
0,08 (0,19)	–	–	–	–	–	–	–	–	–

¹cm³/min padrão²Dimetil[N-2,6-di(1-metil etil)fenil)amido(α-naftaleno-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio⁴ppm em produto final calculado por balanço de massa. ⁵Taxa de produção de polímero.⁶porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷Eficiência, kg de polímero/g de M onde M= g de Hf + g de Z.

Tabela 8B. Condições adicionais de polimerização para
polímeros 19A-I

Ex.	Taxa de polim. ⁵ Kg/h (lb/h)	% em peso de conversão	% em peso de polímero	[C ₂ H ₄]/[Zn] ⁷	[Zn]/[C ₂ H ₄]*1000 ⁸	Ef. ⁹
19A	38,07 (83,94)	88,0	17,28	775	1,29	297
19B	36,61 (80,72)	88,1	17,2	2222	0,45	295
19C	38,16 (84,13)	88,9	17,16	775	1,29	293
19D	37,44 (82,56)	88,1	17,07	395	2,53	280
19E	38,15 (84,11)	88,4	17,43	513	1,95	288
19F	38,69 (85,31)	87,5	17,09	725	1,38	319
19G	37,97 (83,72)	87,5	17,34	1000	1,0	333
19H	37,74 (83,21)	88,0	17,46	752	1,33	312
19I	39,29 (86,63)	88,0	17,6	317	3,15	275

⁵Taxa de produção de polímero

⁶Porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

⁷Razão molar no reator; $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{fluxo de alimentação de } Zn \cdot \text{concentração de } Zn / 1000000 / M_w \text{ de } Zn) / (\text{Fluxo de alimentação total de etileno} \cdot (1^a \text{ taxa de conversão de etileno fracionada} / M_w \text{ de etileno}) \cdot 1000)$. Favor notar que "Zn" em " $Zn/C_2 \cdot 1000$ " refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e " C_2 " refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

⁸Razão molar usada no reator.

⁹Eficiência, lb de polímero/lb de M onde lb de M = lb de Hf + lb de Zr

Tabela 8C. Condições de polimerização para os polímeros 20-23.

						Cat. A1 ²	Cat. A1	Cat. B2 ³	Cat. B2	DEZ	DEZ	Cocat	Cocat	[C ₂ H ₄]/ [Zn] ⁴	[Zn]/ [C ₂ H ₄] *1000 ⁵	Polim			
	Co.* Tipo	Co.*	Solv.	H ₂	T		Fluxo		Fluxo	Conc.	Fluxo	Conc.	Fluxo			Taxa ⁶	Conv ⁷	Sólidos	
Ex.		kg/h	kg/h	cm ³ /min ¹	°C	ppm	kg/h	ppm	kg/h	ppm Zn	kg/h	ppm	kg/h			kg/h	%	%	Ef. ⁸
	Octeno	1,6	11,4	104,8	119	71,7	0,059	46,4	0,055	1688	0,018	1743	0,118	9166	0,11	1,6	90	11,4	239
	Buteno	1,6	10,5	9,9	120	94,2	0,065	10,5	0,100	9222	0,068	1168	0,057	442	2,26	1,7	90,5	12,2	235
	Buteno	1,6	10,5	37,5	120	94,2	0,064	10,5	0,088	9222	0,018	1168	0,054	1851	0,54	1,6	90	11,9	228
	Propileno	1,4	9,8	4,9	120	53,1	0,024	58,1	0,098	3030	0,151	429,4	0,139	1030	0,97	1,1	82,5	9,4	184

"Co." significa "comonômero".

¹ cm³/min padrão.

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

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

⁴Razão molar em reator; $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{fluxo de alimentação de Zn} \cdot \text{concentração de Zn} / 1000000 / M_w \text{ de Zn}) / (\text{Fluxo de alimentação total de etileno} \cdot (1^a \text{ taxa de conversão de etileno fracionada} / M_w \text{ de etileno}) \cdot 1000)$. Favor notar que "Zn" em "Zn/C₂*1000" refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

⁵Razão molar no reator

⁶Taxa de produção de polímero

⁷Porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

⁸Eficiência, lb de polímero/lb de M onde lb de M= lb de Hf + lb de Zr

Tabela 9A. Propriedades físicas de polímeros

Exem- plo	Densi- dade g/cm ³	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRISTAF} = (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (%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

Tabela 9B. Propriedades físicas de polímero de película moldada por compressão

Ex.	Densidade (g/cm ³)	Índice de fusão (g/10min)	Ajuste imediato após 100% de defor- mação (5)	Ajuste imediato após 300% de defor- mação (5)	Ajuste imediato após 500% de defor- mação (5)	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 blocos para polímeros selecionados

Exemplo	Comonômero	Densidade (g/cm ³)	I ₂ g/10 min	Zn/C ₂ H ₄ *1000	Índice médio de blocos ("BI")	
					BI médio em peso	Segundo momento em torno do BI médio em peso médio
F*	Octeno	0,8895	0,9	0	0	0
L*	Octeno	0,905	0,8	–	0	0,01
M*	Octeno	0,902	1,0	–	0	0
20	Octeno	0,8841	1,0	0,11	0,2	0,45
8	Octeno	0,8828	0,9	0,56	0,59	0,32
19 ^a	Octeno	0,8781	0,9	1,3	0,62	0,17
5	Octeno	0,8786	1,5	2,4	0,53	0,136
19B	Octeno	0,8749	0,9	0,45	0,54	0,35
19I	Octeno	0,8774	11,2	3,15	0,59	0,22
21	Buteno	0,8795	0,9	1,89	0,65	0,22
22	Buteno	0,8802	1,1	1,71	0,66	0,33
23	Propileno	0,883	1,2	0,97	0,61	0,24

1)L* é um polietileno de ultrabaixa densidade preparado por catálise Ziegler-Natta e obtenível de The Dow Chemical Company sob a denominação comercial ATTANE™ 4203.

2)M* é um copolímero de polietileno preparado por catálise de geometria constrita (isto é catalisador de sítio único) e obtenível de The Dow Chemical Company sob a denominação comercial AFFINITY® PL1880G.

[317] Tal como mostrado na Tabela 9C, todos os polímeros inventivos têm um índice de blocos médio em peso maior que zero, enquanto que os copolímeros aleatórios (polímeros F*, L*, e M*) todos têm um índice de blocos igual a zero.

[318] A Figura 10 mostra a distribuição de índice de blocos para o polímero F*, polímero 20, polímero 8, e polímero 5 como uma função da temperatura ATREF. Para o polímero F*, o índice de blocos para todas as frações de ATREF é zero ou substancialmente zero (isto é, $\leq 0,01$). O polímero 20 foi preparado com um nível relativamente baixo de agente de permuta, dietil zinco ("DEZ"). Embora o índice médio de blocos em peso para todo o polímero seja de cerca de 0,2, o polímero inclui quatro frações com um índice de blocos de cerca de 0,7 a cerca de 0,9. Para os polímeros 5 e 8, seus índices médios de blocos em peso não são drasticamente diferentes (0,52 contra 0,59), considerando que o nível de DEZ tem diferença de cerca de quatro vezes. Além disso, a maioria de suas frações tem um índice de blocos maior ou igual à cerca de 0,6. Observam-se resultados semelhantes entre o polímero 5 e o polímero 19B, que está ilustrado na Figura 11. Entretanto, há algumas diferenças notáveis no índice de blocos para as frações que eluem de cerca de 70°C a cerca de 90°C. Preparou-se o polímero 19B com um nível maior (cerca de quatro vezes maior) de DEZ que o do polímero 5. Entretanto, o polímero 5 tem mais frações que possuem índices de blocos maiores. Isto parece sugerir que deve haver um nível de DEZ ótimo para preparar frações com índices de blocos maiores (isto é, maior que cerca de 0,6).

[319] A Figura 12 ilustra o efeito do nível de concentração de DEZ sobre o índice médio de blocos para

alguns dos polímeros na Tabela 9C. Os gráficos parecem sugerir que o índice médio de blocos aumenta com aumento inicial de DEZ. Uma vez que $\text{Zn/C}_2\text{H}_4 \cdot 1000$ excede cerca de 0,5, o índice médio de blocos parece estabilizar-se e pode ainda afastar-se se for usado DEZ demais.

[320] A Figura 13 é um gráfico da raiz quadrada do segundo momento em torno do índice médio de blocos de peso médio como uma função de $[\text{Zn/C}_2\text{H}_4] \cdot 1000$. Isto indicaria que a distribuição dos índices de blocos das frações torna-se mais estreita (isto é, mais homogênea).

Dados de TREF e NMR

[321] As Tabelas 10-14 listam dados de TREF, DSC, IR e NMR para os polímeros 5, 8, 14, e 19, e para vários polímeros comparativos.

Tabela 10 - Frações de TREF de LLDPE de Ziegler-Natta

Ex. L* - Exemplo de Ziegler-Natta (ATTANE™ 4203, 0,90 g/cm³, I₂ de 0,8)

Temperatura de fracionamento	T de ATREF (°C)	% em mol de octeno (NMR)	T _m (°C)	ΔH de fusão (J/g)
35-40	49	8,0	82	84
40-45	56,5	7,0	86	97
45-50	57,5	6,6	89	101
50-55	61	6,0	92	96
55-60	63,5	5,4	95	99
60-65	67,5	4,9	98	104
65-70	72	4,3	101	112
70-75	75,5	3,7	104	112
75-80	79	3,1	107	122
80-85	83,5	2,5	112	131
85-90	90	1,7	116	154
90-95	95,5	1,1	123	160
95-100	100	0,5	128	185
100-105	101	0,2	130	195

Tabela 11 - Frações de TREF de copolímero aleatório

Ex. M* - Exemplo de copolímero aleatório (AFFINITY™ PL1880, 0,90 g/cm³, I₂ de 1)

Temperatura de fracionamento	T de ATREF (°C)	% em mol de octeno (NMR)	T _m (°C)	ΔH de fusão (J/g)
35-40	51,5	NM	83	102
40-45	56	7,3	87	96
45-50	61,5	6,5	90	101
50-55	63,5	5,7	93	100
55-60	66,5	5,3	95	104
60-65	69,5	4,9	97	105
65-70	72	4,4	99	111
70-75	74	4,2	101	111
75-80	76,5	3,8	106	112

Tabela 12 - Frações de TREF de Exemplo Inventivo 5

Exemplo Inventivo 5

Temperatura de fracionamento	T de ATREF (°C)	% em mol de octeno (NMR)	T _m (°C)	ΔH de fusão (J/g)
60-65	70,5	12,6	106	45
65-70	73	12,2	108	48
70-75	77	11,7	111	51
75-80	81	10,5	113	57
80-85	84	9,8	115	68
85-90	88,5	7,0	119	83
90-95	92	5,2	123	110

Tabela 13 - Frações de TREF de Exemplo Inventivo 8

Exemplo Inventivo 8

Temperatura de fracionamento	T de ATREF (°C)	% em mol de octeno (NMR)	T _m (°C)	ΔH de fusão (J/g)
50-55	20	16,5	98	28
55-60	57,5	16,2	104	29
60-65	61,5	16,5	106	28
65-70	65,5	16,2	109	29
70-75	70,5	15,7	112	31
75-80	73	15,5	114	32
80-85	81,5	11,6	117	37
85-90	89,5	10,7	120	58
90-95	96	4,6	126	125
95-100	96,5	1,5	129	180

Tabela 14 - Composição de comonomero em pico de ATREF para copolímeros aleatórios e Exemplos 5, 8, 14, e 19

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	I ₂	% mol de octeno (NMR)	T _{ATREF} (°C)	%mol de octeno em pico de ATREF (infravermelho)	Área de CH ₂ FWHM de IR	Área de CH ₃ FWHM de IR	Razão área de CH ₃ /CH ₂ FWHM de IR
N*	0,96	1,0	0	102	0,0	37,5	28,2	0,753
O*	0,9371	2,0	0,69	95	1,2	29,0	22,2	0,765
M*	0,9112	1,0	3,88	79	4,0	77,5	61,0	0,786
P*	0,9026	1,1	5,57	70	5,1	74,3	59,0	0,794
Q*	0,8872	0,9	9,06	57	9,2	30,9	25,5	0,824
5	0,8786	1,5	NA	82	11,4	77,5	61,0	0,841
8	0,8828	0,9	NA	90	12,2	34,0	28,8	0,846
14	0,9116	2,6	NA	92	6,5	23,4	18,8	0,805
19	0,9344	3,4	NA	97	2,8	25,3	19,7	0,777

Calibração de detector infravermelho (IR): % em mol de octeno= 133,38 (área de CH₃/CH₂ de FWHM)-100,8

N* é um homopolímero de etileno

O* é um copolímero de etileno/octeno obtenível de The Dow Chemical Company com a denominação comercial AFFINITY® HF1030.

P* é um copolímero de etileno/octeno obtenível de The Dow Chemical Company com a denominação comercial AFFINITY® PL1880.

Q* é um copolímero de etileno/octeno obtenível de The Dow Chemical Company com a denominação comercial AFFINITY® VP8770.

Cálculo de índice de blocos

[322] Com referência às Figuras 2-3, exemplifica-se o cálculo de índices de blocos para o polímero 5. Nos cálculos, usa-se a seguinte equação de calibração:

$$\ln P = -237,8341/T_{ATREF} + 0,6390$$

onde P é a fração molar de etileno, e T_{ATREF} é a temperatura

de eluição de ATREF. Além disso, usam-se os seguintes parâmetros:

Parâmetro	Valor	Explicação
T_A	372,15	Temperatura de eluição de TREF analítico (K) de segmento duro
P_A	1,000	Fração molar de etileno de segmento duro
P_{AB}	0,892	Fração molar de etileno do polímero todo
T_{AB}	315,722	Temperatura de eluição de TREF analítico equivalente calculado (K) do polímero todo de conteúdo de etileno do polímero todo

[323] A Tabela 15 dá detalhes dos cálculos para o polímero 5. O índice médio de blocos em peso, para o polímero 5, é 0,531, e a raiz quadrada da soma de desvios ao quadrado em peso em torno da média em peso é 0,136. A soma parcial dos pesos com BI de fração maior que zero (vide nota 2 abaixo) é 0,835.

Medida da porcentagem em peso de segmentos duros e moles

[324] Como discutido acima, os interpolímeros em blocos compreendem segmentos duros e segmentos moles. Os segmentos moles podem estar presentes num interpolímero em blocos de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em blocos, 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 pc 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. Por outro lado, os segmentos duros podem estar presentes em faixas semelhantes. As porcentagens em peso de segmentos moles e segmentos duros podem ser medidas por DSC ou NMR.

Tabela 15. Cálculos de índice de blocos (BI) fracionário

Fração #	Peso recuperado	Temperatura de eluição ATREF	Fração molar de etileno	Peso de fração recuperada	Temperatura ATREF de equivalente aleatório de fração	Fração molar de etileno de equivalente aleatório de fração	Índice de bloco fracionário	Índice de bloco fracionário baseado na	Índices de blocos de	Desvios ao quadrado em peso em torno
		T_X	P_X	W_i	T_{X0}	P_{X0}	BI_i	BI_i	$W_i * BI_i$	$W_i * (BI_i - ABI)$
1	3,0402	Nota 1	0,859	0,165	Nota 1	Nota 1	0	0	0	Nota 1
2	1,9435	340	0,873	0,106	307	0,941	0,659	0,659	0,070	0,0017
3	0,7455	343,5	0,883	0,041	312	0,948	0,622	0,622	0,025	0,0003
4	1,0018	346	0,882	0,054	311	0,953	0,676	0,676	0,037	0,0011
5	2,3641	350	0,896	0,128	318	0,960	0,607	0,607	0,078	0,0007
6	4,1382	354	0,895	0,225	317	0,968	0,684	0,684	0,154	0,0052
7	3,5981	357	0,902	0,195	320	0,973	0,665	0,665	0,130	0,0035
8	1,2280	361,5	0,930	0,067	334	0,981	0,470	0,470	0,031	0,0003
9	0,3639	365	0,948	0,020	343	0,987	0,357	0,357	0,007	0,0006
									AB/	
	18,4233	Peso total		1,00	Checagem de normalização		Somadas em peso		0,531	0,0135

Nota 1: Fração # 1 não cristaliza no ATREF analítico e é designado $BI_i = 0$

Nota 2: Desvios ao quadrado em peso em torno da média em peso usam somente $BI_i > 0$.

Fração ponderal de segmento duro medida por DSC

[325] Para um polímero em blocos tendo segmentos duros e segmentos moles, a densidade global do polímero em blocos, ρ_{global} , satisfaz a seguinte relação:

$$\frac{1}{\rho_{\text{global}}} = \frac{\chi_{\text{duro}}}{\rho_{\text{duro}}} + \frac{\chi_{\text{mole}}}{\rho_{\text{mole}}}$$

onde ρ_{duro} , e ρ_{mole} , representam a densidade teórica dos segmentos duros e dos segmentos moles, respectivamente. χ_{duro} , e χ_{mole} , representam a fração ponderal dos segmentos duros e dos segmentos moles, respectivamente e elas somam até um. Na hipótese de ρ_{duro} ser igual à densidade de homopolímero de etileno, isto é, 0,96 g/cm³, e transferindo para a equação acima, obtém-se a equação seguinte para a fração ponderal de segmentos duros:

$$\chi_{\text{duro}} = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{global}}} - \frac{1}{\rho_{\text{mole}}}}{-\frac{1}{\rho_{\text{global}}} + \frac{1}{0,96 \text{ g/cm}^3}}$$

[326] Na equação acima, ρ_{global} pode ser medida a partir do polímero em blocos. Portanto, se ρ_{mole} for conhecido, a fração ponderal de segmento duro poderá, portanto, ser calculada. Geralmente, a densidade de segmento mole tem uma relação linear com a temperatura de fusão de segmento mole, que pode ser medida por DSC por uma determinada faixa:

$$\rho_{\text{mole}} = A \cdot T_m + B$$

onde A e B são constantes, e T_m é a temperatura de fusão de segmento mole em graus Celsius. A e B podem ser determinados operando DSC em vários copolímeros com densidade conhecida para obter uma curva de calibração. É preferível criar uma

curva de calibração de segmento mole que cubra a faixa de composição (tanto de tipo de comonômero como de conteúdo) presente no copolímero em blocos. Em algumas incorporações, a curva de calibração satisfaz a seguinte relação:

$$\rho_{\text{mole}} = 0,00049 \cdot T_m + 0,84990$$

[327] Portanto, a equação acima pode ser usada para calcular a densidade de segmento mole se a T_m em graus Celsius for conhecida.

[328] Para alguns copolímeros em blocos, há um pico identificável em DSC que está associado com a fusão dos segmentos moles. Neste caso, ele é relativamente simples para determinar T_m para segmentos moles. Uma vez determinada T_m em graus Celsius de DSC, a densidade de segmento mole pode ser calculada e conseqüentemente a fração ponderal de segmento duro.

[329] Para outros copolímeros em blocos, o pico associado com a fusão dos segmentos moles é ou uma pequena corcova (ou saliência) sobre a linha-base ou algumas vezes não visível tal como ilustrado na Figura 14. Esta dificuldade pode ser superada convertendo um perfil de DSC normal num perfil de DSC em peso tal como mostrado na Figura 15. Usa-se o método seguinte para converter um perfil de DSC normal num perfil de DSC em peso.

[330] Em DSC, o fluxo de calor depende da quantidade do material fundindo numa determinada temperatura bem como da capacidade calorífica específica dependente de temperatura. A dependência de temperatura da capacidade calorífica específica no regime de fusão de polietileno linear de baixa densidade leva a um aumento no calor de fusão com conteúdo de comonômero decrescente. Isto é, os valores de calor de fusão

tornam-se progressivamente menores quando se reduz a cristalinidade com aumento de conteúdo de comonômero. Vide Wild, L., Chang, S., Shankernarayanan, M.J. "Improved method for compositional analysis of polyolefins by DSC" ("Método melhorado para análise de composição de poliolefinas por DSC"), Polym. Prep. 1990; 31: 270-1, que aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

[331] Para um dado ponto na curva de DSC (definido por fluxo de calor em watt por grama e temperatura em graus Celsius), tomando a razão do calor de fusão esperado para um copolímero linear para o calor de fusão dependente de temperatura ($\Delta H(T)$), a curva de DSC pode ser convertida numa curva de distribuição dependente de peso.

[332] A curva de calor de fusão dependente de temperatura pode ser calculada da soma total do fluxo de calor integrado entre dois pontos de dados e então representada globalmente pela curva de entalpia cumulativa.

[333] Mostra-se a relação esperada entre o calor de fusão para copolímeros de etileno/octeno lineares numa dada temperatura pelo calor de fusão contra a curva de temperatura de fusão. Usando copolímeros de etileno/octeno aleatórios, se pode obter a seguinte relação:

[334] $\text{Entalpia de fusão (J/g)} = 0,0072 \cdot T_m^2 (^\circ\text{C}) + 0,3138 \cdot T_m (^\circ\text{C}) + 8,9767$

[335] Para cada ponto de dados integrado, numa dada temperatura, tomando uma razão da entalpia da curva de entalpia cumulativa para o calor de fusão esperado para copolímeros lineares naquela temperatura, os pesos fracionados podem ser atribuídos para cada ponto da curva de DSC.

[336] Deve-se notar que, no método acima, o DSC em peso é calculado na faixa de 0°C até o término de fusão. O método é aplicável para copolímeros de etileno/octeno, mas pode ser adaptado para outros polímeros.

[337] Aplicando a metodologia acima para vários polímeros, calculou-se a porcentagem em peso dos segmentos duros e dos segmentos moles, que estão listadas na Tabela 16. Deve-se notar que algumas vezes é desejável se atribuir 0,94 g/cm³ para a densidade teórica de segmento duro, em vez de usar a densidade do homo-polietileno, devido ao fato de que os segmentos duros podem incluir uma pequena quantidade de comonômeros.

Tabela 16. Porcentagem em peso calculada de segmentos duros e moles para vários polímeros.

Polímero Exemplo n°	Densidade global	T _m (°C) de segmento mole de DSC em peso	Densidade de segmento mole calculada	% em peso calculada de segmento duro	% em peso calculada de segmento mole
F*	0,8895	20,3	0,860	32%	68%
5	0,8786	13,8	0,857	23%	77%
6	0,8785	13,5	0,857	23%	77%
7	0,8825	16,5	0,858	26%	74%
8	0,8828	17,3	0,858	26%	74%
9	0,8836	17,0	0,858	27%	73%
10	0,878	15,0	0,857	22%	78%
11	0,882	16,5	0,858	25%	75%
12	0,870	19,5	0,859	12%	88%
13	0,872	23,0	0,861	12%	88%
14	0,912	21,8	0,861	54%	46%
15	0,8719	0,5	0,850	22%	88%
16	0,8758	0,3	0,850	26%	74%
18	0,9192	–	–	–	–
19	0,9344	38,0	0,869	74%	26%
17	0,8757	2,8	0,851	25%	75%
19A	0,8777	11,5	0,856	23%	77%
19B	0,8772	14,3	0,857	22%	78%

Porcentagem em peso de segmento duro medida por NMR

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

[339] Uma vez que o segmento duro tem, geralmente, menos que cerca de 2,0% em peso de comonômero, sua maior contribuição para o espectro é apenas para a integral em cerca de 30 ppm. A contribuição de segmento duro para os picos não em 30 ppm é considerada desprezível no início da análise. Assim para o ponto de partida, as integrais dos picos não em 30 ppm são considerados provenientes somente do segmento mole. Estas integrais são ajustadas para um modelo estatístico de Markovian de primeira ordem para copolímeros usando minimização de quadrados mínimos linear, gerando assim parâmetros de adaptação (isto é, probabilidade de inserção de octeno após octeno, P_{oo} , e probabilidade de inserção de octeno após etileno, P_{eo}) que se usam para computar a contribuição de segmento mole para o pico de 30 ppm. A diferença entre a integral de pico de 30 ppm medida total e a contribuição de integral de segmento mole computada para o pico de 30 ppm é a contribuição do segmento duro. Portanto, o espectro experimental foi agora desmembrado em duas listas de integrais descrevendo o segmento mole e o segmento duro, respectivamente. O cálculo da porcentagem em peso do segmento é simples e calculado pela razão da soma de integrais para o espectro de segmento duro para a soma de integrais para o espectro global.

[340] Da lista de integral de segmento mole desmembrada, pode-se calcular a composição de comonômero de acordo com o método de Randall, por exemplo. Da composição de comonômero do espectro global e da composição de comonômero do segmento mole, pode-se usar balanço de massa para calcular a composição de comonômero do segmento duro. Da composição de comonômero do segmento duro, usa-se a estatística de

Bernoullian para calcular a contribuição do segmento duro para as integrais de picos de não 30 ppm. Usualmente, há muito pouco octeno, tipicamente de cerca de 0 a cerca de 1% molar, no segmento duro que a estatística de Bernoullian é uma aproximação robusta e válida. Estas contribuições são então subtraídas das integrais experimentais dos picos de não 30 ppm. As integrais resultantes de pico de não 30 ppm são então ajustadas para um modelo estatístico de Markovian de primeira ordem para copolímeros tal como descrito no parágrafo acima. Executa-se o processo iterativo da seguinte maneira: ajustar picos totais não de 30 ppm, depois calcular contribuição de segmento mole para pico de 30 ppm; depois calcular divisão de segmento mole/duro e depois calcular contribuição de segmento duro para picos não de 30 ppm e ajustar picos não de 30 ppm resultantes. Isto é repetido até os valores para divisão de segmento mole/duro convergirem para uma função de erro mínima. Registram-se as composições de comonomero finais para cada segmento.

[341] Executa-se a validação da medição através da análise de várias misturas poliméricas no sítio. Pelo design das concentrações de catalisador e polimerização compara-se a divisão esperada com os valores de divisão de NMR medidos. A concentração de catalisador de mole/duro é prevista para ser de 74%/26%. O valor medido de divisão de segmento mole/duro é de 78%/22%. A Tabela 17 mostra determinações de mudança química para polímeros de etileno/octeno.

Tabela 17. Determinações de mudança química para polímeros de etileno/octeno.

41-40,6 ppm	OOOE/EOOO $\alpha\alpha$ CH ₂
40,5-40,0 ppm	EOOO $\alpha\alpha$ CH ₂
38,9-37,9 ppm	EOE CH
36,2-35,7 ppm	OOE centro CH
35,6-34,7 ppm	OEO $\alpha\gamma$, OOO centro 6B, OOOE $\alpha\delta+$, OOE centro 6B CH ₂
34,7-34,1 ppm	EOE $\alpha\delta+$, EOE 6B CH ₂
33,9-33,5 ppm	OOO centro CH
32,5-32,1 ppm	3B CH ₂
31,5-30,8 ppm	OEE O $\gamma\gamma$ CH ₂
30,8-30,3 ppm	OE $\gamma\delta+$ CH ₂
30,3-29,0 ppm	4B, EEE $\delta+\delta+$ CH ₂
28,0-26,5 ppm	OE $\beta\delta+$ 5B
25,1-23,9 ppm	OEO $\beta\beta$
23,0-22,6 ppm	2B
14,5-14,0 ppm	1B

[342] Usam-se os procedimentos experimentais seguintes. Prepara-se uma mostra adicionando 0,25 g num tubo de NMR de 10 mm com 2,5 mL de solvente de estoque. Prepara-se o solvente de estoque dissolvendo 1 g de 1,4-diclorobenzeno perdeuterado em 30 mL de orto-diclorobenzeno com acetil acetato de cromo 0,025 M (agente de relaxação). O espaço superior do tubo é purgado de oxigênio por deslocamento com nitrogênio puro. O tubo de amostra é então aquecido num conjunto de bloco de aquecimento a 150°C. O tubo de amostra é turbilhonado repetidamente e aquecido até a solução fluir consistentemente do topo da coluna de solução para o fundo. O tubo de amostra no bloco de aquecimento por pelo menos 24 horas para atingir homogeneidade ótima de amostra.

[343] Coletam-se os dados de NMR de ¹³C usando um sistema Varian Inova Unity 400 MHz com ajuste de temperatura de sonda em 125°C. O centro da largura de faixa de excitação é ajustado a 32,5 ppm com ajuste de largura de espectro em 250

ppm. Os parâmetros de aquisição são otimizados para quantificação incluindo pulso de 90°, desacoplamento de ^1H com desbloqueio inverso, tempo de aquisição de 1,3 segundos, tempo de retardo de 6 segundos, e 8192 varreduras por média de dados. O campo magnético é cuidadosamente calçado para gerar uma forma de linha de menos que 1 Hz em máximo de meia largura completa para os picos de solvente antes de aquisição de dados. O arquivo de dados brutos é processado usando o software de processamento NUTS (obtenível de Acorn NMR, Inc. em Livermore, CA) e gera-se uma lista de integrais.

[344] Analisa-se o polímero inventivo 19A para divisão de segmento mole/duro e composição de comonômero mole/duro. A seguir apresenta-se a lista de integrais para este polímero.

A Figura 16 mostra o espectro de NMR para o polímero 19A.

Limite de integral	Valor de integral
41,0-40,6 ppm	1,067
40,5-40,0 ppm	6,247
38,9-37,9 ppm	82,343
36,2-35,7 ppm	14,775
35,6-34,7 ppm	65,563
34,7-34,1 ppm	215,518
33,9-33,5 ppm	0,807
32,5-32,1 ppm	99,612
31,5-30,8 ppm	14,691
30,8-30,3 ppm	115,246
30,3-29,0 ppm	1177,893
28,0-26,5 ppm	258,294
25,1-23,9 ppm	19,707
23,0-22,6 ppm	100
14,5-14,0 ppm	99,895

[345] Usando o método de tríade de Randall, determina-se a porcentagem em peso total de octeno nesta amostra como sendo de 34,6%. Usando todas as integrais acima excluindo a integral de 30,3-29,0 ppm para ajustar um modelo estatístico de Markovian de primeira ordem, os valores para P_{oo} e P_{eo} são

determinados como sendo 0,08389 e 0,2051, respectivamente. Usando estes dois parâmetros, a contribuição de integral calculada do segmento mole para pico de 30 ppm é 602,586. Subtração de 602,586 da integral total observada para o pico de 30 ppm, 1177,893, produz a contribuição do segmento duro para o pico de 30 ppm de 576,307. Usando 576,307 como a integral para o segmento duro, determina-se a porcentagem em peso de segmento duro como sendo de 26%. Portanto a porcentagem em peso de segmento mole é $100-26=74\%$. Usando os valores acima para P_{oo} e P_{eo} , a porcentagem em peso de octeno do segmento mole é determinada como sendo de 47%. Usando a porcentagem em peso global de octeno e a porcentagem em peso de octeno do segmento mole bem como a porcentagem em peso de segmento mole, a porcentagem em peso de octeno no segmento duro é calculada como sendo -2% em peso. Este valor está dentro dos limites do erro da mensuração. Assim não há necessidade de repetir novamente o cálculo para a contribuição de segmento duro para os picos não de 30 ppm. A Tabela 18 resume os resultados de cálculo para os polímeros 19A, B, F e G.

Tabela 18. Dados de segmentos duros e moles para os polímeros 19A, B, F e G.

Exemplo	% em peso de segmento mole	% em peso de segmento duro	% em peso de octeno no segmento mole
19A	74	26	47
19B	74	26	48
19F	86	14	49
19G	84	16	49

Conjunto 1 de exemplos adicionais

[346] Prepararam-se os Exemplos 24-28 de modo semelhante ao dos Exemplos 5-19. A Tabela 19 mostra as condições de polimerização para estes exemplos e a Tabela 20 mostra as propriedades físicas destes polímeros.

Tabela 19. Condições de polimerização para os Exemplo 24-28

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. Cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 kg/h	Conc. Cat B2 ³ ppm	Fluxo Cat B2 kg/h	Conc. DEZ ppm Zn	Fluxo DEZ kg/h	Conc. cocat ppm	Fluxo cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa ⁵ de polim kg/h	Conv ⁶ %peso	%peso de sólidos	Eff ⁷
24	15,82	150,2	150	120	600	0,089	200	0,271	30000	0,335	4500	0,235	769	38,8	87,5	17,1	319
25	35,82	362,0	263	120	568	0,586	100	0,377	50000	0,259	5500	0,582	1377	92,7	88,1	17,7	117
26	47,77	414,4	195	120	568	0,864	100	1,111	50000	0,370	5500	0,968	1047	106	87,8	17,8	104
27	38,36	357,7	323	120	568	0,636	100	0,682	15000	0,891	5500	0,886	1282	93	89,3	17,8	112
28	14,52	146,52	101	120	600	0,113	200	0,191	30000	0,318	4500	0,295	775	38,0	88,0	17,3	297

¹cm³/min padrão²Dimetil[N-2,6-di(1-metil etil)fenil)amido(α-naftaleno-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio⁴Razão molar em reator⁵Taxa de produção de polímero⁶porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷Eficiência, kg de polímero/g de M onde M= g de Hf + g de Zr

Tabela 20. Propriedades poliméricas para Exemplos 24-28

Exem- plo	Densidade g/cm ³	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRISTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (%)
24	0,865	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	90
25	0,875	0,5	3,7	7,3	146900	66600	2,2	51	120	101	52	68	39
26	0,866	1,0	7,3	7,3	134900	63300	2,1	22	119	98	36	83	6
27	0,877	0,5	3,9	3,9	144500	69400	2,1	48	120	99	49	71	72
28	0,878	0,9	6,4	6,4	123700	61000	2,0	56	119	97	51	67	31

[347] A Tabela 20 mostra propriedades poliméricas para os Exemplos 24-28, enquanto que a Tabela 21 mostra níveis de comonômero nos polímeros medidos por NMR de ^{13}C . O Exemplo 24 tem uma diferença em conteúdo de octeno nos segmentos duros e moles, ou Δ octeno, de 16,7% molar. Os Exemplos 25 e 26 têm Δ octeno= 17,5% molar, o Exemplo 27 tem Δ octeno= 18,2% molar, e o Exemplo 28 tem Δ octeno= 16,2% molar. Todas estas amostras têm valores de I_{10}/I_2 menores que 7,3. A Figura 17, mostra, graficamente, a relação entre I_{10}/I_2 e Δ octeno.

Tabela 21. Conteúdo de comonômero

Exemplo	Octeno total (% molar)	Octeno em segmento mole (% molar)	Octeno em segmento duro (% molar)	Δ octeno
24	15,2	17,1	0,4	16,7
25	12,3	18,0	0,5	17,5
26	15,7	18,4	0,5	17,5
27	12,83	19,1	0,9	18,2
28	11,9	16,6	0,4	16,2

Conjunto 2 de exemplos adicionais - Polímeros separados por mesofase

[348] Prepararam-se os Exemplos 29-40 de modo semelhante ao dos Exemplos 5-19. A Tabela 22 mostra as condições de polimerização para estes exemplos e a Tabela 23 mostra as propriedades físicas destes polímeros. Alguns destes polímeros exibem uma coloração azulada via luz refletida e parecem amarelo quando vistos via luz transmitida.

Tabela 22. Condições de polimerização para os Exemplo 29-40

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. Cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 kg/h	Conc. Cat B2 ³ ppm	Fluxo Cat B2 kg/h	Conc. DEZ ppm Zn	Fluxo DEZ kg/h	Conc. cocat ppm	Fluxo cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa ⁵ de polim kg/h	Conv ⁶ %peso	%peso de sólidos	Eff ⁷
29	5,21	9,53	3	120	93,2	0,111	15,9	0,119	2690	0,086	952	0,111	2113	1,6	79,6	9,6	128
30	5,24	9,89	0	120	93,2	0,144	15,9	0,152	2690	0,145	952	0,150	1147	1,9	84,4	11,3	120
31	5,19	9,53	0	120	56,20	0,193	15,9	0,126	2690	0,122	525,5	0,213	1725	1,6	79,9	9,9	127
32	5,19	9,52	8	120	93,20	0,192	15,9	0,097	2690	0,060	951,5	0,093	2976	1,6	80,1	9,8	156
33	5,21	9,89	5	120	93,20	0,128	15,9	0,135	2690	0,112	951,5	0,126	1385	2,0	85,3	11,7	139
34	4,62	9,89	3	120	92,90	0,183	15,9	0,338	2690	0,101	951,5	0,214	1382	1,5	86,3	9,3	68
35	34,55	341,5	161	120	568	0,441	100	0,682	50000	0,518	5500	0,314	693	92	88,9	17,6	131
36	33,55	340,3	290	120	568	0,359	100	0,759	50000	0,186	5500	0,505	1518	92	89,3	17,4	148
37	37,55	313,8	136	120	568	0,318	100	0,814	50000	0,314	5500	0,482	943	89	88,0	16,8	320
38	56,1	541,6	370	120	568	0,508	100	0,590	50000	0,377	5535	0,572	973	111,0	86,1	18,1	131
39	5,21	9,52	0	120	56,2	0,196	15,9	0,094	2690	0,126	526	0,203	1706	1,6	80,2	9,9	74
40	4,76	9,89	0	120	92,9	0,181	15,9	0,332	2690	0,147	952	0,214	1042	1,6	85,6	9,7	

¹cm³/min padrão²Dimetil[N-2,6-di(1-metil etil)fenil)amido(α-naftaleno-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio⁴Razão molar em reator⁵Taxa de produção de polímero⁶porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷Eficiência, kg de polímero/g de M onde M= g de Hf + g de Zr

Tabela 23. Propriedades poliméricas para Exemplos 29-40

Exemplo	Densidade g/cm ³	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRISTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (%)
29	0,876	0,5	4,9	9,7	151500	70300	2,2	47	117	100	72	45	52
30	0,867	1,0	9,9	9,9	152000	56940	2,7	31	114	92	44	71	24
31	0,874	0,5	4,8	9,0	151200	68500	2,2	43	117	97	62	55	26
32	0,875	0,5	5,4	10,2	157400	69600	2,3	44	118	101	73	44	18
33	0,866	1,1	11,7	10,5	157900	61640	2,6	26	115	93	44	71	7
34	0,894	0,5	4,4	8,8	136000	66300	2,1	86	118	104	72	46	86
35	0,889	1,1	7,8	6,9	110000	57800	1,9	70	120	102	61	59	53
36	0,888	0,9	6,7	7,7	126900	55100	2,3	69	122	104	75	47	44
37	0,884	0,9	7,3	7,9	130700	58200	2,2	62	119	102	74	45	41
38	0,872	1,0	8,9	8,5	144000	72200	2,0	36	118	96	73	46	10
39	0,871	0,7	6,0	9,1	154800	72800	2,1	47	116	97	59	57	37
40	0,888	0,6	4,9	8,4	131000	63800	2,1	75	117	101	69	48	86

Tabela 24- Conteúdo de comonômero para os Exemplos 29-40

Exemplo	Octeno total (%molar)	Octeno em segmento mole (%molar)	Octeno em segmento duro (%molar)	Δ octeno
29	15,1	26	1,4	24,6
30	21,3	29,7	1,7	28,0
31	16,6	26,5	1,3	25,2
32	16,3	26,6	1,4	25,2
33	21,5	29,3	1,6	27,7
34	11,3	27,5	1,4	26,1
35	10,8	20,9	0,7	20,2
36	11,0	22,4	0,9	21,5
37	12,8	25,8	1,1	24,7
38	18,0	26,0	1,2	24,8
39	17,2	26,1	1,4	24,7
40	11,6	29,2	1,6	27,6

[350] Uma característica adicional deste interpolímero em blocos inventivo é que ele exibiu uma característica de decréscimo de cisalhamento incomum na fusão. Num dado índice de fusão (I_2), algumas incorporações dos interpolímeros em blocos inventivos com materiais de elevado conteúdo de α -olefina têm valores maiores de pesos moleculares e de I_{10}/I_2 que os dos interpolímeros em blocos com conteúdo de α -olefina. Os Exemplos 24-28 têm Δ octeno < 18,5% molar e $I_{10}/I_2 < 7,3$. Como se observa na Tabela 24, os Exemplos 29-40 têm todos Δ octeno > 18,5% molar. O Exemplo 35 tem Δ octeno= 20,2 e $I_{10}/I_2= 6,9$, mas o restante dos exemplos (Exemplos 29-34, 36-40) têm $I_{10}/I_2 \geq 7,7$. Este I_{10}/I_2 maior pode ser usado para distinguir estes exemplos de exemplos com Δ octeno < 18,5% molar. Mostram-se graficamente na Figura 17, as diferenças em I_{10}/I_2 e Δ octeno. Os valores de I_{10}/I_2 maiores indicam que o polímero em condições de tensões de cisalhamento elevadas flui mais rapidamente que um interpolímero em blocos com baixo conteúdo de octeno. Este fluxo melhorado pode ser útil para o revestimento de adesivos

sensíveis à pressão, por exemplo, que requer fluxo fácil; ele pode permitir também o uso de polímeros de pesos moleculares maiores em formulações adesivas o que pode resultar em resistência à fluência melhorada e retenção de pó.

Estudos microscópicos

Preparação de amostras moldadas por compressão

[351] Cerca de 40 g do polímero foram moldados por compressão numa placa de 2 polegadas x 2 polegadas x 0,6 polegada entre folhas de Mylar intercaladas entre cursores metálicos de prensa numa máquina de moldagem por compressão Carver por 3 minutos a 190°C, pressão de 2 kpsi por 3 minutos, 190°C, pressão de 20 kpsi por 3 minutos, depois resfriando a 15°C, 20 kpsi por 3 minutos.

Preparação de Exemplos 32-34 para estudo de AFM

[352] Estudaram-se os Exemplos 32-34 usando microscopia de força atômica (AFM) em modo de derivação. Primeiramente, as amostras moldadas por compressão foram polidas usando um ultramicrotomo (Ultracut E de Reichert-Jung) a -120°C, perpendicular às placas próximo do centro de área de núcleo. Colocou-se uma seção fina sobre uma superfície de mica para formação de imagem de AFM usando AFM MultiMode, DI NanoScope operando em modo de derivação com detecção de fase. A ponta foi sintonizada para uma voltagem de 3 V e a razão de derivação foi de 0,76-0,83. As extremidades de nano-sensor foram usadas como parâmetros de extremidade de: $L = 235 \mu\text{m}$, razão de extremidade = 5-10 nm, constante de mola = 37-55 N/m, $F_0 = 159-164 \text{ kHz}$.

[353] As Figuras 18-20 mostram imagens dos Exemplos 32-32 tomadas via AFN em ampliação de aproximadamente 3.000X. Estas imagens mostram morfologia de mesofase semelhante à

morfologia de SBC exceto para a faixa de tamanho dos domínios observados; os domínios são muito maiores que aqueles de um copolímero em blocos monodisperso com peso molecular semelhante. A Figura 21 mostra um exemplo de um polímero de SBC (28% em peso de estireno, 83% molar de "buteno" no bloco B, $M_n = 64.000$ g/mol) em ampliação de 30.000X.

Preparação do Exemplo 34 para estudo de TEM

[354] Estudou-se o Exemplo 34 usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Folhas moldadas por compressão foram igualadas a fim de que as seções pudessem ser coletadas entre o revestimento e o núcleo. As folhas igualadas foram criopolidas antes de colorir removendo seções dos blocos a -60°C para impedir lubrificação das fases elastoméricas. Os blocos criopolidos foram coloridos com a fase de vapor de uma solução aquosa de tetróxido de rutênio a 2% por 3 horas em temperatura ambiente. A solução de coloração foi preparada pesando 0,2 g de cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) numa garrafa de vidro com tampa rosqueada e adicionando 10 mL de hipoclorito de sódio aquoso a 5,25% na garrafa. As amostras foram colocadas na garrafa de vidro usando um cursor de vidro tendo uma fita dupla face. O cursor foi colocado na garrafa a fim de suspender os blocos 1 polegada acima da solução de coloração. Coletaram-se, em temperatura ambiente, seções de aproximadamente 100 nanômetros em espessura usando um estilete de diamante num micrótomo Leica EM UC6 e colocadas em grades de TEM virgens de 400 mesh para observação.

[355] Imagens foram coletadas num JEOL JEM-1230 operado em voltagem de aceleração de 100 kV e coletadas em câmeras digitais Gatan-791 e 794. As imagens foram processadas

posteriormente usando Adobe Fotoshop 7.0. A Figura 22 mostra uma micrografia de TEM do Exemplo 34 em ampliação de aproximadamente 30.000X.

Preparação de Exemplos 29, 30, 32, e 33-40 para estudo de espectroscopia de refletância

[356] Os espectros de refletância dos Exemplos 29, 30, 32, e 33-40 foram coletados com uma esfera integrante LabsphereTM (modelo 60 MM RSA ASSY). Padrões de refletância difusa SpectralonTM foram primeiramente montados tanto na amostra como nos orifícios de referência da esfera integrante e a correção de linha de base foi executada para a faixa espectral de 200-1200 nm. Largura de fenda e resolução espectral foram de 2 nm e o espectro foi adquirido com 1 nm/ponto. O padrão SpectralonTM foi então removido do orifício de amostra e a amostra de película montada no orifício de amostra num ângulo de incidência de 90° para o feixe de amostra. Não se usou nenhum material de forro e a própria película proveu o único meio de refletância de luz.

[357] As Figuras 23, 24 e 25 mostram os espectros de refletância de películas moldadas por compressão dos Exemplos 35 até 38, Exemplos 29, 30, 32 e 33, e Exemplos 34, 39 e 40, respectivamente. Em cada Figura, proveu-se também uma película moldada por compressão de AFFINITYTM PL1280G (obtenível de The Dow Chemical Company) para comparação. Ao contrário dos espectros de refletância da película do material AFFINITYTM, que exibiu pequena ou nenhuma reflexão ao longo da faixa medida de comprimentos de onda, cada uma das películas de Exemplo exibiu uma refletância máxima entre 12 e 45% de refletividade. A Figura 26 mostra os espectros de refletância para os Exemplos 25 e 26 que não são separados

por mesofase, que exibem refletâncias máximas menores que cerca de 12%.

Propriedades físicas dos Exemplos 26, 27, e 30-32

[358] Os dados apresentados na Tabela 25 demonstram que na mesma densidade, os materiais separados por mesofase têm menor Shore A e módulo de elasticidade de 100% que as amostras com valores menores de Δ octeno. Apresentam-se graficamente estes mesmos na Figura 27 que mostra Shore A contra densidade para os Exemplos 26, 27, 30 e 31 e a Figura 28 que mostra módulo de 100% contra densidade para estes mesmos Exemplos. Isto mostra que materiais a base de copolímero em blocos de etileno/ α -olefina podem ser preparados tendo módulo ou Shore A menor numa dada densidade. Quando comparado no mesmo Shore A (Exemplo 26 e Exemplo 31), o material separado por mesofase tem uma deformação por compressão ASTM a 70°C, significativamente menor comparado com a de um material não separado por mesofase (35% contra 64%). A Figura 29 mostra deformação por compressão a 70°C contra Shore A para estes Exemplos assim como para os Exemplos 27 e 30. Exemplos separados por mesofase mostram deformação permanente comparável à de materiais não separados por mesofase aproximadamente na mesma densidade quando estirados em sollicitação de 300%.

Tabela 25

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	Dureza Shore A (0,5 s)	Módulo de elasticidade de 100% (MPa)	Deformação por compressão (70°C)	Deformação permanente de 300% (%)
26	0,866	61	1,5	64	36
27	0,877	75	2,4	39	44
30	0,867	46	0,8	46	41
31	0,874	61	1,5	35	43

[359] Apresentam-se as respostas de relaxação dinâmico-

mecânica como função de temperatura, como curvas de $\text{tg } \delta$ nas Figuras 30 e 31 para os Exemplos 26 e 30 e Exemplos 27 e 31, respectivamente. A Tabela 26 mostra a temperatura de transição vítrea, T_g , da curva de $\text{tg } \delta$ e a intensidade do pico. Em densidades semelhantes, os materiais separados por mesofase exibem temperaturas de transição vítrea que são aproximadamente 7°C menores que as dos materiais não separados por mesofase. T_g menor oferece a vantagem de menor faixa de temperatura útil quando usados como modificadores de impacto.

Tabela 26

Exemplo	Densidade (g/cm^3)	T_g ($^\circ\text{C}$)	$\text{tg } \delta$ máxima
26	0,866	-48	0,44
27	0,877	-45	0,45
30	0,867	-55	0,86
31	0,874	-52	0,55

[360] A Figura 32 mostra que os materiais separados por mesofase exibem um módulo de armazenamento semelhantemente fixo que o exibido pelos materiais não separados por mesofase.

Misturas com óleo e polipropileno

[361] A Tabela 27 apresenta formulações de misturas usando o Exemplo 29 inventivo e o Exemplo Comparativo 25 com óleo e polipropileno juntamente com resultados de Shore A e deformação por compressão a 70°C . Tal como se observou também nos Exemplos 30 e 31, o Exemplo inventivo 29 tem Shore A menor que o de um material não separado por mesofase em densidade semelhante. Observa-se também um Shore A menor em misturas com o exemplo inventivo. Isto significa que é possível atingir misturas mais moles usando o material separado por mesofase. A Figura 33 mostra deformação por compressão a 70°C contra Shore A para Misturas 3, 4, 7 e 8.

Observa-se que misturas com material separado por mesofase resultam numa menor deformação por compressão a 70°C num Shore A semelhante. Em compostos moles formulados, é possível se obter materiais mais moles com menor deformação por compressão quando se usa o polímero inventivo.

Tabela 27

Exemplo	%peso de polímero Ex.25	%peso de polímero Ex. 29	%peso de óleo ¹	%peso de hPP ²	Densidade (g/cm ³)	Dureza Shore A (5 s)	Deformação por compressão (70°C)
Ex. 25	100	0	0	0	0,875	75	45
Ex. 29	0	100	0	0	0,876	61	35
Mistura 1	35	0	50	15		53	64
Mistura 2	28	0	60	12		31	60
Mistura 3	0	35	50	15		31	54
Mistura 4	0	28	60	12		19	53

¹Óleo Chevron ParaLux 6001R (Chevron U.S.A. Inc.).

²Polipropileno H314-02Z (The Dow Chemical Company).

Índice de blocos para Exemplo 34

[362] O índice de blocos médio em peso, ABI, para o Exemplo 34, é igual a 0,75, e a raiz quadrada de soma de desvios ao quadrado em peso em torno da média ponderal é 1,12 (Tabela 28).

Tabela 28. Exemplo Inventivo 34

Temperatura de fracionamento	Fração ponderal recuperada	T de ATREF (°C)	%molar de octeno (NMR)	T _m (°C)	ΔH de fusão (J/g)	Índice de blocos
20	0,0387	20	25,4	115,1	5,4	0
20-60	0,0154	53,5	22,4	115,3	22,7	1,38
60-65	0,0126	63	20,8	105,2	32,4	1,39
65-70	0,0111	69,5	19,2	109,5	42,6	1,33
70-75	0,0199	75	18,3	112,3	48,5	1,19
75-80	0,0497	80,5	16,1	114,3	58,3	0,93
80-85	0,2059	87	12,4	114,7	72,4	0,59
85-90	0,4877	90	8,3	116,9	97,4	0,28
90-95	0,1585	93	4,4	120,0	127,2	0,75
Índice de blocos médio ponderal						0,75
Raiz quadrada de soma de desvios ao quadrado em peso em torno da média ponderal						1,12

[363] A Figura 34 mostra graficamente que os calores de fusão (determinados por DSC) de frações de ATREF do Exemplo 34 são significativamente menores que aqueles de frações de ATREF de copolímeros aleatórios de etileno/octeno (ATTANE® 4203, 0,90 g/cm³, I₂ de 0,8, e AFFINITY® PL1880, 0,90 g/cm³, I₂ de 1, ambos obteníveis de The Dow Chemical Company). Especificamente, o interpolímero em blocos tem frações moleculares que eluem entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, que se caracterizam pelo fato de toda fração que tem uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondendo à equação: Calor de fusão (J/g) ≤ (3,1718) (temperatura de eluição ATREF em °C) - 136,58, enquanto que toda fração que tem 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, correspondendo à equação: Calor de fusão (J/g) ≤ (1,1312) (temperatura de eluição ATREF em °C) + 22,97.

[364] A Figura 35 mostra, graficamente, que os pontos de fusão de frações de ATREF do Exemplo 34 são significativamente maiores que aqueles de frações de ATREF de copolímeros aleatórios de etileno/octeno (ATTANE® 4203, 0,90 g/cm³, I₂ de 0,8, e AFFINITY® PL1880, 0,90 g/cm³, I₂ de 1, ambos obteníveis de The Dow Chemical Company) que se ajustam a uma linha representando (-5,5926% molar de comonômero da fração de ATREF)+135,90 (linha contínua).

[365] Como demonstrado acima, incorporações da invenção provêm uma nova classe de interpolímeros em blocos de etileno e α -olefina. Os interpolímeros em blocos se caracterizam por um índice médio de blocos maior que zero, preferivelmente maior que 0,2. Devido às estruturas em blocos, os interpolímeros em blocos têm uma combinação única de propriedades ou características não vistas em quaisquer outros copolímeros de etileno/ α -olefina. Além disso, os interpolímeros em blocos compreendem várias frações com diferentes índices de blocos. A distribuição de tais índices de blocos tem um impacto sobre as propriedades físicas globais dos interpolímeros em blocos. É possível mudar a distribuição dos índices de blocos ajustando as condições de polimerização, propiciando assim as habilidades para projetar os polímeros desejados. Por exemplo, os interpolímeros em blocos podem ser usados para preparar misturas poliméricas, fibras, películas, artigos moldados, lubrificantes, óleos-base, etc. Outras vantagens e características são evidentes para aqueles especialistas na técnica.

[366] Embora a invenção tenha sido acima descrita com respeito a um número limitado de incorporações, as características específicas de uma incorporação não devem ser

atribuídas a outras incorporações da invenção. Nenhuma incorporação isolada é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas incorporações, as composições ou método podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionadas aqui. Em outras incorporações, as composições ou métodos não incluem, ou estão substancialmente livres de quaisquer compostos ou etapas não mencionadas aqui. Existem variações e modificações das incorporações descritas. Finalmente, qualquer número aqui divulgado deve ser construído significando aproximado, salvo se o termo "cerca de" ou "aproximadamente" for usado na descrição do número. As reivindicações anexas tencionam cobrir todas aquelas modificações e variações que caiam dentro dos limites da abrangência da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, compreendendo um ou mais segmentos duros e um ou mais segmentos moles tendo uma diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina, sendo o interpolímero caracterizado pelo fato de ter um peso molecular médio maior que 40.000 g/mol, medido por GPC convencional, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de 1,4 a 2,8 e uma diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento mole e o segmento duro maior que 18,5 por cento molar, medida com base em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) do isótopo ^{13}C , e tem um $I_{10}/I_2 > 8$, sendo I_2 e I_{10} índices de fluidez medidos de acordo com ASTM D 1238, condições 190°C/2,16 kg e 190°C/10 kg, respectivamente.
2. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender domínios tendo uma dimensão mínima na faixa de 40 nm a 300 nm.
3. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de compreender domínios tendo uma dimensão mínima na faixa de 50 nm a 250 nm.
4. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de compreender domínios tendo uma dimensão mínima na faixa de 60 nm a 200 nm.
5. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser estireno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno,

1,5-hexadieno, ou uma combinação dos mesmos.

6. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser octeno e a diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento duro e o segmento mole ser maior que 20,0 por cento molar.

7. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser octeno e a diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento duro e o segmento mole ser maior que 23,0 por cento molar.

8. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser octeno e a diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento duro e o segmento mole ser maior que 24,0 por cento molar.

9. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser propileno e a diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento duro e o segmento mole ser maior que 40,7 por cento molar.

10. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser propileno e a diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento duro e o segmento mole ser maior que 46,8 por cento molar.

11. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a α -olefina ser propileno e a diferença em porcentagem molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento duro e o segmento

mole ser maior que 48,8 por cento molar.

12. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de o interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina ter sido moldado por compressão.

13. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de o interpolímero ter uma densidade na faixa de 0,86 g/cm³ a 0,91 g/cm³.

14. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de o conteúdo de etileno ser maior que 50 por cento molar.

15. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de os segmentos duros e os segmentos moles estarem distribuídos aleatoriamente.

16. Interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de o interpolímero em blocos exibir um espectro de reflexão que alcança um valor de pelo menos 12 por cento dentro dos limites da região de luz infravermelha, visível ou ultravioleta.

17. Composição compreendendo pelo menos um interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina, tal como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizada pelo fato de ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de 1,4 a 2,8 e um índice médio de blocos maior que zero e de até 1.0; e sendo que o interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina é separado por mesofase e tem uma diferença em porcentagem

molar de conteúdo de α -olefina entre o segmento mole e o segmento duro maior que 18,5 por cento molar, e tem um $I_{10}/I_2 > 8$.

18. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender o interpolímero em blocos conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

19. Artigo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de compreender uma película, um artigo moldado, uma bijuteria, um brinquedo, um artigo óptico, um artigo decorativo ou uma combinação dos mesmos.

20. Artigo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o artigo óptico compreender um material de intervalo de faixa fotônica no qual a razão do índice de refração dos segmentos tendo uma diferença de conteúdo de α -olefina em porcentagem molar é de 1,00 a 1,09 para um conjunto contínuo de comprimentos de onda caindo dentro dos limites de uma faixa de comprimentos de onda de 100 nm a 10 μ m.

1/26

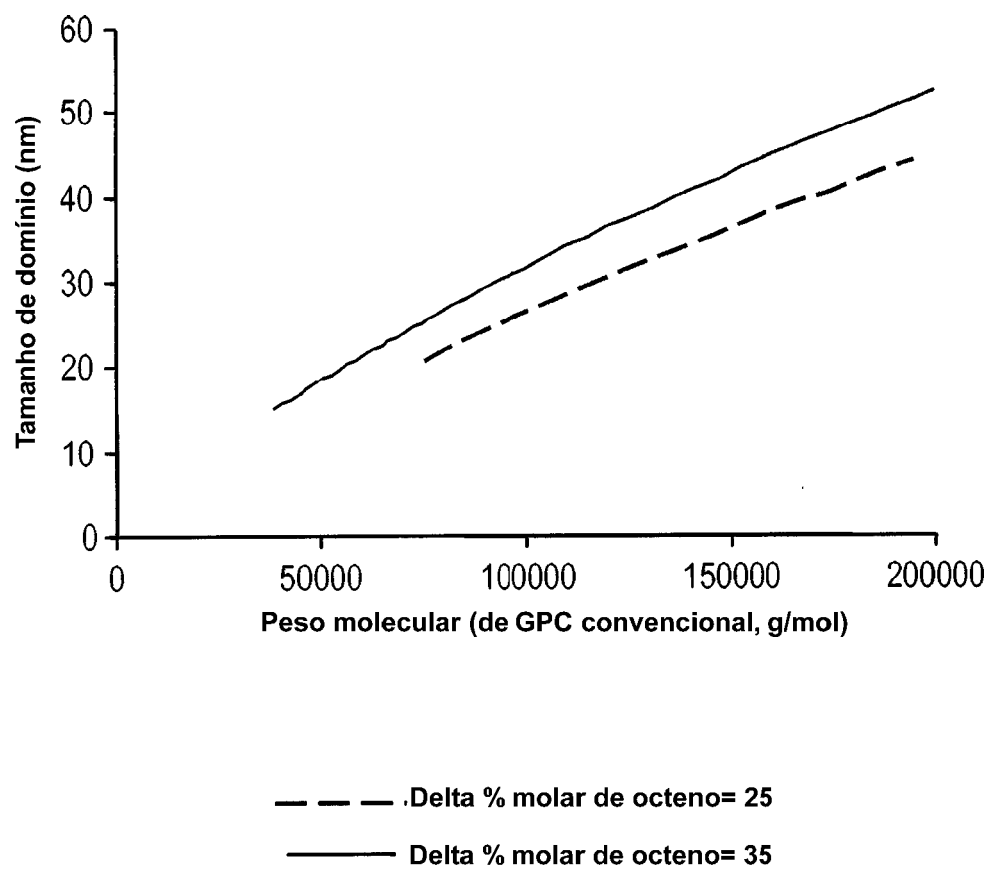


FIG.1

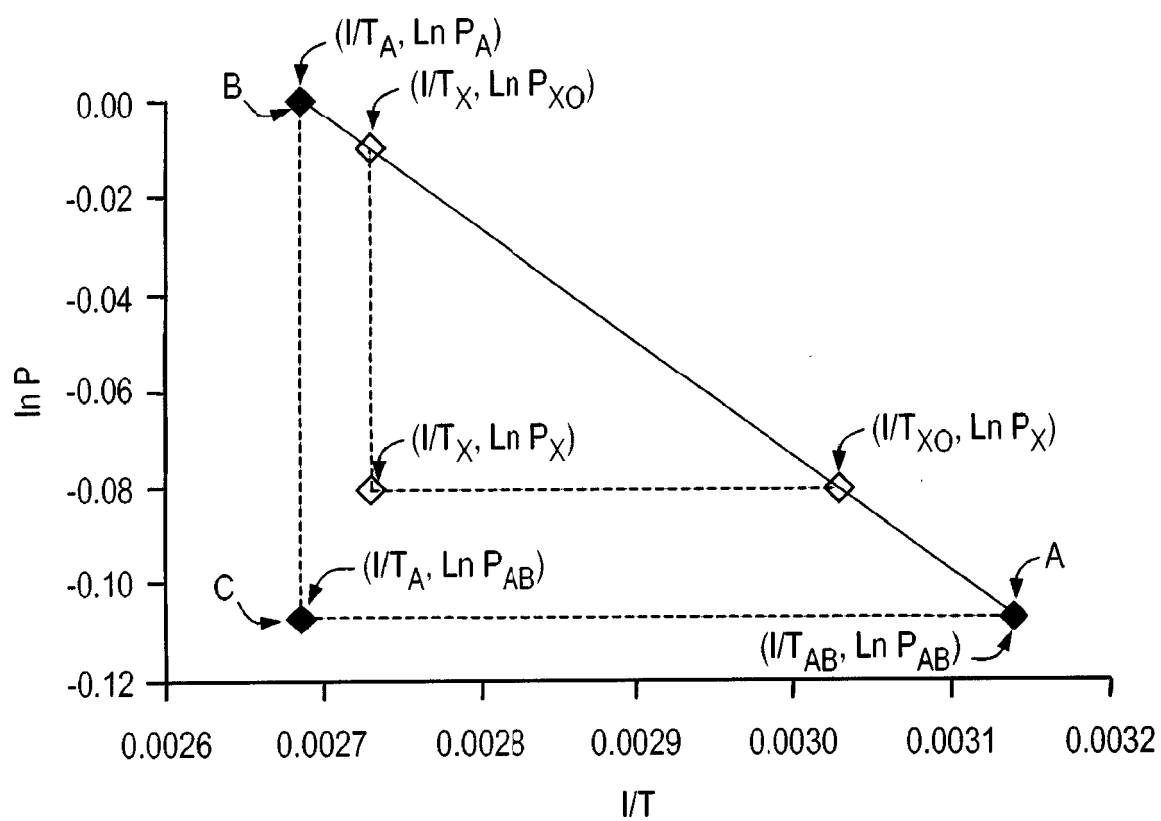


FIG.2

3/26

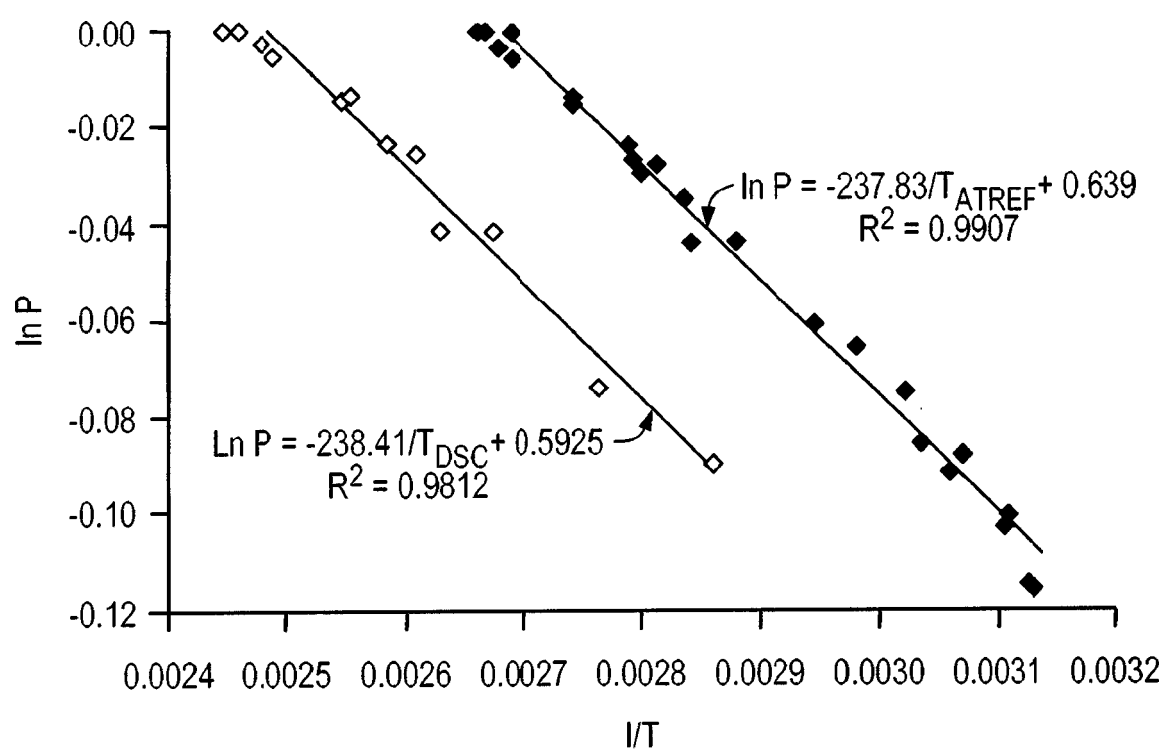
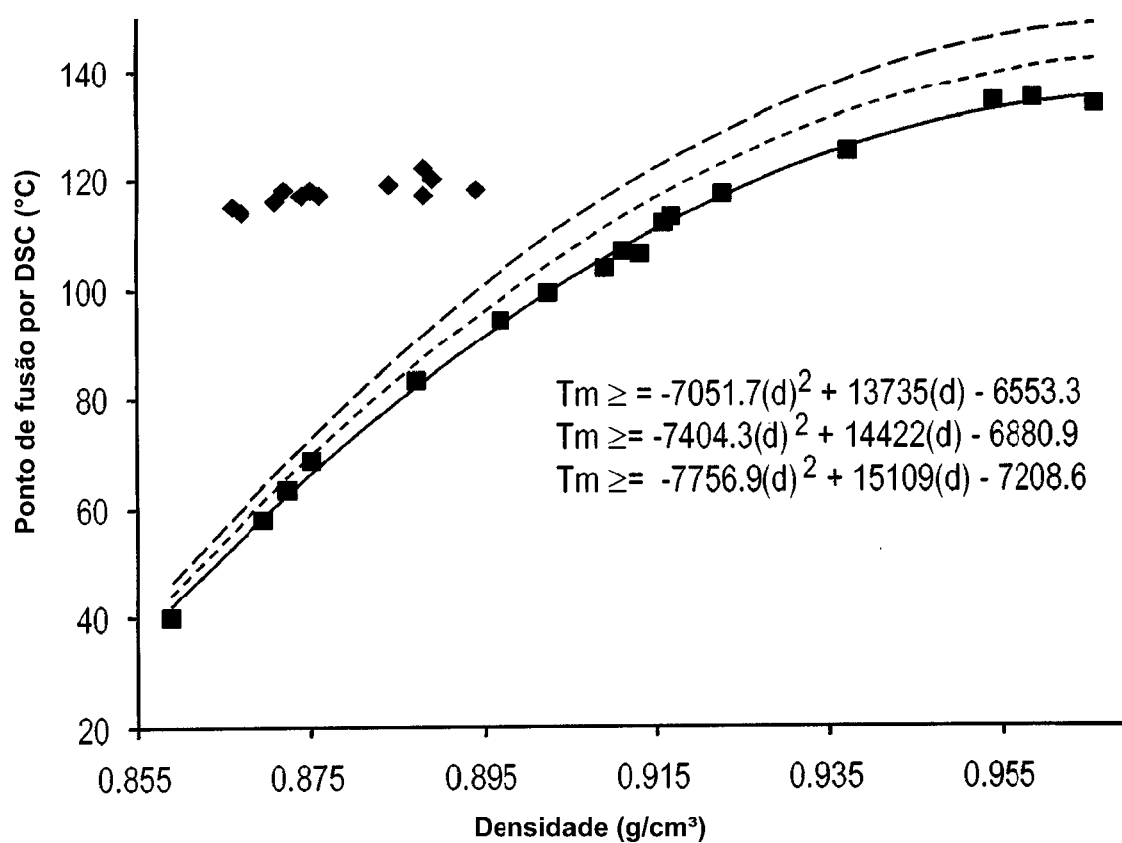


FIG.3



◆ Exemplos inventivos

■ Copolímeros aleatórios comparativos

Copolímeros aleatórios comparativos (+5%)

Copolímeros aleatórios comparativos (+10%)

— Polímeros (de copolímeros aleatórios comparativos)

--- Polímeros (de copolímeros aleatórios comparativos (+5%))

--- Polímeros (de copolímeros aleatórios comparativos (+10%))

FIG.4

5/26

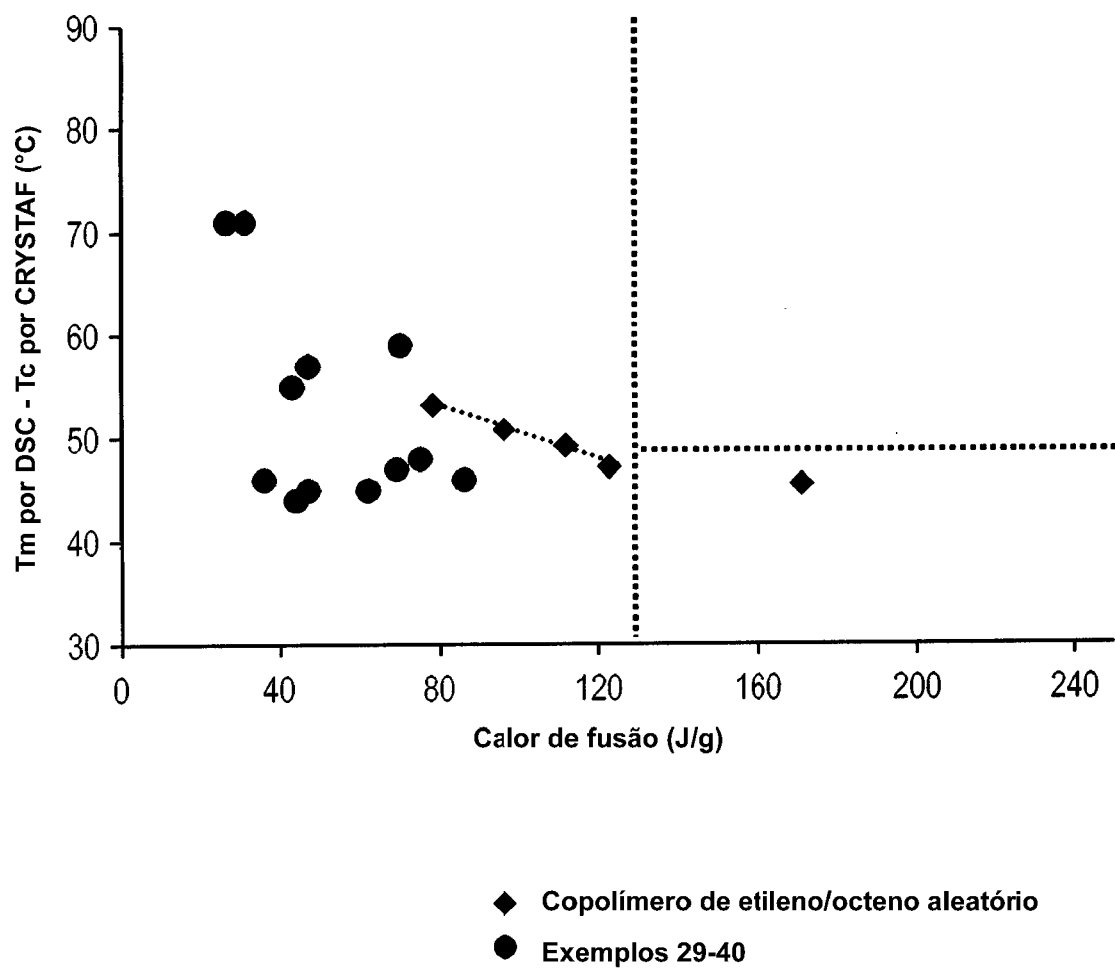
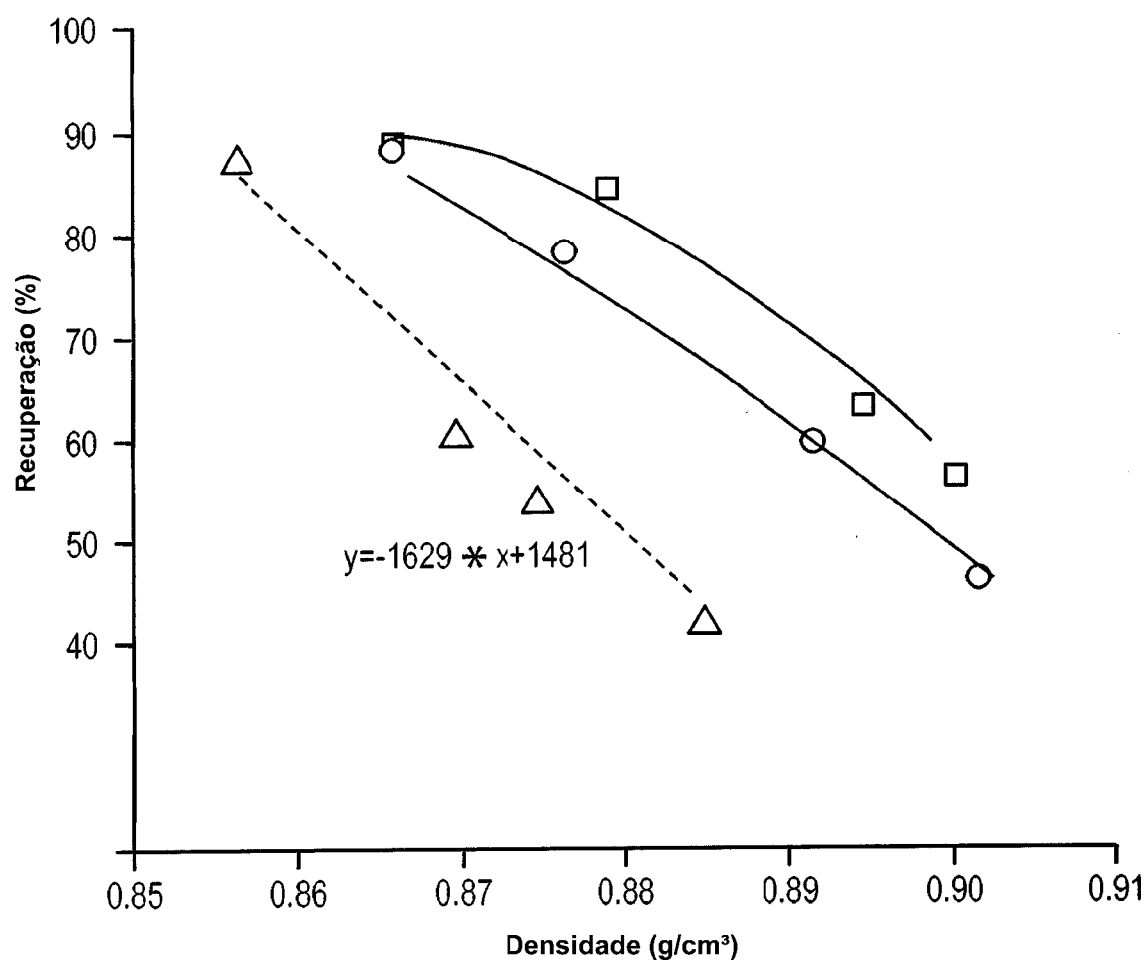


FIG.5

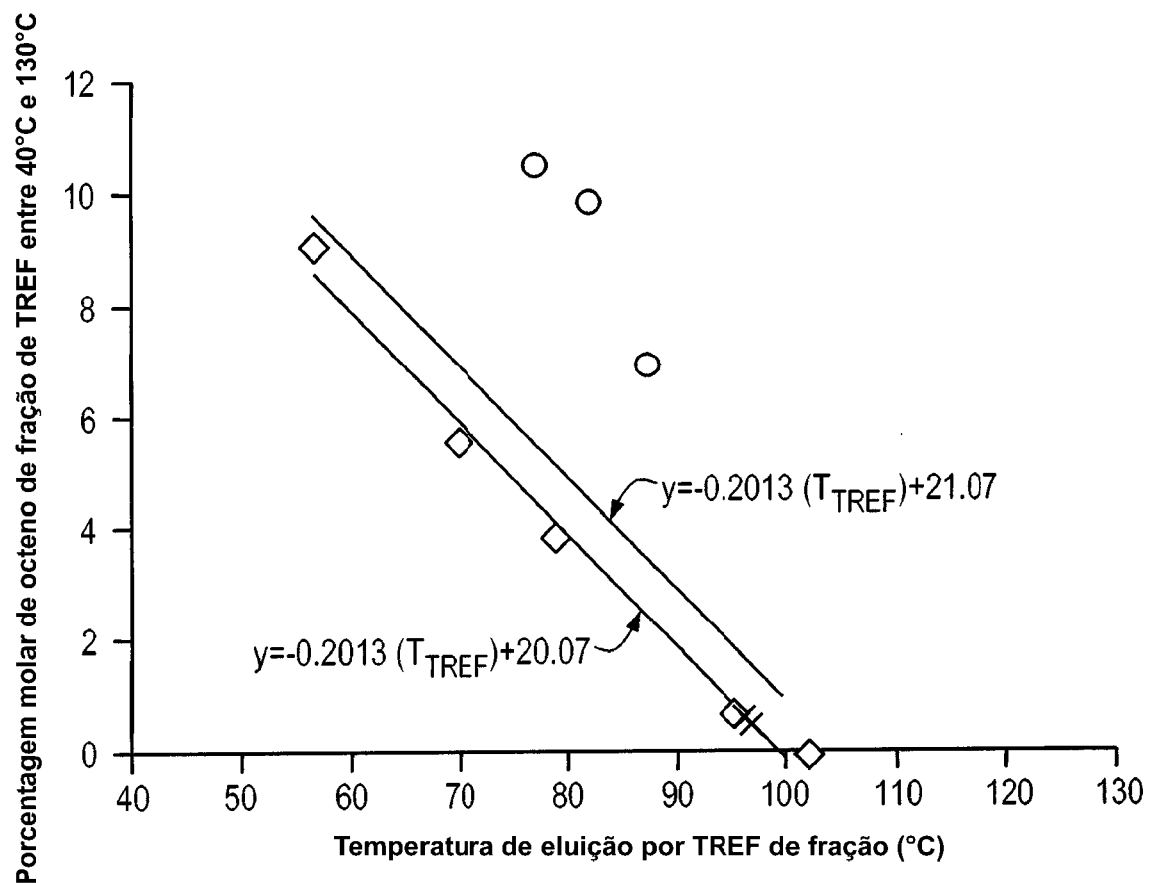
6/26



- Copolímtero de etileno/octeno em blocos
- Copolímtero de etileno/buteno em blocos
- △ Polímero DOW AFFINITY®

FIG.6

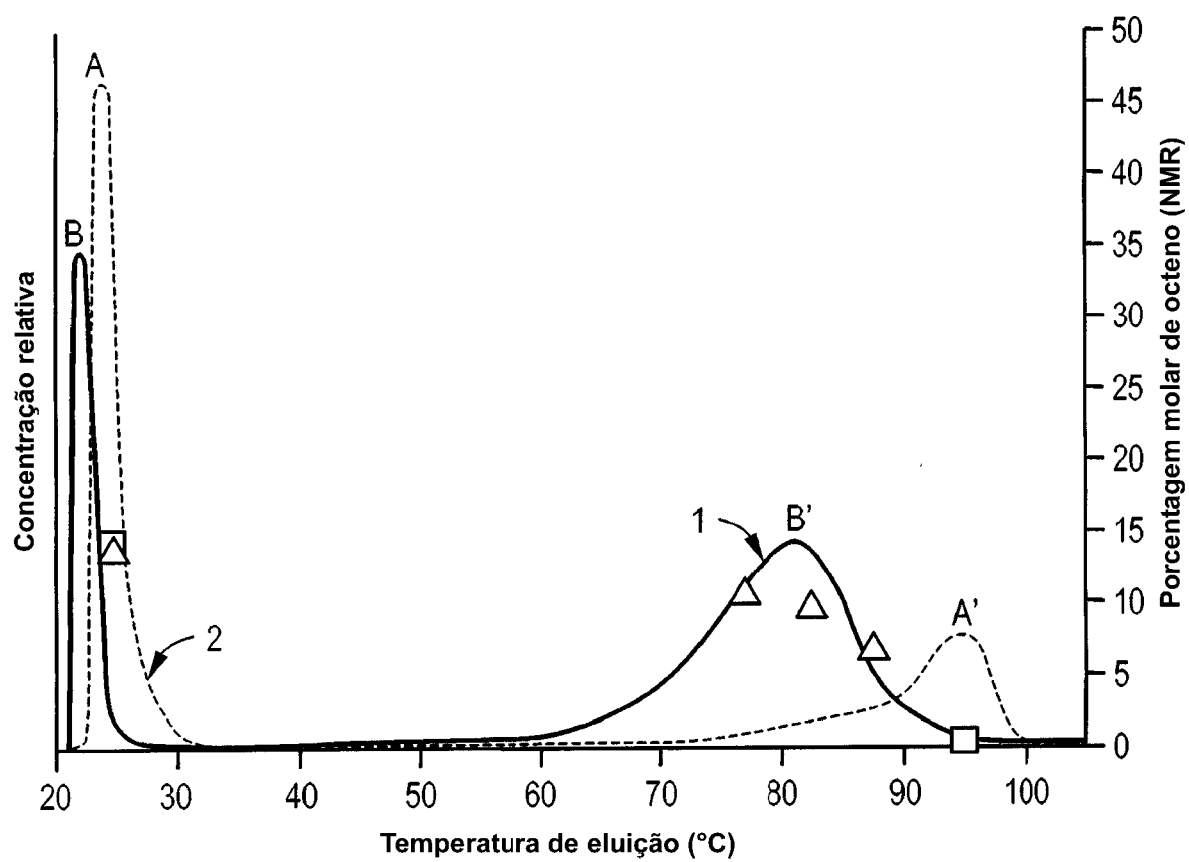
7/26



- ◇ EO aleatório
- Exemplo 5
- × Exemplos Comparativos E* e F*

FIG.7

8/26



Fração	Porcentagem molar de octeno (NMR)
A (<40°C)	14.5
B (<40°C)	14.1
A' (40°-130°C)	0.6
B' (40°-130°C)	9.1

FIG.8

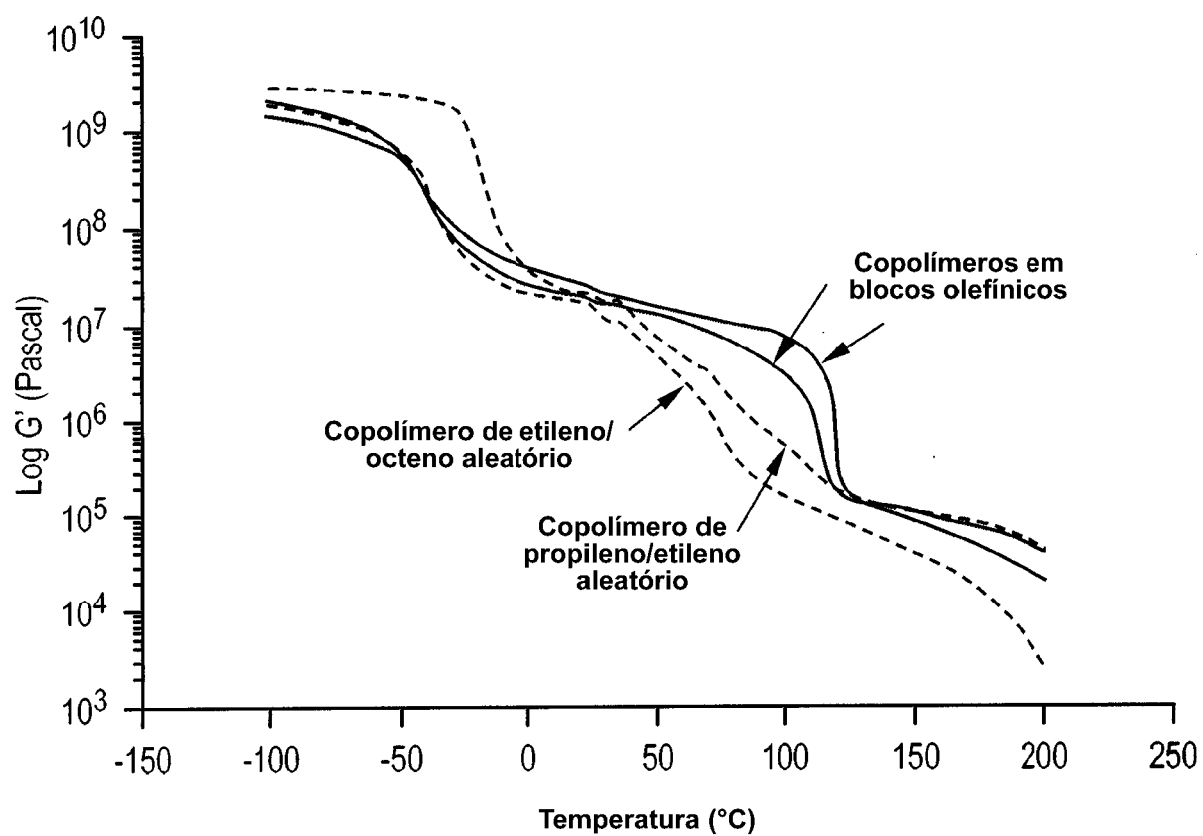


FIG.9

10/26

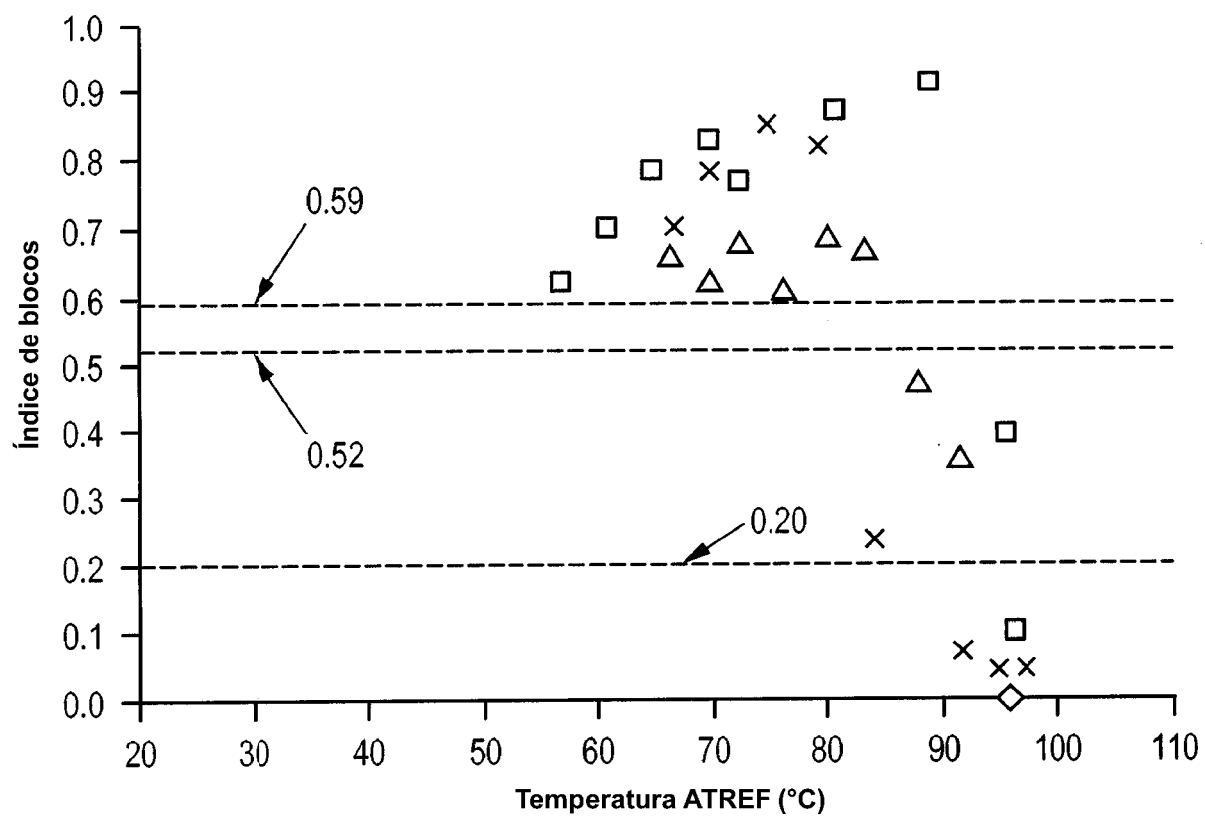


FIG.10

11/26

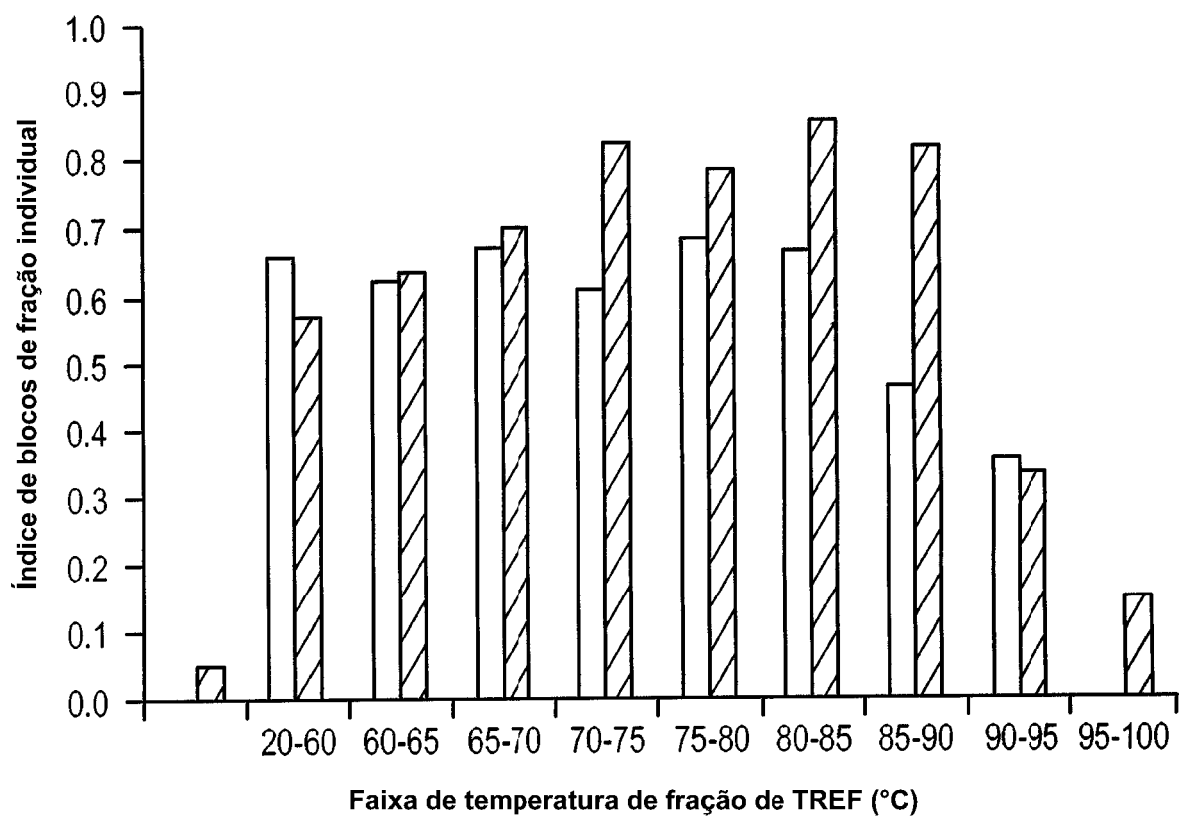


FIG.11

12/26

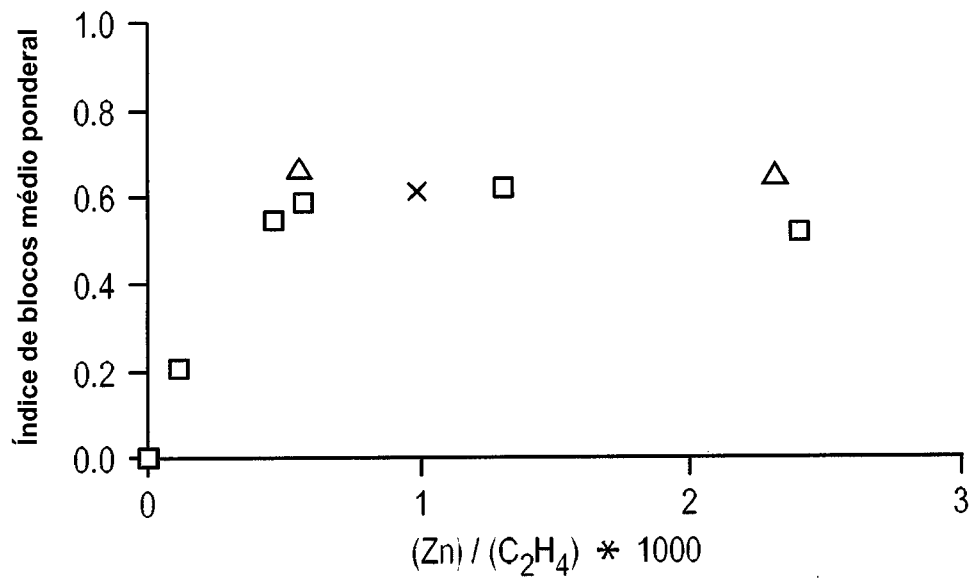


FIG.12

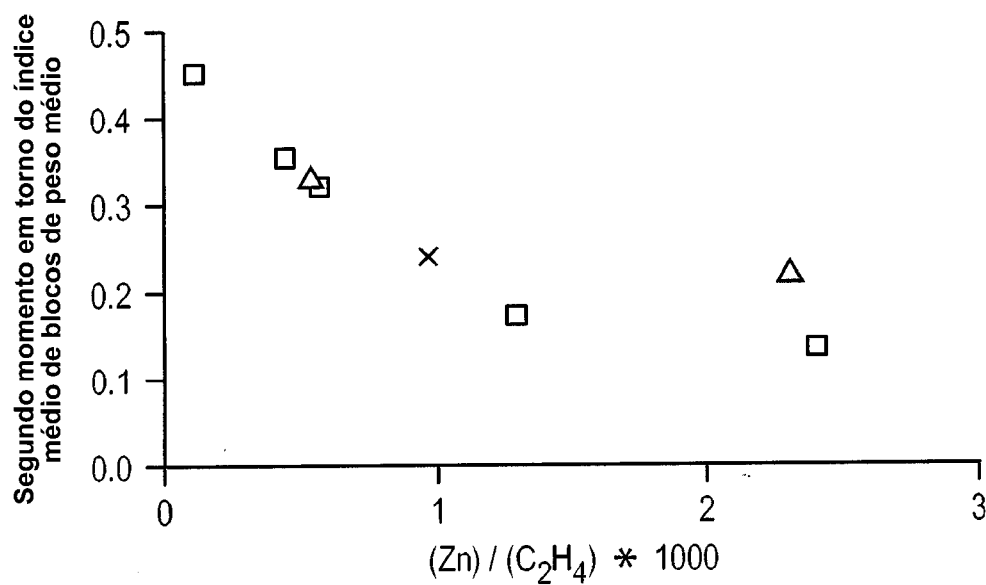
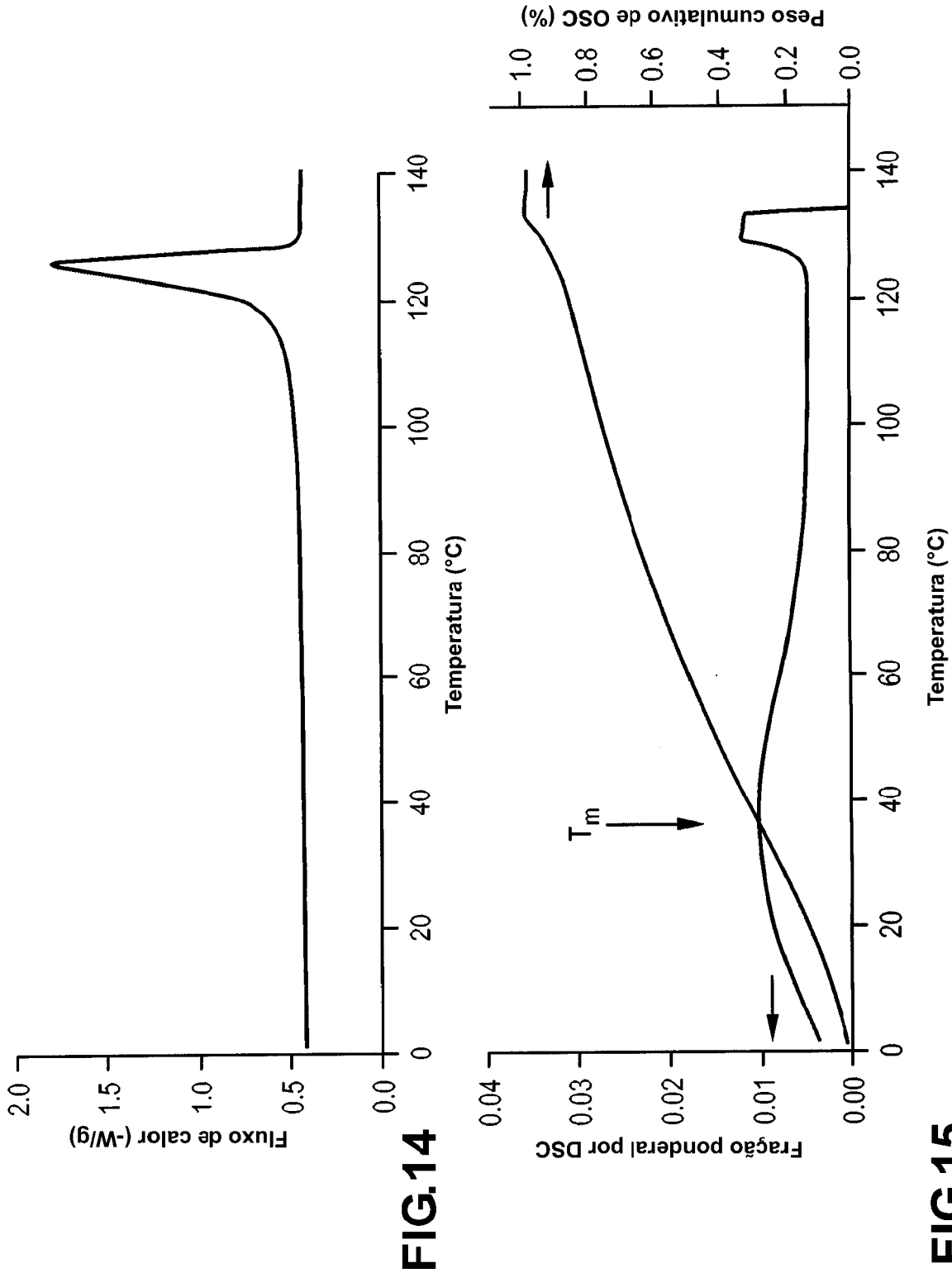
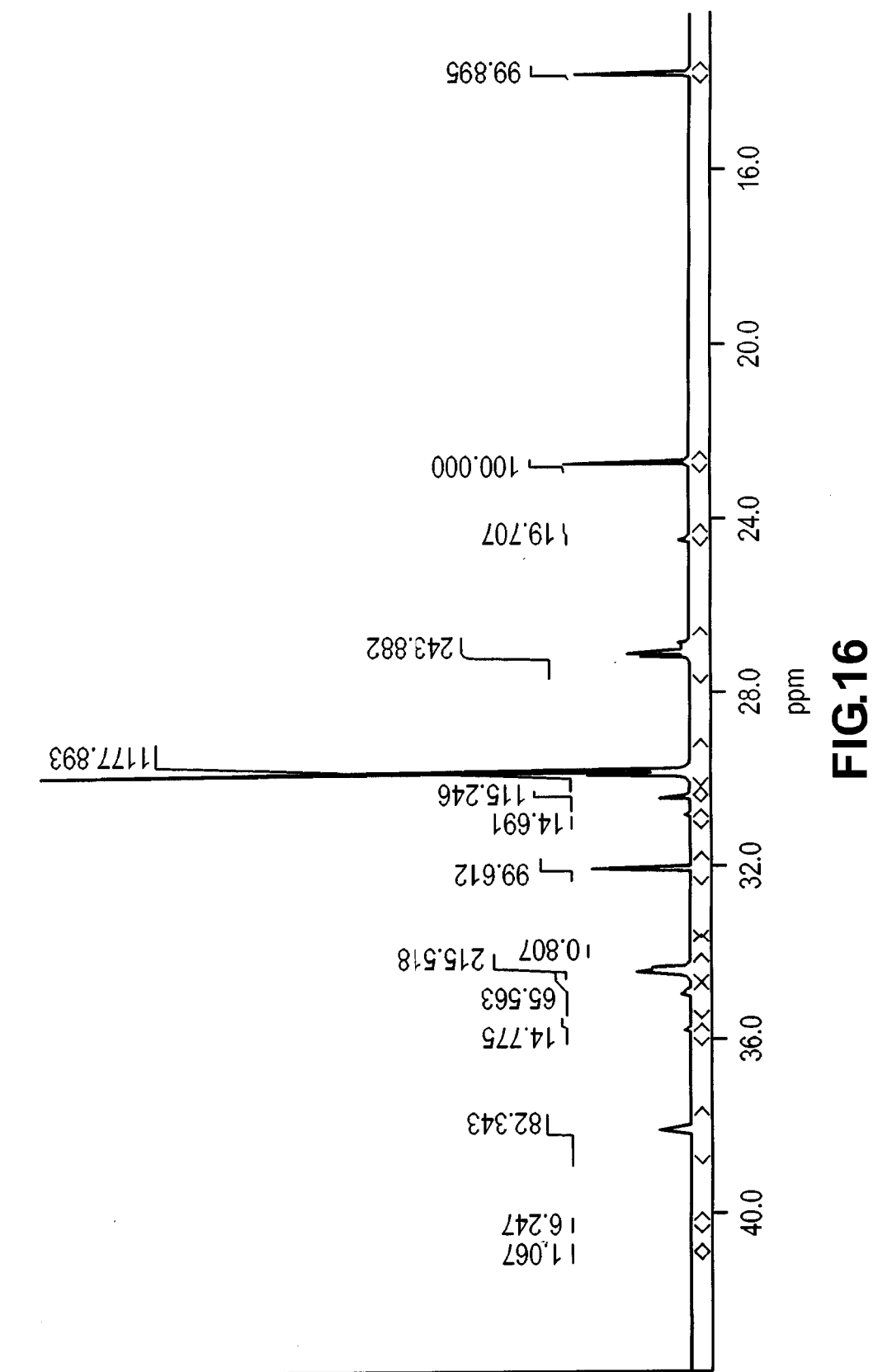


FIG.13





15/26

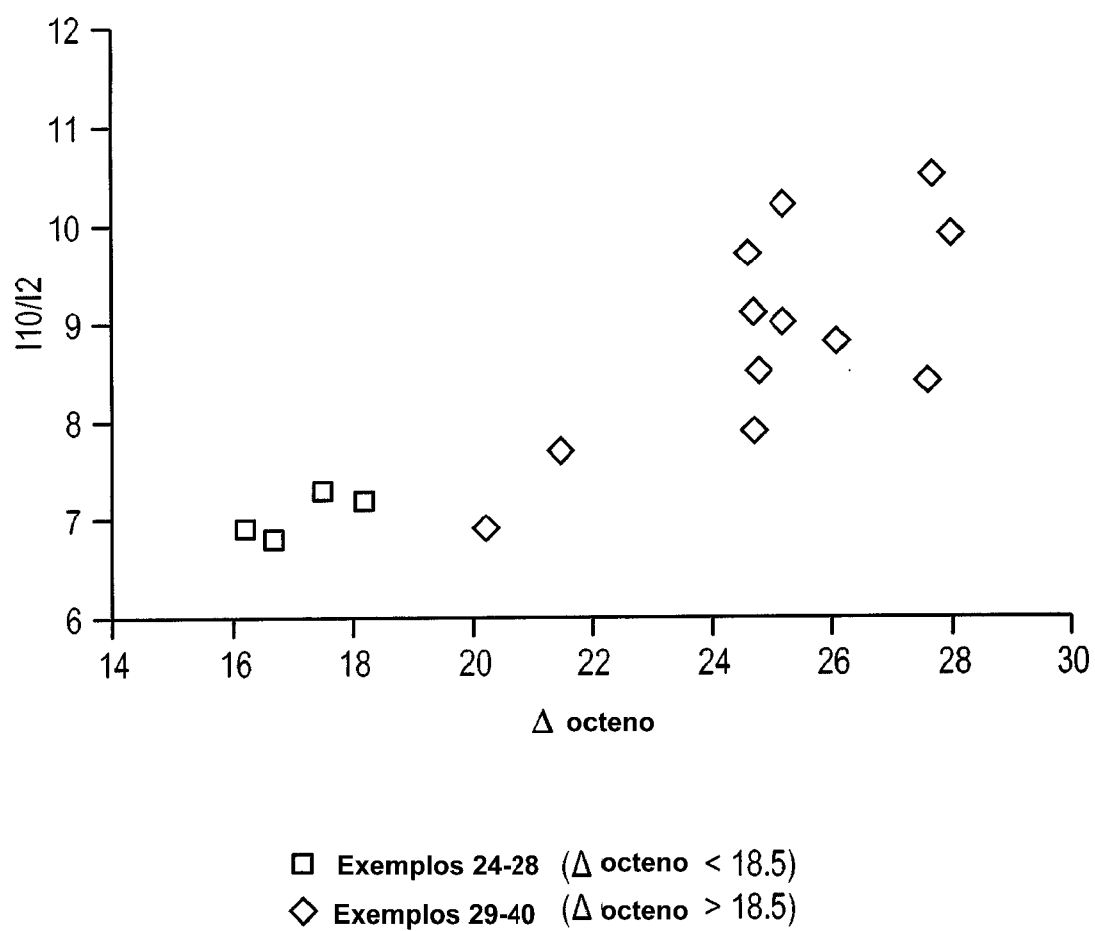


FIG.17

16/26

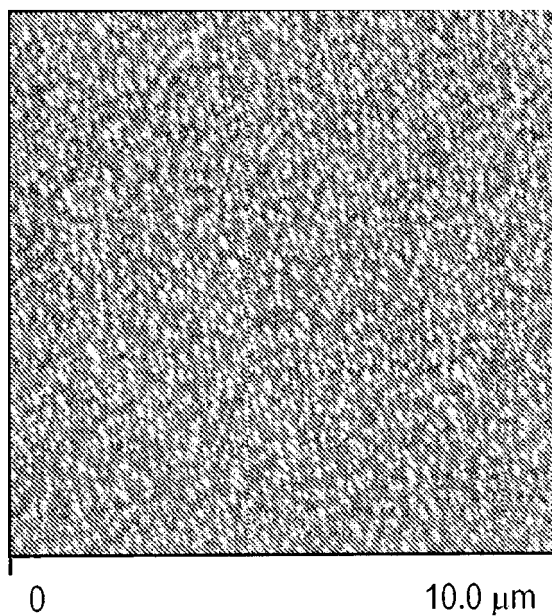


FIG.18

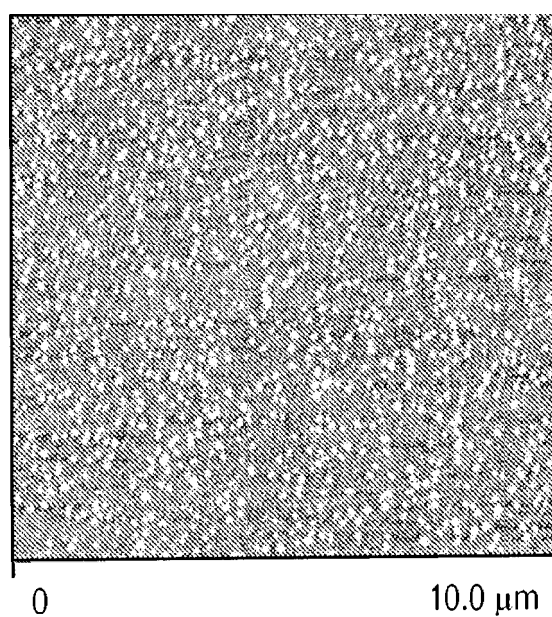


FIG.19

17/26

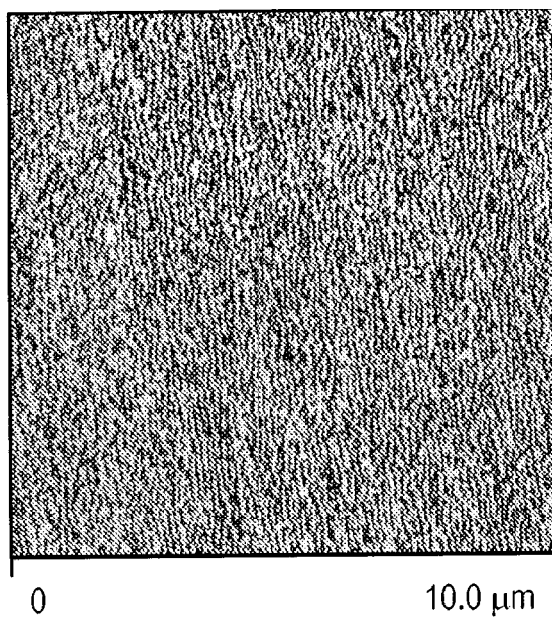


FIG.20

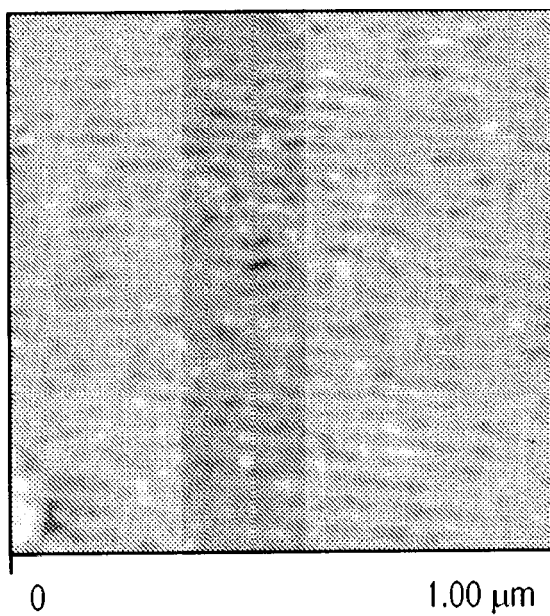


FIG.21

18/26

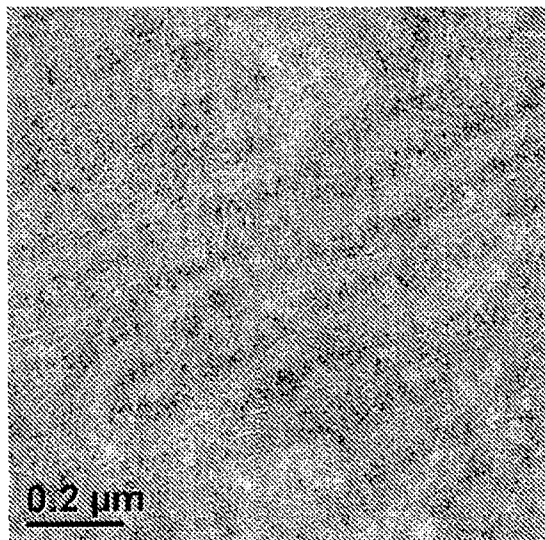


FIG.22

19/26

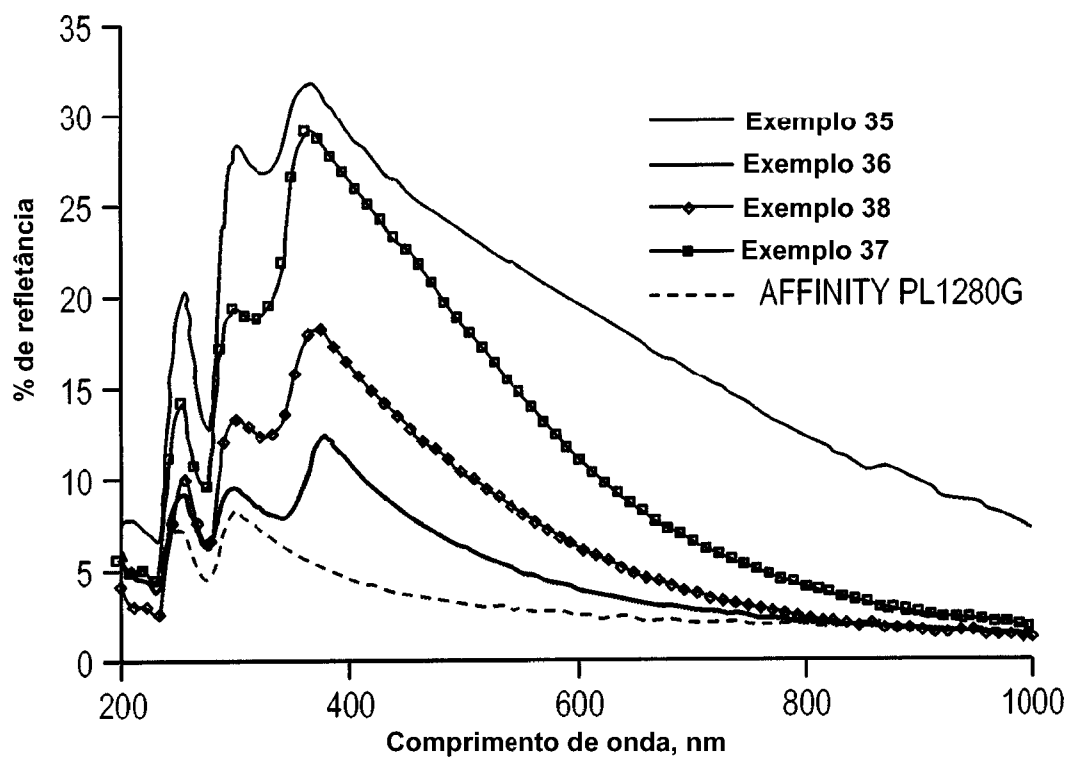


FIG.23

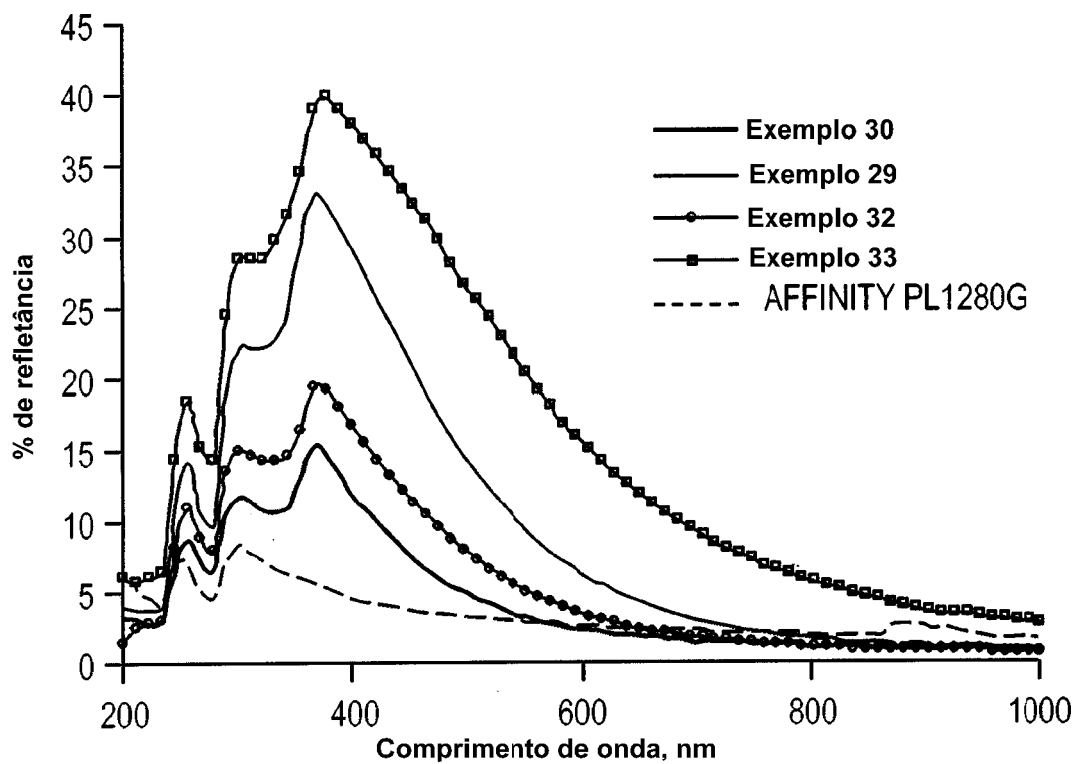


FIG.24

20/26

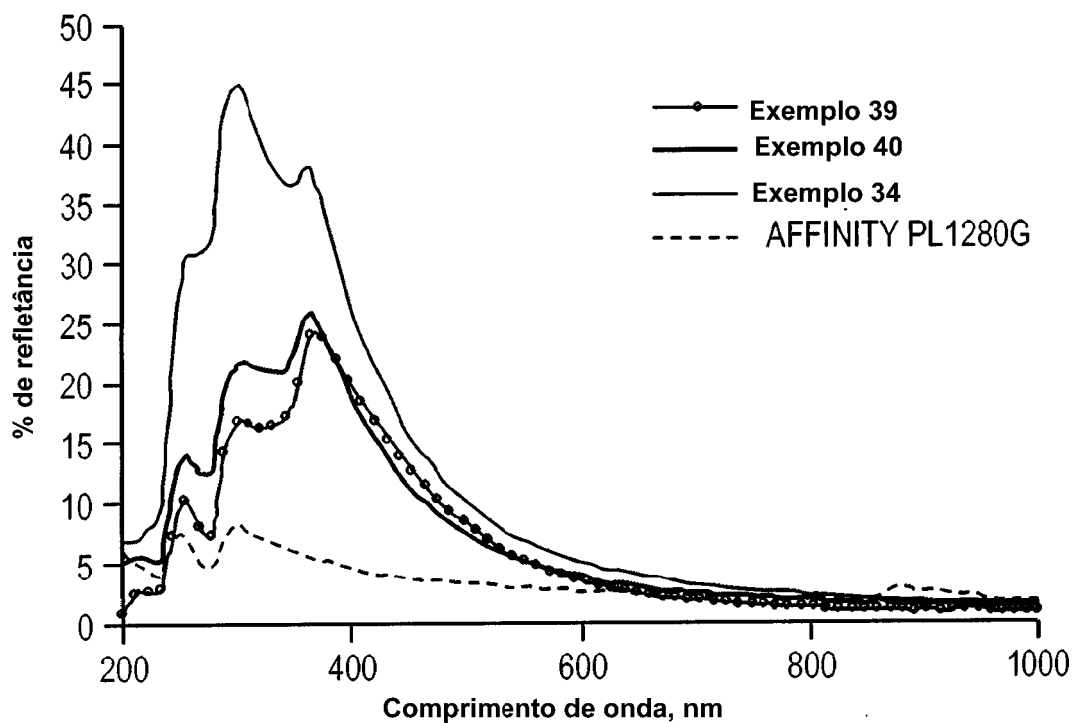


FIG.25

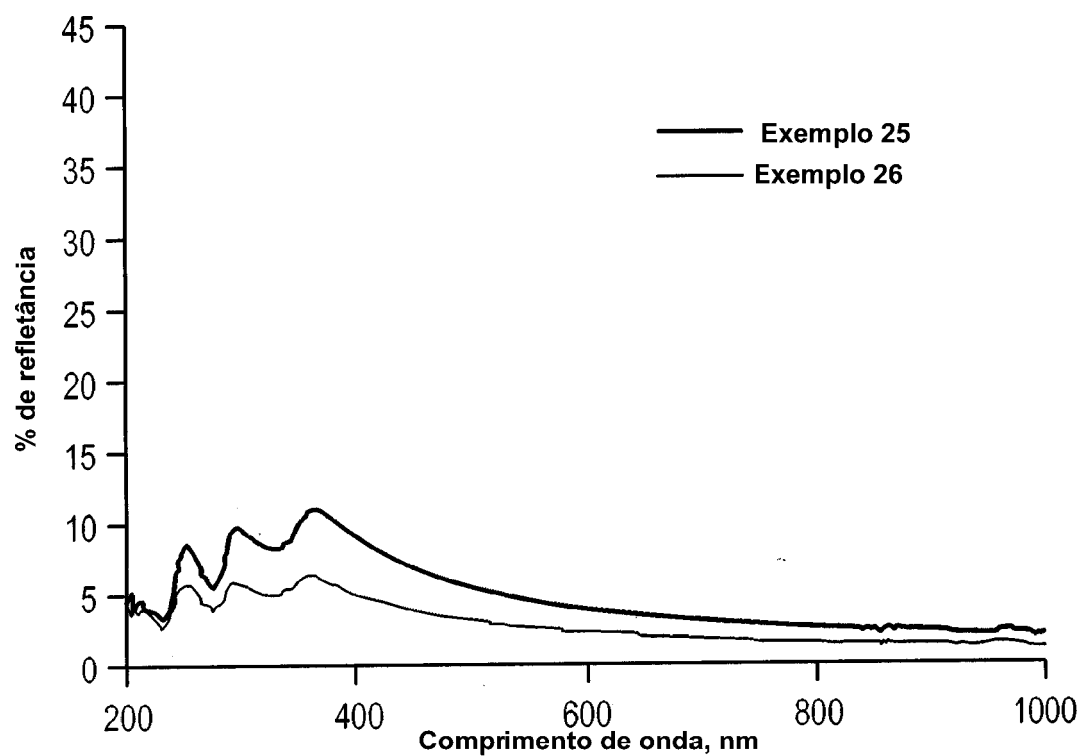


FIG.26

21/26

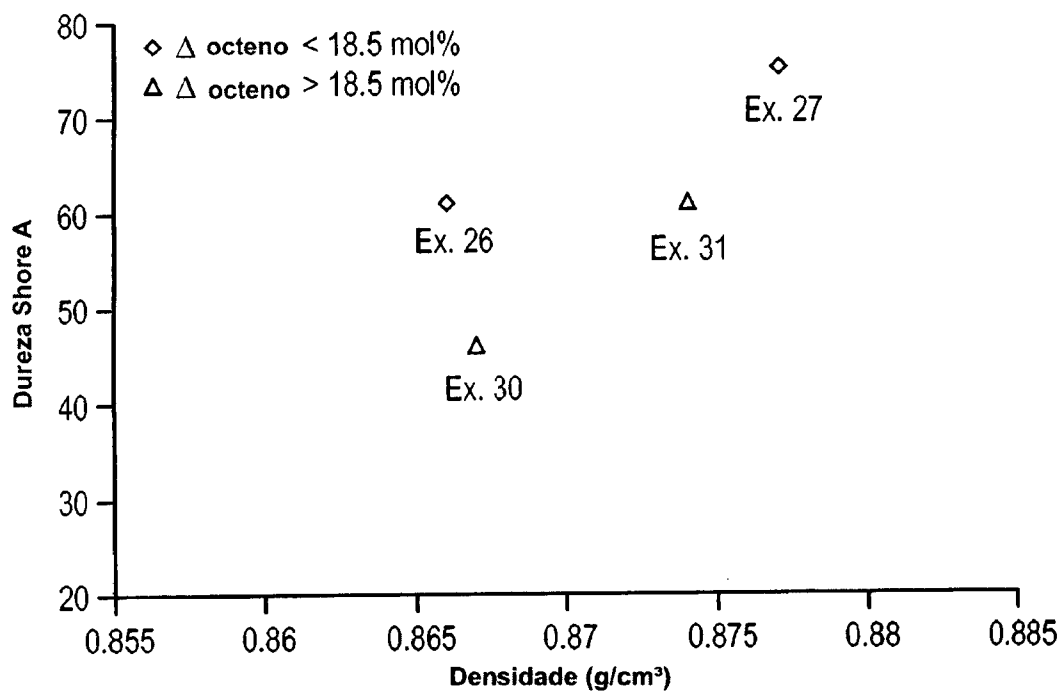


FIG.27

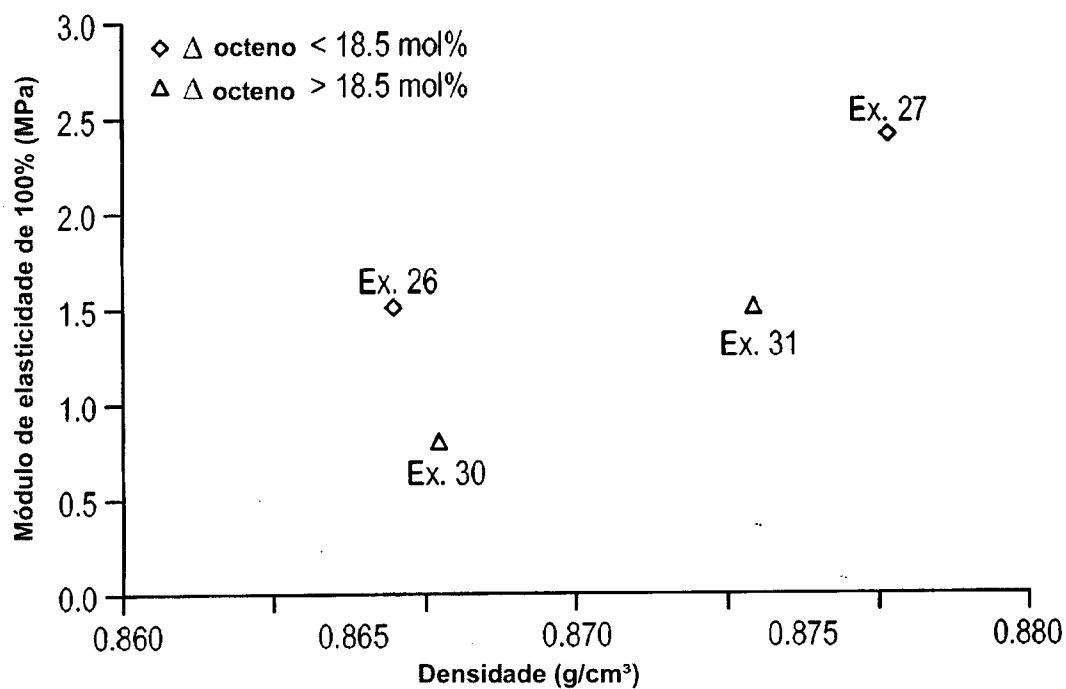


FIG.28

22/26

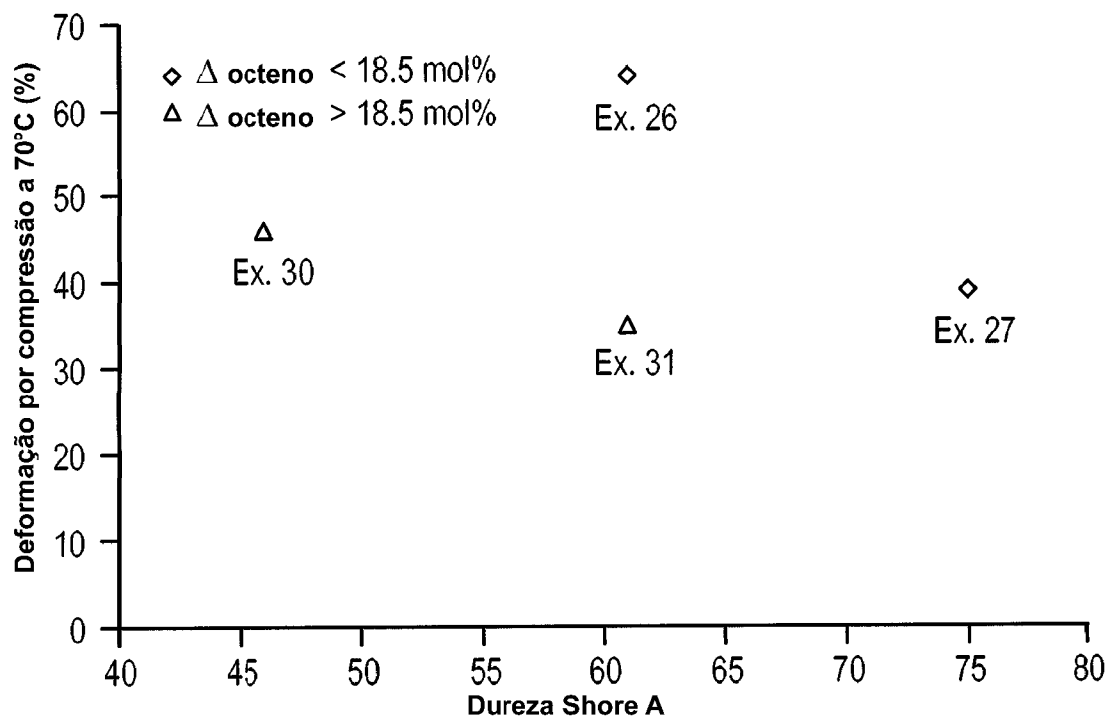


FIG.29

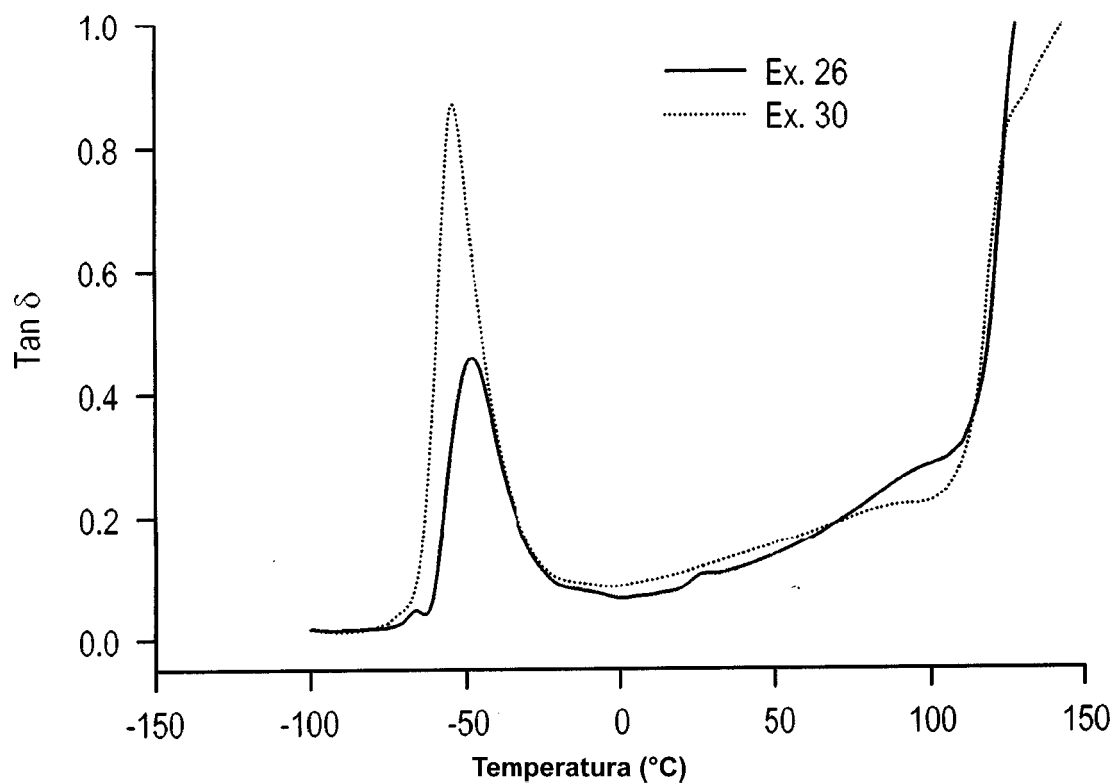


FIG.30

23/26

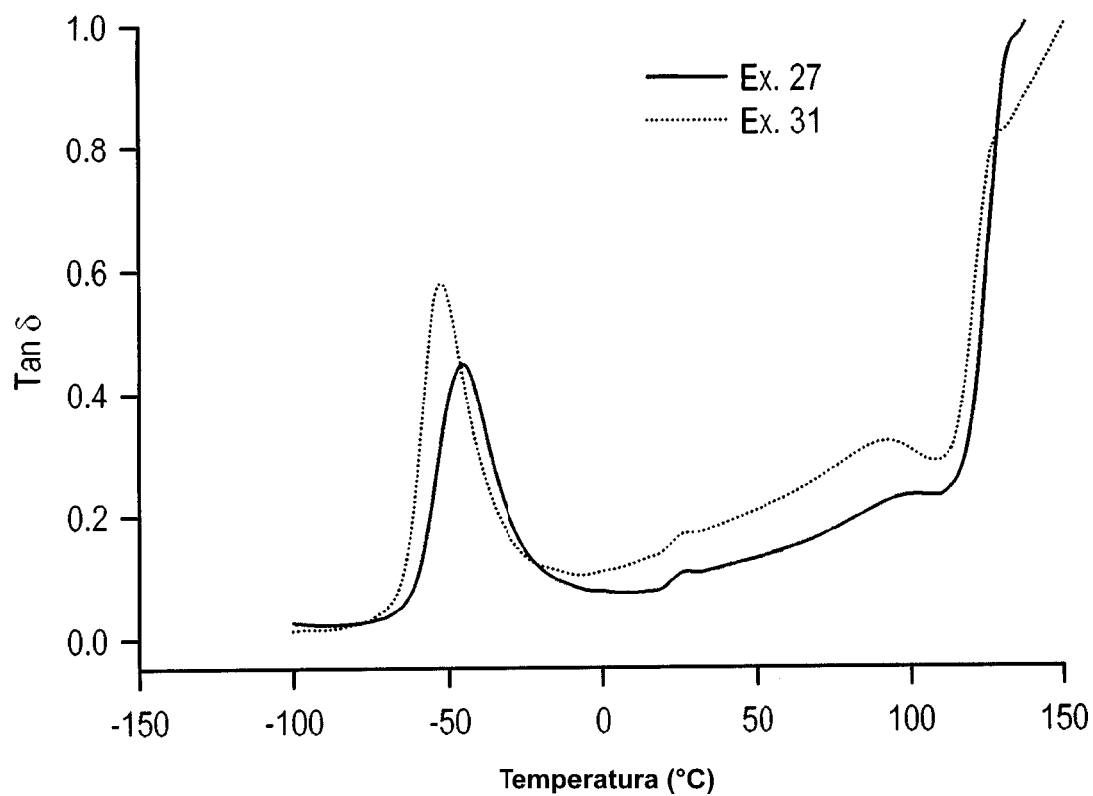


FIG.31

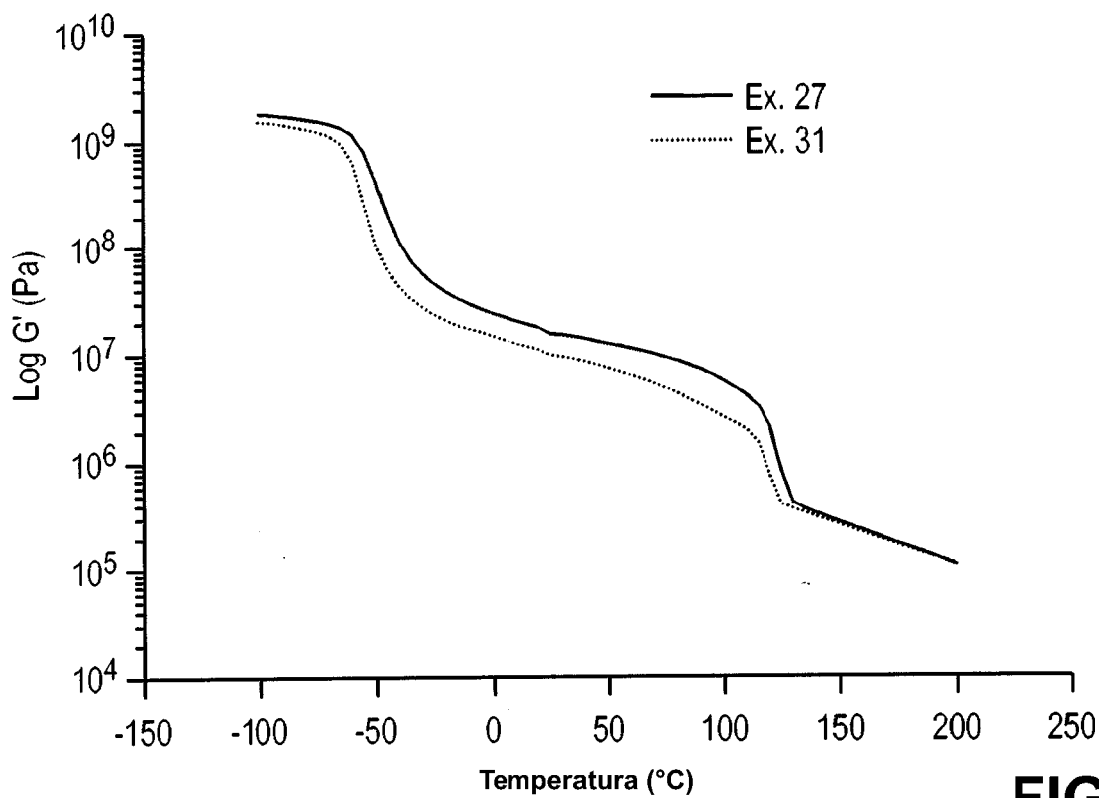
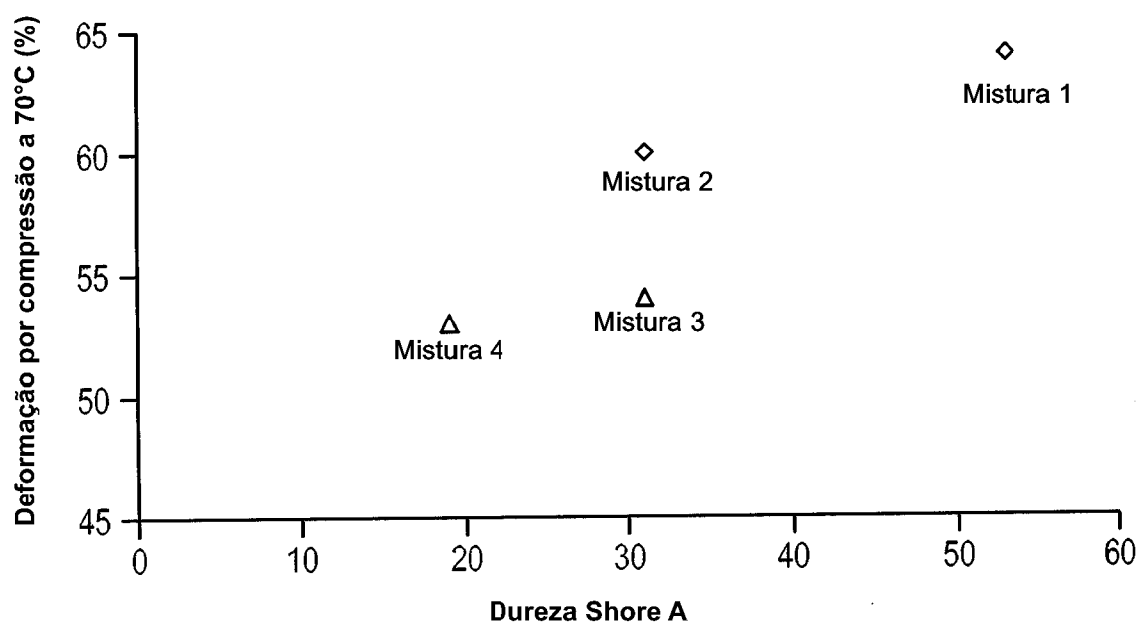


FIG.32

24/26



- ◇ Misturas contendo Exemplo 25 (Δ octeno < 18,5 mol%)
△ Misturas contendo Exemplo 29 (Δ octeno < 18,5 mol%)

FIG.33

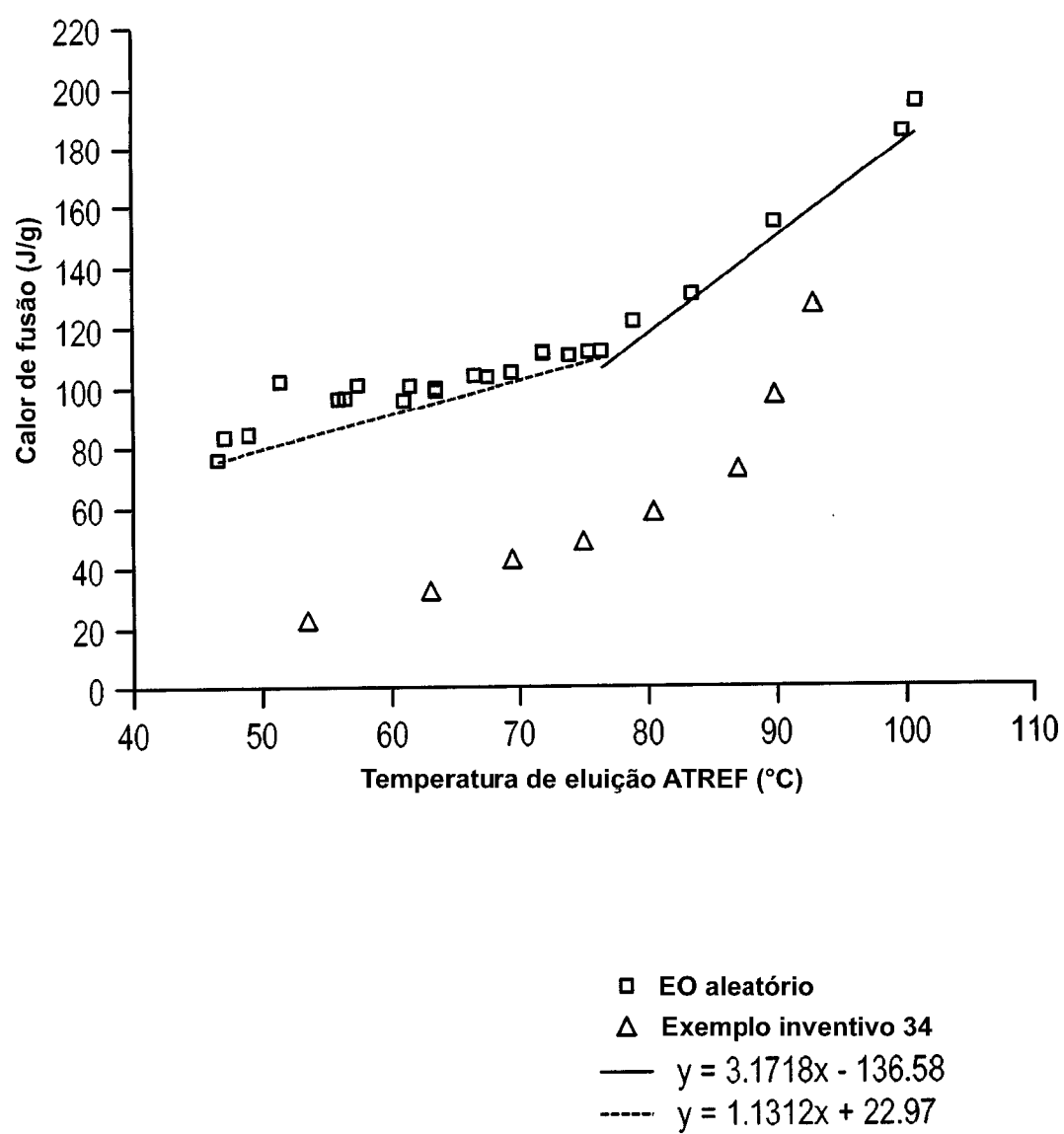
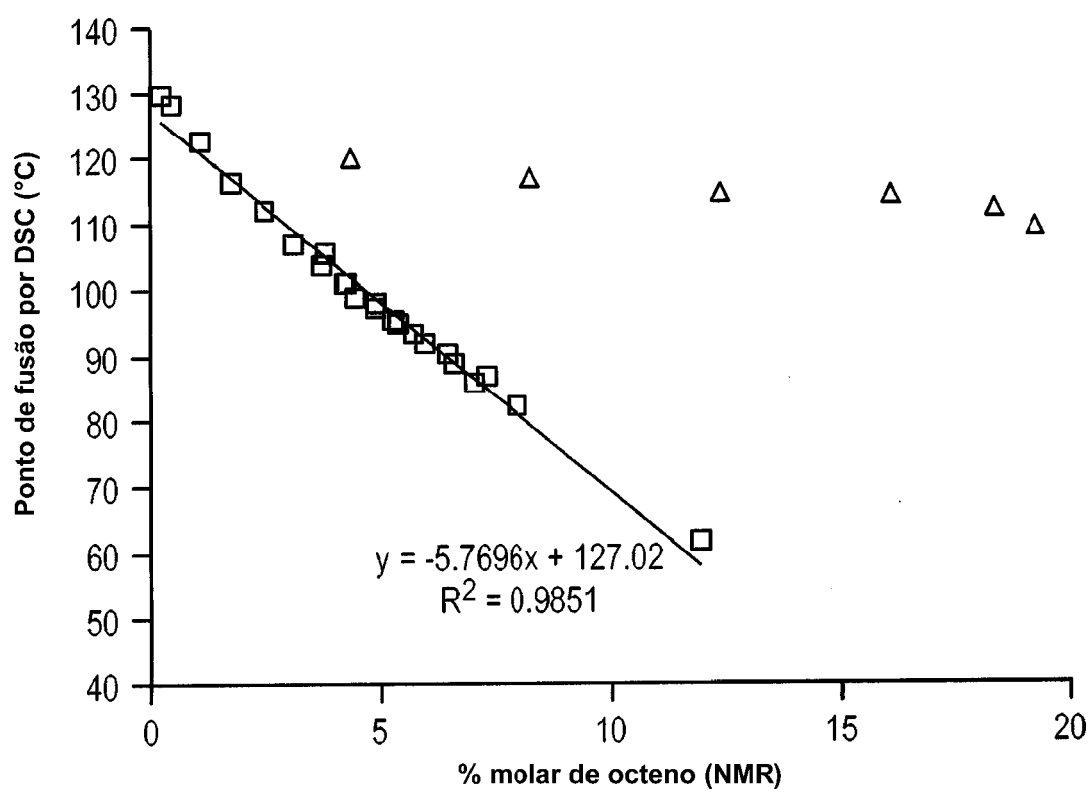


FIG.34

26/26



- EO aleatório
- △ Exemplo inventivo 34
- Linear (EO aleatório)

FIG.35