



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0811331-9

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 0811331-9

(22) Data do Depósito: 12/06/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 24/12/2008

(51) Classificação Internacional: B32B 27/08; B32B 27/10; C08F 210/16; B32B 27/18.

(52) Classificação CPC: B32B 27/08; B32B 27/10; C08F 210/16; B32B 27/18; B32B 2250/24; B32B 2307/31; B32B 2439/70.

(30) Prioridade Unionista: US 11/762,643 de 13/06/2007.

(54) Título: FILME MULTICAMADA

(73) Titular: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC., Sociedade Norte Americana. Endereço: 2040 Dow Center, Midland, MI 48674, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: RAJEN M. PATEL; DAVID W. FUCHS; PRADEEP JAIN; SEEMA KARANDE; MEHMET DEMIRORS; MARK GRANT SPENCER; KIM L. WALTON; ANGELA N. TAHA; PHILLIP P. HUSTAD; ROGER L. KUHLMAN; ANTHONY J. CASTELLUCCIO.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 11/12/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 11/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"FILME MULTICAMADA"Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a composições de interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma distribuição de peso molecular controlada e métodos para sua preparação e uso. Mais especificamente, a invenção refere-se ao uso de composições de interpolímero de etileno/ α -olefina em filmes multicamada.

Histórico da invenção

[0002] É desejável produzir composições de interpolímero de etileno/ α -olefina com distribuição de peso molecular controlada com boa relação custo-benefício. Em especial, composições de interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma distribuição de peso molecular multimodal (dois ou mais modos, quando no caso de dois, podendo ser alternativamente denominada bimodal ou multimodal) são frequentemente desejáveis para algumas aplicações, por exemplo, tubos para gás natural, esgotos, mineração, etc. Da mesma forma, algumas aplicações podem requerer composições em que uma porção de peso molecular baixo da composição de interpolímero de etileno/ α -olefina possui uma densidade mais alta do que uma porção de peso molecular alto da composição de interpolímero de etileno/ α -olefina. Infelizmente, até agora os processos disponíveis não controlam eficaz e eficientemente a distribuição nem resultam em composições com as combinações desejadas de densidade e peso molecular. Portanto, existe a necessidade de processos que possam controlar a distribuição de peso molecular ou que resultem em composições com as combinações desejadas de densidade e peso molecular. Também existe a necessidade de interpolímeros que tenham

propriedades melhoradas, por exemplo, termosselagem e entalpia residual, bem como camadas de filme e filmes melhorados tendo tais propriedades.

Sumário da invenção

[0003] Foram descobertos novos processos que resultam em controle eficaz da distribuição de peso molecular. Vantajosamente, os processos da invenção podem ser projetados para resultar em composições em que a porção de peso molecular baixo da composição de interpolímero de etileno/ α -olefina possui uma densidade mais alta do que uma porção de peso molecular alto da composição de interpolímero de etileno/ α -olefina. Da mesma forma, a composição de interpolímero de etileno/ α -olefina pode ser produzida num reator de polimerização simples, e/ou utilizar um catalisador único. Composições novas podem com freqüência resultar dos processos anteriormente mencionados. As composições novas compreendem uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina com uma distribuição de peso molecular multimodal e uma ou mais moléculas tendo um peso molecular em grama até aproximadamente ((o peso molecular de um ligante arila ou hidrocarbila de um pré-catalisador) $+28 +14 * X$), onde X representa um número inteiro de zero a 10, preferivelmente de zero a 8.

[0004] Filmes multicamada novos foram descobertos e compreendem:

- (A) uma camada base compreendendo um primeiro polímero
- (B) uma camada de união compreendendo um segundo polímero; e
- (C) uma camada selante compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina,

sendo que a camada de união está entre a camada base e a

camada selante e sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina da camada selante tem uma curva DSC definida por uma área sob a curva DSC da temperatura de pico de fusão até o final da fusão de cerca de pelo menos 17 % e, na maioria dos casos de cerca de no máximo 50 %, da área total sob a curva de fusão DSC de -20oC até o final da fusão. O interpolímero pode ter um valor B maior que 0,98. Camadas de filme novas também foram descobertas, e compreendem um ou mais interpolímeros de etileno/ α -olefina novos com uma curva DSC definida por uma área sob a curva DSC da temperatura de pico de fusão até o final da fusão de cerca de pelo menos 17 %, preferivelmente de pelo menos 18 %, da área total sob a curva de fusão DSC de -20oC até o final da fusão. Interpolímeros de etileno/ α -olefina novos foram descobertos e compreendem as seguintes características: uma densidade em g/cc e uma porcentagem em peso de α -olefina, % em peso, onde os valores numéricos de d e da % em peso correspondem à relação: $d \leq 0,0018 \text{ \% em peso} + 0,9297$ e/ou a relação $d \leq -0,0019 \text{ \% em peso} + 0,033$.

Breve descrição dos desenhos

[0005] As Figuras de 1 a 14 são uma série de slides explicando o comportamento em locais múltiplos nas copolimerizações;

[0006] As Figuras de 15 a 19 são curvas de calorimetria exploratória (DSC) para polímeros preparados dos Exemplos 4, 6, 12, 14 e 15, respectivamente;

[0007] A Figura 20 ilustra as distribuições de peso molecular de copolímeros de etileno-octeno;

[0008] A Figura 21 ilustra o efeito de fração molar de octeno sobre a fração de polímero de alto peso molecular;

[0009] As Figuras 22, 23, 24 e 25 mostram as curvas DSC e a temperatura de pico de fusão obtidas utilizando um DSC modelo Q1000 da TA Instruments para interpolímeros dos Exemplos 16, 17, 20 e 21, respectivamente;

[0010] A Figura 26 mostra a curva DSC e a temperatura de pico de fusão obtida utilizando um DSC modelo Q1000 da TA Instruments para o polímero do Polímero Comparativo A;

[0011] A Figura 27 mostra uma curva DSC e temperatura de pico de fusão obtida utilizando um DSC modelo 2920 da TA Instruments para o polímero do Polímero Comparativo A;

[0012] A Figura 28 mostra a curva DSC obtida utilizando um DSC modelo Q1000 da TA Instruments para interpolímero do Exemplo 22;

[0013] A Figura 29 é um gráfico que ilustra a densidade de interpolímero de etileno/ α -olefina como função da porcentagem em peso de 1-octeno para polímeros da invenção preparados utilizando dietil zinco (DEZ) e polímeros da invenção sem utilizar DEZ;

[0014] A Figura 30 é um gráfico que mostra a força média de pega a quente ("hot tack") (N), ou seja, a resistência média de pega a quente dos filmes multicamada da invenção de BB e CC vs. filmes multicamada comparativos de DD e EE;

[0015] A Figura 31 é um gráfico que mostra a força média de pega a quente (N), ou seja, a resistência média de pega a quente dos filmes multicamada da invenção de MM e NN vs. filmes multicamada comparativos de OO e PP;

[0016] A Figura 32 é um gráfico que mostra uma comparação da carga média de pico e da energia média total para um filme orientado compreendendo o interpolímero do Exemplo 22 e um filme orientado compreendendo o Polímero Comparativo G; e

[0017] A figura 33 ilustra um diagrama com a diferença na energia entre estados de transição de arila e alquila.

Descrição detalhada da invenção

[0018] Se e quando aplicados, os termos a seguir terão os significados a eles atribuídos para fins da presente invenção:

[0019] "Polímero" refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando-se monômeros, de um tipo igual ou diferente. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero".

[0020] "Interpolímero" refere-se a um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes), bem como o termo "terpolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Também abrange polímeros preparados através da polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.

[0021] O termo "copolímero em multibloco" ou "interpolímero em multibloco" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (designados "blocos") preferivelmente unidos de forma linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas de extremidade-a-extremidade com respeito à funcionalidade etilênica funcionalizada, em vez de em forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem na quantidade

ou tipo de comonômero neles incorporado, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotática ou sindiotática), regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo a ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade ou em qualquer propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições típicas do índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de extensão de bloco e/ou da distribuição de número de blocos devido ao processo típico de fabricação dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros em multibloco frequentemente possuem PDI de cerca de 1,7 a cerca de 2,9, de cerca de 1,8 a cerca de 2,5, de cerca de 1,8 a 2,2 ou de cerca de 1,8 a 2,1.

[0022] "Densidade" é testada de acordo com ASTM D792.

[0023] "Índice de Fusão (I_2)" é determinado de acordo com ASTM D1238 utilizando um peso de 2,16 kg a 190°C para polímeros compreendendo etileno como principal componente no polímero.

[0024] "Taxa de Fluxo de Fundido (MFR)" é determinada de acordo com ASTM D1238 utilizando um peso de 2,16 kg a 230°C para polímeros compreendendo propileno como principal componente no polímero.

[0025] "Distribuição de peso molecular" ou MWD é medida através de GPC convencional de acordo com o procedimento descrito por T.Williams e I.M.Ward, *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* (1968), 6(9), 621-624, onde o Coeficiente B é 1 e o Coeficiente A é 0,4316.

[0026] "Filme multicamada" refere-se a um filme que tem pelo menos duas camadas.

[0027] "Camada de união" refere-se a uma camada intermediária de uma filme multicamada, onde a camada intermediária pode promover a adesão entre duas camadas adjacentes da camada intermediária.

[0028] "Camada selante" refere-se a uma camada de um filme multicamada, onde a camada compreende um material capaz de selagem. Tipicamente, tal selagem pode ocorrer mediante exposição, por exemplo, a calor. Em algumas concretizações, a camada selante é uma camada mais distante do filme multicamada.

[0029] "Camada base" refere-se a um substrato de um filme multicamada, onde o substrato forma a base do filme.

[0030] Uma camada ou filme multicamada que é "substancialmente isento" de um aditivo ou composto refere-se a uma camada ou filme multicamada contendo menos de 20 % em peso, menos de 10 % em peso, menos de 5 % em peso, menos de 4 % em peso, menos de 3 % em peso, menos de 2 % em peso, menos de 1 % em peso, menos de 0,5 % em peso, menos de 0,1 % em peso ou menos de 0,01 % em peso do aditivo ou composto, com base no peso total da camada ou do filme multicamada.

[0031] Na descrição a seguir, todos os números aqui descritos são valores aproximados, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é utilizada em relação aos mesmos. Podem variar de 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, às vezes, de 10 a 20 por cento. Sempre que um valor numérico com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U for descrito, qualquer número incluído na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números a seguir

incluídos na faixa são especificamente descritos: $R=R^1+k*(R^U-R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento, com um incremento de 1 por cento, ou seja, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento...50 por cento, 51 por cento, 52 por cento... 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números R, conforme acima definido, é também especificamente descrita.

Controle de Peso Molecular e Densidade

[0032] Descobriu-se que a distribuição de peso molecular de um polímero resultante pode ser controlada. Por exemplo, ao se empregar as condições apropriadas de reação (ex: ambiente de reação homogênea bem misturada, uma concentração em estado constante ("steady state") de dois ou mais monômeros, tais como etileno e uma α -olefina, e um pré-catalisador ou catalisador apropriado) a divisão ("split") do peso molecular bimodal do polímero pode ser controlada através de frações molares (f) dos dois ou mais monômeros, n, de forma que a fração molar de monômero m é definida como:

$$f_m = \frac{[\text{monomero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{monomero}_i]}$$

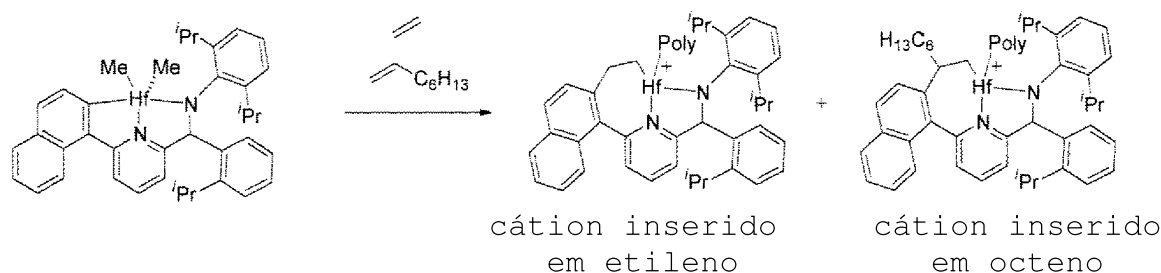
ou seja, a divisão de peso molecular pode ser controlada de forma a ser basicamente uma função das concentrações relativas de monômero em solução. Essas mesmas concentrações relativas de monômero, dependendo das condições de reação, também podem determinar a composição completa (ou seja, densidade) do polímero total.

[0033] Um aspecto de controle de pureza de monômero útil na presente invenção consiste em utilizar uma corrente

lateral de monômero em contato com um catalisador selecionado num reator de fluxo pistonado. Se o monômero for impuro, observar-se-á então uma exotermia menor que a esperada no reator de fluxo pistonado. Desta forma, a pureza do monômero é monitorada e ajustada, se necessário.

[0034] Embora sem se vincular a nenhuma teoria, os depositantes descobriram que a razão pela qual a relação de divisão concentração de monômero:peso molecular pode ocorrer é que uma espécie catalítica diferente pode ser preparada a partir de cada reagente de monômero. Isso significa que um polímero de peso molecular mais baixo é formado através de uma forma "inserido em etileno" do catalisador, ao passo que uma forma "inserido em α -olefina" do catalisador provê um polímero de peso molecular mais alto. Vantajosamente, isso resulta numa divisão de peso molecular que é controlada, controlando-se as quantidades relativas das diversas espécies catalíticas formadas.

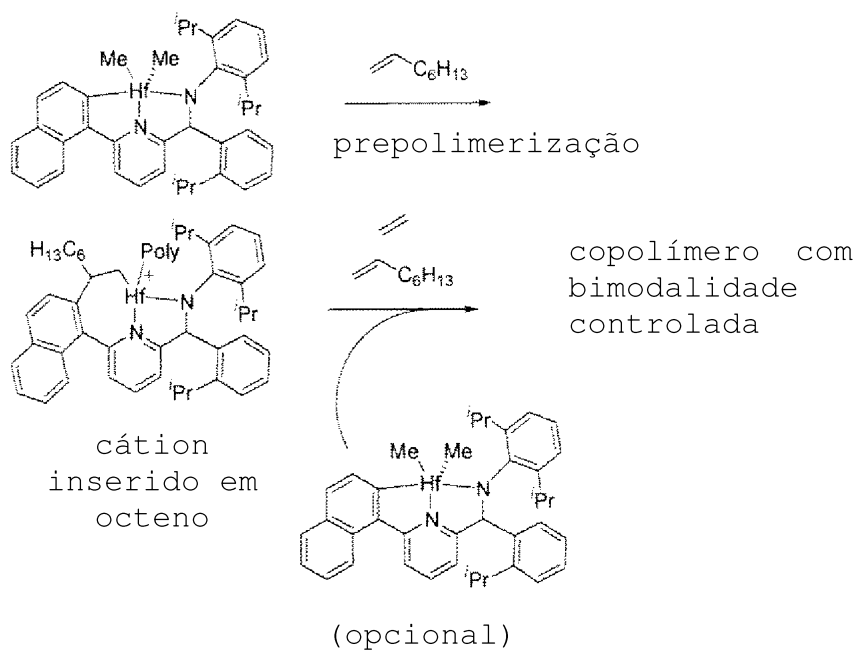
[0035] Como exemplo, acredita-se que o catalisador de háfnio abaixo possa ser preparado para formar um cátion inserido em etileno e um cátion inserido em octeno, na presença de etileno e octeno e sob condições de reação apropriadas que incluem, por exemplo, um ambiente de reação homogênea bem misturada.



[0036] Mistura de catalisadores (e, portanto, divisão de polímero) determinada pela relação de etileno para

comonômero.

[0037] Portanto, a presente invenção permite o controle da divisão de peso molecular de diversas formas. Um método da presente invenção envolve alterar a estrutura do ligante de um dado catalisador para afetar a divisão resultante para um dado copolímero de densidade completa. Assim, pode-se selecionar pré-catalisador(es) apropriados para a polimerização para controlar as concentrações de um cátion inserido em etileno e/ou cátion inserido em octeno e, assim, controlar a divisão de peso molecular resultante. Alternativamente, a presente invenção permite controlar a divisão de polímero a partir de um dado precursor catalítico. Por exemplo, tal método poderia consistir em fazer uma pré-reação ou pré-polimerização, por exemplo, contatando-se um pré-catalisador com um único monômero para gerar as concentrações de espécies catalíticas desejadas, e então alimentar uma parte ou todo esse produto de pré-reação ao reator. Isso poderia ser feito opcionalmente com a adição de pré-catalisador puro, provendo um alto grau de controle sobre a bimodalidade do polímero resultante.



[0038] Em outra alternativa da presente invenção, a divisão de polímero pode ser modificada alterando-se as variáveis do processo. Por exemplo, pode-se controlar a quantidade de catalisador inserido, controlando-se os gradientes da composição -- especialmente nos casos em que a inserção ocorre nos estágios iniciais de ativação catalítica. Num reator de solução em laço, por exemplo, um gradiente de composição monomérica pode ser obtido modificando-se a velocidade na qual o efluente de reator circula pelo reator. Isso pode resultar em diferenças na fração molar do comonômero em locais diferentes dentro do reator. O reator pode ser configurado para tirar vantagens dessa condição, mediante a colocação estratégica de pontos de injeção de catalisador e de monômero e/ou a sincronização do contato de dito catalisador e monômero.

[0039] Em outra alternativa ainda, um ou mais compostos podem ser sintetizados diretamente de forma que a relação

desejada de cátion inserido em etileno:cátion inserido em α -olefina possa ser controlada.

[0040] Processos Gerais para Utilizar um Pré-Catalisador para Controlar o Peso Molecular

[0041] Conforme acima citado, os depositantes descobriram diversas formas de controlar a distribuição de peso molecular na produção de uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina. Um dos processos compreende:

(a) selecionar pelo menos um pré-catalisador apropriado compreendendo pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila, sendo que cada molécula de pré-catalisador é essencialmente igual a qualquer outra molécula de pré-catalisador;

(b) contatar etileno, pelo menos uma α -olefina e dito pré-catalisador apropriado;

(c) selecionar relações de concentração etileno:alfa-olefina suficientes para ativar o pré-catalisador; e

(d) formar uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina sob condições de polimerização de reação contínua; e opcionalmente,

(e) selecionar uma divisão de peso molecular do interpolímero conforme determinado pelas frações molares (f) dos dois ou mais monômeros, n, de forma que a fração molar do monômero m seja definida como:

$$f_{nt} = \frac{[\text{monomero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{monomero}_i]}$$

para produzir uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina com uma distribuição de peso molecular bimodal ou multimodal controlada.

[0042] Outro processo compreende:

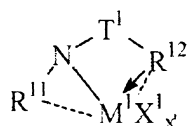
- (a) selecionar pelo menos um pré-catalisador apropriado compreendendo pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila, sendo que cada molécula de pré-catalisador é essencialmente qualquer outra molécula de pré-catalisador;
- (b) contatar pelo menos um composto orgânico, e dito pré-catalisador apropriado;
- (c) selecionar pelo menos uma concentração de composto orgânico suficiente para ativar o pré-catalisador, e
- (d) formar uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina sob condições de polimerização de reação contínua; e, opcionalmente,
- (e) selecionar uma divisão de peso molecular do interpolímero, conforme determinado pela concentração de um ou mais composto(s) orgânico(s) para produzir uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina com uma distribuição de peso molecular bimodal ou multimodal.

[0043] Contato de pré-catalisador apropriado com (1) Etileno e uma α -olefina ou (2) Composto Orgânico

[0044] Os pré-catalisadores apropriados podem ser selecionados de qualquer um que compreenda pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila. O arila pode ser qualquer molécula ou ligante que tenha uma estrutura de anel característica de, por exemplo, fenila, naftalenila, fenantrenila, antracenila, etc. O hidrocarbila pode ser qualquer molécula ou ligante compreendendo hidrogênio e carbono, tal como benzila. Adicionalmente, um heteroátomo tal como nitrogênio, oxigênio, etc., pode ser substituído com um ou mais átomos de carbono do arila ou hidrocarbila, de forma que o arila inclua heteroarila e hidrocarbila inclua heterohidrocarbila. De forma similar, um ou mais hidrogênios

no arila ou hidrocarbila podem ser substituídos com qualquer substituinte que não interfira substancialmente com a atividade desejada do pré-catalisador. Tais substituintes incluem, embora não se restrinjam a alquila, halo, nitro, amino, alcoxi, arila, alifático, cicloalifático, hidroxilado ou não substituído, e similares. Isso quer dizer que as estruturas químicas das moléculas são substancialmente iguais. Também são preferíveis as estruturas nas quais a tensão do anel pode ser aliviada do ligante metal-hidrocarbila quando contatadas com etileno ou com uma α -olefina.

[0045] Pré-catalisadores especialmente apropriados são selecionados do grupo consistindo de compostos de heteroarila substituídos com hidrocarbila, correspondendo à fórmula:



onde:

R^{11} é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila, e seus derivados inertemente substituídos contendo de 1 a 30 átomos, não contando hidrogênio, ou um derivado divalente do mesmo;

T^1 é um grupo em ponte divalente de 1 a 41 átomos, que não hidrogênio, preferivelmente de 1 a 20 átomos que não hidrogênio, e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano substituído com mono ou di-hidrocarbila C_{1-20} ; e

R^{12} é um grupo heteroarila C_{5-20} contendo funcionalidade de base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou piridin-2-ila substituído ou um derivado divalente do mesmo;

M^1 compreende háfnio ou outro metal do Grupo 4;

X^1 é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

x' é um número de 0 a 5, indicando o número de tais grupos X^1 ; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons, são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente, ou uma mistura das mesmas, em contato com um cocatalisador apropriado.

[0046] O pré-catalisador e os catalisadores opcionais, se desejado, são contatados com (1) etileno e uma α -olefina ou (2) um composto orgânico tal como, por exemplo, acetona ou uma mistura de cetonas ou (3) suas misturas, de forma e em quantidades suficientes para ativar o pré-catalisador. Um habilitado na técnica reconhecerá que um cocatalisador, tal como os descritos abaixo, pode ser útil neste estágio ou num estágio posterior. As condições geralmente variam dependendo do polímero desejado e dos equipamentos empregados. Porém, um habilitado na técnica poderá facilmente determinar as condições apropriadas utilizando este relatório, o histórico da invenção, o estado da técnica, e a experimentação de rotina. Orientação pode ser encontrada, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 6.960.635; 6.946.535; 6.943.215; 6.927.256; 6.919.407; e 6.906.160 aqui incorporadas por referência. Uma vantagem dos processos da presente invenção é que um catalisador único pode ser empregado num reator único.

[0047] As concentrações de etileno, α -olefina e/ou composto orgânico são tipicamente selecionadas para que sejam suficientes para ativar o pré-catalisador, e formar a composição de interpolímero de etileno/ α -olefina desejada com a distribuição de peso molecular desejada. Essas condições de ativação variam, dependendo dos reagentes e dos equipamentos empregados, podendo ser as mesmas, embora sejam

preferivelmente diferentes das condições de reação de polimerização contínua utilizadas para formar o interpolímero. Mais especificamente, a relação de monômero inicial utilizada durante a ativação pode ser a mesma, embora seja preferivelmente diferente da relação de monômero utilizada durante a polimerização de interpolímero. Embora essas relações com frequência variem de acordo com as condições de reação e com o produto desejado, a divisão de peso molecular do interpolímero pode geralmente ser controlada selecionando-se as frações molares (f) dos dois ou mais monômeros, n , de forma que a fração molar do monômero m seja definida como:

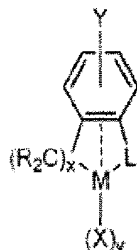
$$f_{nt} = \frac{[\text{monomero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{monomero}_i]}$$

[0048] Vantajosamente, o polímero resultante muitas vezes tem uma porção de peso molecular baixo que apresenta densidade mais alta do que a porção de peso molecular alto. Embora condições de reação de polimerização em batelada ou contínua possam ser empregadas, é preferível empregar condições de reação de polimerização contínua durante a formação do interpolímero. Porém, as condições de reação de polimerização contínua podem ainda ser empregadas mesmo se o pré-catalisador for ativado separadamente da polimerização principal.

Processos Gerais para Utilizar um Catalisador Sintetizado para Controle da Distribuição de Peso Molecular

[0049] Outro processo para o controle do peso molecular compreende contatar etileno, uma α -olefina, e um catalisador apropriado sob condições de reação suficientes para formar

uma composição de interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o catalisador compreende uma quantidade catalítica de uma molécula com a seguinte estrutura:



onde:

M = metal de Grupo 2-8, preferivelmente do grupo 4, como porção neutra ou carregada;

Y = qualquer substituinte incluindo anéis fundidos;

L = qualquer grupo ligante, especialmente um piridila ou piridilamida;

X = alquila, arila, alquila substituído, H ou hidreto, haleto ou outra porção aniônica;

y = um número inteiro de 0 até a valência completa de M;

R = alquila, arila, haloalquila, haloarila, hidrogênio, etc.;

x = 1 - 6, especialmente 2;

Linha pontilhada = ligação opcional, especialmente uma ligação fraca; e

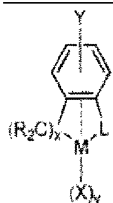
X e $(CR_2)_x$ pode ser ligado ou parte de um anel.

[0050] O uso de várias formas da estrutura catalítica anteriormente mencionada permite ao habilitado na técnica controlar diretamente as concentrações de uma forma do catalisador "inserido em etileno" do catalisador e de uma forma do catalisador "inserido em α -olefina". Ao se controlar diretamente essas concentrações, pode-se controlar a divisão de peso molecular do interpolímero. Isso permite ao habilitado na técnica empregar uma variação muito maior de

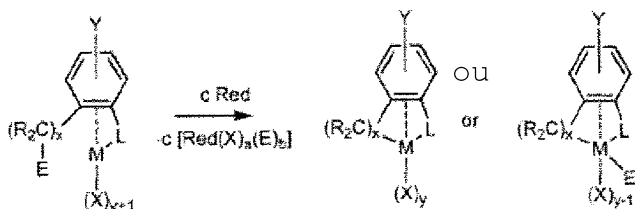
condições, e ao mesmo tempo controlar a distribuição de peso molecular. Por exemplo, é então possível controlar a distribuição de peso molecular numa faixa mais ampla de concentrações de monômero.

[0051] O catalisador acima pode ser sintetizado através de qualquer método conveniente.

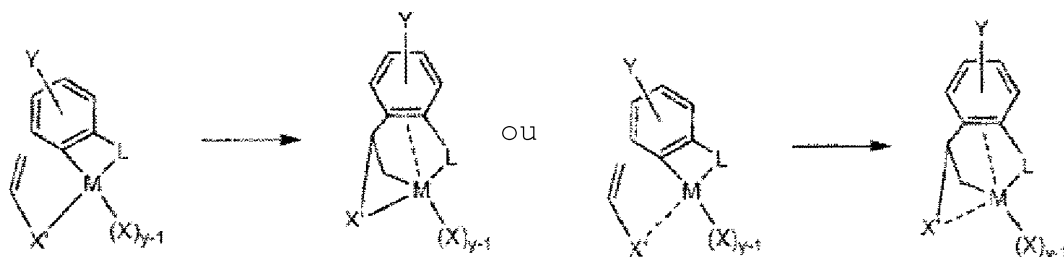
Estruturas Catalíticas



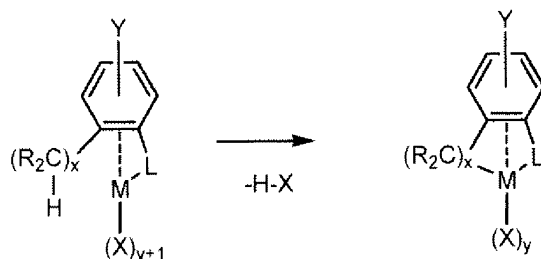
[0052] Possíveis métodos de síntese incluem acoplamento tal como



Inserção tal como



ou ciclometalação tal como



onde:

M = metal de Grupo 2-8, preferivelmente do grupo 4, como porção neutra ou carregada;

Y = qualquer substituinte incluindo anéis fundidos;

L = qualquer grupo ligante, especialmente um piridila ou piridilamida;

X = alquila, arila, alquila substituído, H ou hidreto, haleto ou outra porção aniônica;

y = número para completar a valência de M;

R = alquila, arila, haloalquila, haloarila, hidrogênio, etc.;

x = 1 - 6, especialmente 2;

Linha pontilhada = ligação opcional, especialmente uma ligação fraca.

X e $(CR_2)_x$ pode ser ligado ou parte de um anel.

E = qualquer porção aniônica (incluindo alquila ou arila) ou H de uma unidade C-H

Vermelho (Red) = agente redutor

a + b = número para completar a valência de Vermelho quando oxidado

c = número de equivalentes de Vermelho necessários para unir $(CR_2)_x$ a M

[0053] Como um habilitado na técnica poderá apreciar, também pode ser desejável em algumas situações utilizar método de síntese in-situ, para que o catalisador seja formado durante a reação de polimerização.

Cocatalisadores

[0054] Como é reconhecido no estado da técnica, pode ser útil combinar o pré-catalisador ou catalisador sintetizado com um cocatalisador apropriado, preferivelmente um cocatalisador formador de cátion, um ácido de Lewis forte, ou

uma combinação dos mesmos. Numa concretização preferida, o agente de traslado, se empregado, é empregado tanto para fins de traslado de cadeia quanto como o componente cocatalisador da composição catalítica.

[0055] Os complexos metálicos desejavelmente são tornados cataliticamente ativos através da combinação com um cocatalisador formador de cátion, tais como os previamente conhecidos no estado da técnica para uso com complexos de metal do Grupo 4 para polimerização de olefina. Cocatalisadores formadores de cátion apropriados para uso na presente invenção incluem ácidos de Lewis neutros, tais como compostos do Grupo 13 substituídos com hidrocarbila C_{1-30} , especialmente compostos de tri(hidrocarbíl)alumínio ou tri(hidrocarbíl)boro e derivados halogenados (inclusive perhalogenados) dos mesmos, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, mais especialmente compostos de tri(aril)boro perfluorados, e o mais especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; compostos formadores de íons não poliméricos, compatíveis e não coordenantes (inclusive o uso de tais compostos sob condições de oxidação), especialmente o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio, silílio ou sulfônio de ânions compatíveis não coordenantes, ou sais de ferrocênio, chumbo ou prata de ânions não coordenantes compatíveis; e combinações dos cocatalisadores formadores de cátions e técnicas anteriormente mencionados. Os cocatalisadores ativadores e as técnicas de ativação anteriormente mencionados foram previamente descritos em relação aos diferentes complexos metálicos para polimerizações de olefina nas seguintes referências: Publicação Patente EP No. 277.003;

patentes americanas Nos. 5.153.157, 5.064.802; 5.321.106; 5.721.185; 5.350.723, 5.425.872, 5.625.087, 5.883.204, 5.919.983 e 5.783.512; e publicação de patente internacional Nos. WO 99/15534 e WO 99/42467, todos aqui incorporados por referência.

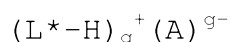
[0056] Combinações de ácidos de Lewis neutros, especialmente as combinações de um composto de trialquil alumínio tendo de 1 a 4 carbonos em cada grupo alquila e um composto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado tendo de 1 a 20 carbonos em cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, outras combinações de tais misturas de ácido de Lewis neutro com um alumoxano polimérico ou oligomérico, e combinações de um ácido de Lewis neutro único, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico podem ser usados como cocatalisadores ativadores. Razões molares preferidas de complexo metálico:tris(pentafluorofenil-borano:alumoxano são de 1:1:1 a 1:5:20, mais preferivelmente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0057] Compostos formadores de íons apropriados úteis como cocatalisadores em uma concretização da presente invenção compreendem um cátion que é um ácido de Bronsted capaz de doar um próton e um ânion compatível não coordenador, A⁻. Conforme aqui utilizado, o termo "não coordenador" significa um ânion ou substância que não se coordena ao metal do Grupo 4 contendo complexo precursor e o derivado catalítico derivado do mesmo, ou que é apenas fracamente coordenado com tais complexos, permanecendo assim suficientemente lábeis, para serem deslocados por uma base de Lewis neutra. Um ânion não coordenador especificamente refere-se a um ânion que, quando funciona como ânion equilibrador de carga num complexo

metálico catiônico não transfere um substituinte aniônico ou fragmento do mesmo para dito cátion, formando assim complexos neutros. "Ânions compatíveis" são ânions que não se degradam até a neutralidade, quando o complexo inicialmente formado se decompõe, não interferindo com a polimerização posterior desejada ou com outros usos do complexo.

[0058] Ânions preferidos são aqueles que contém um complexo de coordenação simples compreendendo núcleo metálico ou metalóide portando carga, cujo ânion é capaz de equilibrar a carga da espécie catalítica ativa (o cátion metálico) que pode ser formado quando dois componentes são combinados. Da mesma forma, dito ânion deve ser suficientemente lábil para ser deslocado por compostos olefínicos, diolefínicos e acetilenicamente insaturados ou por outras bases de Lewis neutras tais como éteres ou nitrilas. Metais apropriados incluem, porém não se restringem a alumínio, ouro, e platina. Metalóides apropriados incluem, porém não se restringem a boro, fósforo, e silício. Compostos contendo ânions que compreendem complexos de coordenação contendo átomo metálico ou metalóide simples, obviamente, bastante conhecidos e muitos desses compostos especialmente, contendo um átomo de boro simples na porção aniônica, estão disponíveis no mercado.

[0059] Preferivelmente, tais cocatalisadores podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

L^* é uma base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$ é um ácido de Bronsted conjugado de L^* ;

A^{g-} é um ânion compatível, não coordenador tendo uma carga de

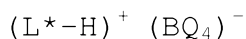
$g-$ e g é um número inteiro de 1 a 3.

[0060] Mais preferivelmente, A^{g-} corresponde à fórmula:
 $[M^gQ_4]^-$;

onde

M é boro ou alumínio no estado de oxidação formal +3; e
 Q independentemente em cada ocorrência é selecionado de radicais hidreto, dialquilamido, haleto, hidrocarbila, hidrocarbiloóxido, hidrocarbila substituído com halo, hidrocarbiloxi substituído com halo, e silihidrocarbila substituído com halo (inclusive radicais hidrocarbila perhalogenado-hidrocarbiloxi perhalogenado e silihidrocarbila perhalogenado), dito Q tendo até 20 carbonos com a condição de que em não mais de uma ocorrência, Q seja haleto. Exemplos de grupos hidrocarbiloóxido Q apropriados são descritos em US-A-5.296.433.

[0061] Numa concretização mais preferida, d é um, ou seja, o contra-íon tem uma carga negativa simples e é A^- . Cocatalisadores ativadores compreendendo boro que são particulamente úteis na preparação de catalisadores da presente invenção podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

L^* é conforme previamente definido;

B é boro no estado de oxidação formal de 3; e

Q é um grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbila fluorado, hidrocarbiloxi fluorado ou silihidrocarbila fluorado de até 20 átomos não de hidrogênio, com a condição de que em não mais de uma ocasião Q seja hidrocarbila.

[0062] Sais de base de Lewis preferidos são sais de

amônio, mais preferivelmente sais de trialquilamônio contendo um ou mais grupos alquila C_{12-40} . O mais preferivelmente, Q é em cada ocorrência um grupo arila fluorado, especialmente um grupo pentafluorofenila.

[0063] Exemplos ilustrativos, porém não restritivos de compostos de boro que podem ser usados como cocatalisador ativador na preparação de catalisadores melhorados da presente invenção são sais de amônio tri-substituídos, tais como:

tetracis(pentafluorofenil) borato de trimetilamônio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de trietilamônio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de tripropilamônio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amônio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de tri(sec-butil)amônio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilínio,
 n-butiltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilínio,
 benziltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilínio,
 tetracis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)
 borato de N,N-dimetilanilínio,
 tetracis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)
 borato de N,N-dimetilanilínio,
 pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil) borato de N,N-
 dimetilanilínio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilínio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-
 trimetilanilínio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de dimetiloctadecilamônio,
 tetracis(pentafluorofenil) borato de metildiocadecilamônio
 sais de dialquilamônio salts tais como:
 tetracis(pentafluorofenil) borato de di-(i-propil)amônio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de metiloctadecilamônio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metiloctadodecilamônio,
 e

tetrakis(pentafluorofenil) borato de dioctadecilamônio:
 sais de fosfônio tri-substituídos, tais como:

tetrakis(pentafluorofenil) borato de trifenilfosfônio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de
 metildioctadecilfosfônio, e

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(2,6-
 dimetilfenil) fosfônio;

sais de oxônio di-substituídos tais como:

tetrakis(pentafluorofenil) borato de difeniloxônio,
 tetrakis(pentatluorofenil) borato de di(o-tolil)oxônio, e
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(octadecil)oxônio;

sais de sulfônio di-substituídos tais como:

tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfônio, e
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilcotadecilsulfônio.

Cátions $(L^*-H)^+$ preferidos são os cátions de metildioctadecilamônio, cátions de dimetiloctadecilamônio, e cátions de amônio derivados de misturas de trialquilaminas contendo um ou 2 grupos alquila C_{14-18} .

[0064] Outro cocatalisador ativador e formador de íons apropriado compreende um sal de um agente oxidante catiônico e de um ânion não coordenador compatível representado pela fórmula:



onde:

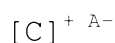
Ox^{h+} é um agente oxidante catiônico tendo uma carga de $h+$;

h é um número inteiro de 1 a 3; e

A^{g-} e g são conforme previamente definido.

[0065] Exemplos de agentes oxidantes catiônicos incluem: ferrocênio, ferrocênio substituído com hidrocarbila, Ag^+ ou Pb^{+2} . Concretizações preferidas de $\text{A}^{\text{g}-}$ são aqueles ânions previamente definidos com respeito aos cocatalisadores ativadores contendo ácido de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

[0066] Outro cocatalisador ativador formador de íon apropriado compreende um composto que é um sal de um íon carbênio e de um ânion não coordenador compatível representado pela fórmula:

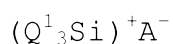


onde:

$[\text{C}]^+$ é um íon carbênio; e

A^- é um ânion compatível não coordenador tendo uma carga de -1. Um íon carbênio preferido é um cátion tritila, que é trifenilmetílio.

[0067] Outro cocatalisador ativador formador de íon compreende um composto que é um sal de um íon silício e de um ânion compatível não coordenador representado pela fórmula:



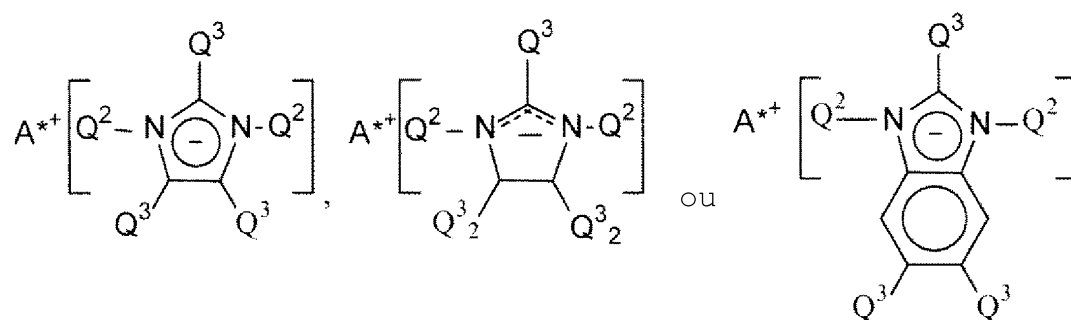
Q^1 é hidrocarbila C_{1-10} , e A^- é conforme previamente definido.

[0068] Cocatalisadores ativadores de sal de silício são tetrakis pentafluorofenilborato de trimetilsilício, tetrakis pentafluorofenilborato de trietilsilício, e adutos dos mesmos substituídos com éter. Sais de silício foram previamente genericamente descritos em J.Chem Soc. Chem. Comm.. 1993, 383-384, bem como em Lambert, J. B., et al. Organometallics, 1994. 13, 2430-2443. O uso dos sais de silício como cocatalisadores ativadores para catalisadores de polimerização por adição é descrito em US-A-5.625.087.

[0069] Certos complexos de álcoóis, mercaptanos, silanóis, e oximas com tris(pentafluorofenil)borato são também ativadores catalíticos efetivos e podem ser usados de acordo com a presente invenção. Tais cocatalisadores são descritos em US-A-5.296.433.

[0070] Cocatalisadores ativadores apropriados para uso na presente invenção também incluem alumoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado com triisobutil alumínio (MMAO), ou isobutilalumoxano; alumoxanos modificados com ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados com tri(hidrocarbíl)alumínio perhalogenado ou tri(hidrocarbíl)boro perhalogenado, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila hidrogenado e o mais especialmente alumoxanos modificados com tris(pentafluorofenil)borano. Tais cocatalisadores são previamente descritos nas patentes americanas 6,214,760, 6.160.146, 6,140,521. e 6.696,379.

[0071] Uma classe de cocatalisadores compreendendo ânion não coordenadores genericamente designados como ânions expandidos, adicionalmente descritos na patente americana 6.395.671, podem ser apropriadamente empregados para ativar os complexos metálicos da presente invenção para polimerização de olefina. Geralmente, esses cocatalisadores (ilustrados pelos que têm ânions imidazolida, imidazolida substituído, imidazolinida, imidazolinida substituído, benzimidazolida, ou benzimidazolida substituído) podem ser ilustrados como segue:



onde:

A^{*+} é um cátion, especialmente um cátion contendo próton e preferivelmente um cátion trihidrocarbamilamônio contendo um ou dois grupos alquila C_{10-40} , especialmente um cátion metildi(alquil C_{14-20})amônio,

Q^3 , independentemente de cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila, halocarbila, halohidrocarbila, silihidrocarbila ou silila (inclusive mono, di e tri(hidrocarbilo)silila) de até 30 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente alquila C_{1-20} , e

Q^2 é tris(pentafluorofenil)borano ou tris(pentafluorofenil)alumano).

[0072] Exemplos desses ativadores catalíticos incluem sais de trihidrocarbamilamônio, especialmente sais de metildil(alquil C_{14-20}) amônio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-

bis(undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-
bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-
4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolida,
bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-
bis(undecil)benzimidazolida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
bis(undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-
4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
bis(undecil)imidazolinida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
bis(heptadecil)imidazolinida,
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-
dimetilbenzimidazolida, e bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-
5,6-bis(undecil)benzimidazolida.

[0073] Outros ativadores incluem os descritos na publicação PCT WO 98/07515 tais como tris(2,2',5,8 mm (2")-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinações de ativadores são também previstas na invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes em combinações, vide por exemplo, EP-A-0 573120, publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e patentes americanas Nos. 5.153.157 e 5.453.410. WO 98/09996 descreve a ativação de compostos catalíticos com percloratos,

periodatos e iodatos, inclusive seus hidratos. WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organoboroalumínio. WO 03/10171 descreve ativadores catalíticos que são adutos de ácidos de Bronsted com ácidos de Lewis. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalítico são descritos, por exemplo, nas patentes americanas 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981 e publicação PCT WO 98/32775. Todos os ativadores catalíticos anteriormente citados, bem como qualquer outro ativador conhecido para catalisadores complexos de metal de transição podem ser empregados isoladamente ou em combinação de acordo com a presente invenção; porém, para melhores resultados devem ser evitados os catalisadores contendo alumoxano.

[0074] A razão molar de catalisador-cocatalisador empregado preferivelmente varia de 1:10.000 a 100:1, mais preferivelmente de 1:5000 a 10:1, o mais preferivelmente de 1:1000 a 1:1. O alumoxano, quando utilizado isoladamente como cocatalisador ativador, é empregado em grande quantidade, geralmente pelo menos 100 vezes a quantidade de complexo metálico em base molar. Tris(pentafluorofenil)borano, quando utilizado como cocatalisador ativador é empregado numa razão molar para complexo metálico de 0,5:1 a 10:1, mais preferivelmente de 1:1 a 6:1, o mais preferivelmente de 1:1 a 5:1. Os cocatalisadores ativadores restantes são geralmente empregados em quantidade aproximadamente equimolar com o complexo metálico.

Composições Novas da Presente Invenção

[0075] Vantajosamente, composições novas da presente invenção compreendem uma composição de interpolímero de etileno/alfa-olefina com uma distribuição de peso molecular

multimodal, e uma ou mais moléculas tendo um peso molecular em grama igual a aproximadamente ((o peso molecular de um ligante arila ou hidrocarbila de um pré-catalisador) + 28 + 14 = X), onde X representa um número inteiro de zero a 10, preferivelmente de zero a 8. O ligante arila ou hidrocarbila pode ser qualquer um dos aqui descritos. A molécula pode ser observada na composição extraíndo-se o interpolímero com um solvente tal como cloreto de metileno, adicionando-se outro solvente, tal como um álcool, por exemplo, etanol, e procedendo-se à decantação. O decantado pode ser então analisado através de qualquer método analítico conveniente, tal como cromatografia a gás acoplada com espectroscopia de massa. Dita composição pode também conter etileno, uma α -olefina, um produto de reação ou uma mistura dos mesmos.

[0076] Outras composições novas da presente invenção incluem o catalisador que pode ser sintetizado conforme acima descrito, opcionalmente misturado com etileno, uma α -olefina, um produto de reação ou uma mistura dos mesmos.

Componente(s) de Interpolímero em Multibloco de Etileno/ α -Olefina

[0077] Os processos gerais descritos acima podem também ser usados para produzir um interpolímero de etileno/ α -olefina em multibloco, tais como os descritos por exemplo no pedido americano copendente No. 11/376.835, depositado em 15 de março de 2006 e publicação PCT No. WO 2005/090427, depositada em 17 de março de 2005, que por sua vez reivindica prioridade ao pedido provisório No.60/553.906, depositado em 17 de março de 2004. Para fins da prática patentária americana, o conteúdo dos pedidos acima mencionados são aqui incorporados por referência em sua totalidade. Se tal

polímero em multibloco for desejado, então os processos acima descritos também geralmente incluirão um catalisador, tal como um que compreenda zinco, que seja diferente de qualquer pré-catalisador que possa ser empregado. Além disso, um agente de traslado tal como o dietil zinco ou outros descritos na publicação PCT No. WO 2005/090427 pode ser empregado. Tais processos podem resultar num polímero que apresente uma ou mais das seguintes características:

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

(2) pelo menos uma fração molecular que elua entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração tem um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de até cerca de 1; ou

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

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ preferivelmente } T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2; \text{ ou}$$

(4) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, definido por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

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

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5

por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30 °C; ou

(5) uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(6) uma fração molecular que elui entre 40 °C e 130 °C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(7) um módulo de armazenamento a 25 °C, $G'(25 \text{ °C})$ e um módulo de armazenamento a 100 °C, $G'(100 \text{ °C})$, sendo que a relação de $G'(25 \text{ °C})$ para $G'(100 \text{ °C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a 9:1; ou

(8) possui uma curva de fusão DSC definida por uma área sob a curva de fusão DSC da temperatura de pico de fusão até o final da fusão de cerca de pelo menos 17 %, de cerca de pelo menos 18 %, de cerca de pelo menos 19 %, de cerca de pelo menos 21 %, de cerca de pelo menos 23 %, de cerca de pelo menos 25 %, de cerca de pelo menos 27 %, de cerca de pelo

menos 29 %, de cerca de pelo menos 31 %, de cerca de pelo menos 33 %, até no máximo 25, preferivelmente 35 % da área total sob a curva de fusão DSC de -20 °C até o final da fusão, ou

(9) tem um valor B maior que cerca de 0,98, maior que cerca de 0,99, maior que cerca de 1,0 ou maior que cerca de 1,02.

[0078] Descobriu-se que quando um agente de traslado de cocatalisador, por exemplo, dietil zinco, é empregado, torna-se possível com frequência a preparação de interpolímeros com entalpia residual e pega a quente melhoradas. Além disso, também se observou que os interpolímeros podem ser fabricados de forma a apresentarem pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa. Quando um agente de traslado não é empregado, observa-se melhora nas propriedades, como por exemplo, impacto ao dardo, resistência ao rasgo, puncionamento.

[0079] Os interpolímeros utilizados na presente invenção preferivelmente têm uma densidade na faixa de cerca de 0,875g/cc a cerca de 0,915 g/cc, preferivelmente de cerca de 0,895g/cc a cerca de 0,910 g/cc; uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,0 a cerca de 3,8, de cerca de 2,2 a cerca de 3,5, de cerca de 2,2 a cerca de 3,3 ou de cerca de 2,2 a cerca de 3,8; um I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 5,5 a cerca de 6,5, preferivelmente de cerca de 5,6 a cerca de 6,3; um índice de fusão I_2 na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 20.

[0080] Os valores-B dos interpolímeros da presente invenção com frequência são maiores que cerca de 0,98, maiores que cerca de 0,99, maiores que cerca de 1,0, ou maiores que cerca de 1,02. "Valor-B" e termos similares significam as unidades de etileno de um interpolímero de

etileno/ α -olefina distribuídas pela cadeia polimérica de forma não aleatória. Os valores-B variam de 0 a 2. Quanto mais alto o valor-B, mais alternada a distribuição de comonômero no copolímero. Quanto mais baixo o valor-B, mais blocada ou agrupada a distribuição de comonômero no copolímero.

[0081] Há várias formas de se calcular o valor-B: o método descrito abaixo utiliza o método de Koenig, J.L. onde um valor-B designa uma distribuição perfeitamente aleatória de unidades de comonômero. O valor-B conforme descrito por Koenig é calculado conforme a seguir descrito. B é definido para um interpolímero de etileno/ α -olefina como um índice de distribuição de composição de unidades constituintes derivadas de cada monômero na cadeia de interpolímero, e podem ser calculado com base na seguinte fórmula:

$$B = \frac{P_{EO}}{2P_O \cdot P_E}$$

onde P_E e P_O são respectivamente uma fração molar do componente de etileno e uma fração molar do componente de α -olefina (ex: octeno) contida no interpolímero de etileno/ α -olefina tal como interpolímero de etileno/octeno; e P_{EO} é uma fração molar da cadeia de etileno/ α -olefina tal como cadeia de etileno/octeno em todas as cadeias díades.

[0082] Em algumas concretizações, os valores de P_O , P_B e P_{EO} para um interpolímero de etileno/octeno podem ser obtidos da forma a seguir descrita. Num tubo de amostra com um diâmetro de 10 mm, cerca de 200 mg de interpolímero de etileno/ α -olefina são homogeneamente dissolvidos em 1 ml de hexaclorobutadieno para dar uma amostra, e um espectro de ^{13}C -NMR da amostra é medido de acordo com as referências de

literatura, tal como G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773, 1977) and J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353, 1982; J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275, 1973). e K. Kimura (Polymer, 25, 441, 1984). Valores B são também discutidos na publicação WO 2006/069205 A1 publicada em 29 de junho de 2006 e aqui incorporada por referência. O valor B é 2 quando o interpolímero de etileno/ α -olefina tal como o interpolímero de etileno/octeno é um interpolímero perfeitamente alternante, ao passo que o valor B é 0 quando o interpolímero é um interpolímero perfeitamente em bloco.

[0083] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina da presente invenção, por exemplo, de etileno-octeno, podem ser vantajosamente preparados utilizando-se menos α -olefina, por exemplo, octeno, do que os polímeros anteriores, embora os interpolímeros da presente invenção tenham densidade aproximadamente igual ou mais alta. Isso é mostrado, por exemplo, na Figura 29 que mostra que os interpolímeros de etileno/ α -olefina da presente invenção com frequência compreendem uma ou mais das seguintes características: uma densidade em g/cc, d, e uma porcentagem em peso de α -olefina, % em peso, onde os valores numéricos de d e da % em peso correspondem à relação $d \leq -0,0018 \% \text{ peso} + 0,9297e$ ou $d \leq -0,0019 \% \text{ peso} + 0,933$. Trata-se de uma relação surpreendente e inesperada na qual tipicamente a densidade diminuirá mais à medida que forem reduzidas as quantidades de α -olefina. Descobriu-se que o uso de um agente de traslado pode afetar as relações anteriormente mencionadas.

[0084] Por exemplo, os interpolímeros preparados com um agente de traslado tal como dietil zinco com frequência

exibem a relação: $d \leq -0,0018 \% \text{ peso} + 0,9297$, ao passo que os interpolímeros preparados sem um agente de traslado tal como dietil zinco, com frequência exibem a relação: $d \leq -0,0019 \% \text{ peso} + 0,933$. A Figura 29 é um gráfico que mostra a densidade de um interpolímero de etileno/ α -olefina como uma função da porcentagem em peso de 1-octeno para polímeros da invenção preparados utilizando dietil zinco (DEZ) e polímeros da invenção preparados sem DEZ.

Aplicações e Usos Finais

[0085] Os polímeros da presente invenção podem ser usados numa variedade de processos de fabricação de termoplásticos convencionais, para produzir artigos úteis. Tais artigos incluem objetos compreendendo pelo menos uma camada de filme, tal como um filme monocamada, ou pelo menos uma camada num filme multicamada preparado através de processos de revestimento fundidos, soprados, calandrados ou extrudados; artigos moldados tais como artigos moldados por sopro, moldador por injeção ou rotomoldados; extrusões; fibras; e tecidos ou não-tecidos.

[0086] Devido às propriedades surpreendentes e inesperadas de pega a quente, bem como as propriedades de punção e impacto ao dardo, os polímeros e composições da presente invenção são especialmente adequados para aplicações em alimentos, tais como formação, enchimento e selagem. As camadas de filme da presente invenção podem ser com frequência preparadas, sendo que a pega a quente média (ASTM F 1921, Método B, tempo de permanência de 500 ms, pressão de selagem de $27,5 \text{ N/cm}^2$), é de pelo menos 10 N numa faixa de temperatura de pelo menos $20 \text{ }^\circ\text{C}$, preferivelmente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mais preferivelmente de $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Filmes termosseláveis

preparados com a composição da presente invenção, podem ser empregados em estruturas em monocamada ou multicamada ou como laminados. Independentemente da forma como o filme é utilizado, ele pode ser preparado através de uma variedade de processos bastante conhecidos no estado da técnica.

[0087] As estruturas de filme podem ser preparadas através de técnicas de fabricação convencionais, como por exemplo, processos de extrusão por bolha simples, processos de orientação biaxial (tais como processos de estiramento em bastidor ou por dupla bolha), extrusão simples em fusão/folha, coextrusão, laminação, etc.

[0088] Processos de extrusão por bolha simples convencionais (também conhecidos como processos de película soprada a quente), são descritos, por exemplo, na The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Terceira edição, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 and Vol. 18, pp. 191-192, cujas descrições são aqui incorporadas por referência. Os processos de fabricação de filme por orientação biaxial, tais como os descritos no processo de "dupla bolha" da patente americana No. 3,456,044 (Pahlke) e os processos descritos nas patentes americanas Nos. 4,352,849 (Mueller), 4,820,557 e 4,837,084 (ambas de Warren), 4,865,902 (Golike et al.), 4,927,708 (Herran et al.), 4,952,451 (Mueller), e 4,963,419 e 5,059,481 (ambas de Lustig et al.), cujas descrições foram aqui incorporadas por referência, podem também ser usados para o preparo de estruturas de filme novas da presente invenção. Estruturas de filme biaxialmente orientadas podem também ser preparadas através da técnica de bastidor, tal como a utilizada para polipropileno orientado.

[0089] Outras técnicas de fabricação de filme multicamada para aplicações em embalagens de alimentos são descritas em Packaging Goods with Plastics de Wilmer A.Jenkins e James P.Harrington (1991), págs. 19-27, e em "Coextrusion Basics" de Thomas I.Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, pág. 31-80 (publicado pela TAPPI Press (1992)), cujas descrições foram aqui incorporadas por referência.

[0090] Em certas concretizações da presente invenção, pelo menos uma camada termosselável mais próxima ou mais distante (ou seja, camada de selagem ou superficial ("skin") de uma estrutura de filme compreende os polímeros da presente invenção. Essa camada termosselável pode ser coextrudada com outra(s) camada(s) ou a camada termosselável pode ser laminada sobre outra(s) camada(s) ou substrato numa operação secundária, tal como a descrita em Packaging Foods with Plastics, ibid, ou a descrita em "Coextrusion for Barrier Packaging" de W.JH.Schrenk e C.R.Finch, Society of Plastic Engineers RETEC Proceedings, 15-17 junho (1981), páginas 211-229, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência. Substratos preferidos incluem papéis, folhas metálicas, polipropilenos orientados, poliamidas, poliésteres, polietilenos, tereftalato de polietileno, e substratos metalizados.

[0091] Caso se deseje um filme multicamada, o mesmo pode ser obtido de um filme monocamada que tenha sido previamente produzido através de filme tubular (ou seja, técnicas de película soprada) ou matriz plana (ou seja, filme fundido), conforme descrito por K.R.Osborn e W.A.Jenkins em "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic

Publishing Co., Inc.(1992)), cujas descrições são aqui incorporadas por referência, sendo que o filme selante deve ser submetido a uma etapa de pós-extrusão adicional de laminação adesiva ou por extrusão a outras camadas de material de embalagem. Se o filme selante for uma coextrusão de duas ou mais camadas (também descrito por Osborn e Jenkins), o filme pode ainda ser laminado a camadas adicionais de materiais de embalagem, dependendo de outros requisitos físicos do filme de embalagem final. "Laminations vs. Coextrusions" de D.Dumbleton (Converting Magazine, Setembro de 1992), cuja descrição foi aqui incorporada por referência, também discute laminação versus coextrusão. Filmes monocamada e coextrudados podem também ser submetidos a outras técnicas de pós-extrusão, tais como processo de orientação biaxial e irradiação. Com respeito à irradiação, essa técnica pode também preceder a extrusão irradiando-se as pelotas das quais o filme deve ser fabricado antes de alimentar as pelotas para a extrusora, o que aumenta a tensão de fusão do filme polimérico extrudado e melhora a processabilidade.

[0092] O revestimento por extrusão é outra técnica para produzir materiais de embalagem. Similar ao filme fundido, o revestimento por extrusão é uma técnica de matriz plana. Um filme termosselável compreendendo as composições da presente invenção pode ser revestido por extrusão sobre um substrato seja na forma de uma monocamada ou de um extrudado coextrudado, por exemplo, de acordo com processos descritos na patente americana No. 4.339.507, aqui incorporado por referência. Utilizando-se extrusoras múltiplas ou passando-se os vários substratos pelo sistema de revestimento por

extrusão diversas vezes pode resultar em camadas poliméricas múltiplas, cada qual provendo algum tipo de característica de desempenho, seja ela barreira, tenacidade, ou pega a quente ou selabilidade a quente melhoradas. Algumas aplicações típicas de uso final para sistemas multicamada/multisubstrato são destinadas a embalagens para queijos. Outras aplicações de uso final incluem, porém não se restringem a ração animal úmida, petiscos, batatas fritas, congelados, carnes, hot dogs, e muitas outras aplicações.

[0093] Nas concretizações em que o filme compreende um ou mais dos polímeros da presente invenção, outras camadas da estrutura multicamada podem ser incluídas para prover uma variedade de características de desempenho. Essas camadas podem ser construídas a partir de diversos materiais, inclusive misturas de polímeros de etileno homogeneamente ou substancialmente lineares, com polímeros de polipropileno, e algumas camadas podem ser construídas com os mesmos materiais, por exemplo, alguns filmes podem ter a estrutura A/B/C/B/A onde cada letra diferente representa uma composição diferente. Exemplos representativos e não restritivos de materiais em outras camadas são: copolímeros de tereftalato de polietileno (PET), acetato de etileno/vinila (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (BAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, polímeros de etileno modificados por enxerto (ex: polietileno enxertado com anidrido maleico), polímeros de estireno-butadieno (tais como resinas K, da Phillips Petroleum), etc. Geralmente, as estruturas de filme multicamada compreendem de 2 a cerca de 7 camadas.

[0094] A espessura das estruturas multicamada é

tipicamente de cerca de 25,4 micron (1 mil) a cerca de 101,6 (4 mils) (espessura total). A camada de filme termosselável varia de espessura, dependendo se a mesma é produzida através de coextrusão ou laminação de um filme monocamada ou coextrudado em outros materiais de embalagem. Numa coextrusão, a camada de filme termosselável tem tipicamente cerca de 76,20 micra (3 mils), preferivelmente de cerca de 10,16 a cerca de 50,8 micra (0,4 a cerca de 2 mils). Numa estrutura laminada, a monocamada ou a camada de filme termosselável coextrudada tem de cerca de 2,54 a cerca de 76,20 micra (0,1 a cerca de 3 mils), preferivelmente de cerca 10,16 a cerca de 50,8 micra (0,4 a cerca de 2 mils). Numa estrutura laminada, a monocamada ou a camada de filme termosselável coextrudada tem tipicamente de cerca de 12,7 a cerca de 50,8 micra (cerca de 0,5 a cerca de 2 mil), preferivelmente de cerca de 25,4 a 50,8 micra (1 a 2 mils). Para um filme monocamada, a espessura é tipicamente entre cerca de 10,16 a cerca de 101,6 micra (cerca de 0,4 mil a cerca de 4 mils), preferivelmente entre cerca de 203,2 a cerca de 63,55 (a cerca de 0,8 a cerca de 2,5 mils).

[0095] Os filmes termosseláveis da invenção podem ser preparados em estruturas de embalagem tais como estruturas de formação-enchimento-selagem ou estruturas saco-na-caixa ("bag-in-box"). Por exemplo, uma operação de formação-enchimento-selagem é descrita em *Packaging Foods with Plastics*, *ibid*, p.78-83. As embalagens também podem ser formadas de bobinas para embalagem multicamada, ou embalagem horizontal tipo formação-enchimento-selagem e embalagem tipo term^oFormação-enchimento-selagem, conforme descrito em "Packaging Machinery Operations: No.8, Form-Fill-Sealing, A

Self-Instructional Course" de C.G.Davis, Packaging Machinery Manufacturers Institute (Abril 1982); The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, de M;Bakker (Editor), John Wiley & Sons (1986), p.334, 364-369; e Packaging: An Introduction by S.Sacharow e A.L.Brody, Harcourt Brace Javanovich Publications, Inc.(1987), p.322-326. As descrições de todas as publicações anteriormente citadas são aqui incorporadas por referência. Um dispositivo especialmente útil para operações de formação-enchimento-selagem é a Máquina Vertical de Formação-Enchimento-Selagem Hayssen Ultima Super CMB. Outros fabricantes de equipamentos de term^oFormação e evacuação em sacos ("pouch"), incluindo Cryovac e Koch. Um processo para preparar um saco com uma máquina vertical de formação-enchimento-selagem é descrito geralmente nas patentes americanas Nos. 4.503.102 e 4.521.437, ambos aqui incorporados por referência. As estruturas de filme contendo uma ou mais camadas compreendendo um filme termosselável da presente invenção são bastante adequados para embalagem de água potável, vinho, queijo, batatas, condimentos, e produtos alimentícios similares em tais estruturas de formação-enchimento-selagem.

[0096] Os filmes da invenção podem ser reticulados, antes ou após a orientação, através de quaisquer meios conhecidos no estado da técnica, porém não se restringem a, irradiação com feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação corona, silanos, peróxidos, compostos de alila e radiação UV com ou sem catalisador reticulador. As patentes americanas Nos. 6.803.014 e 6.667.351 descrevem métodos de irradiação com feixe de elétrons que podem ser usados em concretizações da invenção.

[0097] A irradiação pode ser realizada mediante o uso de elétrons ionizantes de alta energia, raios ultravioleta, raios X, raios gama, partículas beta, e similares e suas combinações.

[0098] Preferivelmente, os elétrons são empregados em dosagens de até 70 megarads. A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de feixe de elétrons operando numa faixa de cerca de 150 quilovolts a cerca de 6 megavolts, com uma potência de saída capaz de suprir a dosagem desejada. A tensão pode ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, de 100.000, 300.000, 1.000.000 ou 2.000.000, ou 3.000.000 ou 6.000.000 ou superiores ou inferiores. Muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos são conhecidos no estado da técnica. A irradiação é geralmente conduzida a uma dosagem entre cerca de 3 megarads a cerca de 35 megarads, preferivelmente entre cerca de 8 a cerca de 20 megarads. Além disso, a irradiação pode ser conduzida convenientemente à temperatura ambiente embora temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo de 0 °C a cerca de 60 °C, possam também ser empregadas. Preferivelmente, a irradiação é conduzida após moldagem ou fabricação do artigo, tal como um filme. Da mesma forma, numa concretização preferida, o interpolímero de etileno que foi incorporado com um aditivo pró-rad é irradiado com radiação com feixe de elétrons a cerca de 8 até cerca de 20 megarads.

[0099] A reticulação pode ser promovida com um catalisador reticulador, e qualquer catalisador que possa prover essa função pode ser usado. Catalisadores apropriados incluem bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos, inclusive titanatos orgânicos e complexos ou

carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto; e similares. Carboxilato de estanho, especialmente dilaurato de dibutilestanho e maleato de dioctilestanho são especialmente eficazes. O catalisador (ou mistura de catalisadores) está presente numa quantidade catalítica, tipicamente entre cerca de 0,015 e cerca de 0,035 phr.

[0100] Aditivos representativos pró-rad (com dose absorvida de radiação) incluem, porém não se restringem a compostos azo, peróxidos orgânicos, e compostos de vinila ou alila polifuncionais, tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldeído, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de dipropargil monoalila, peróxido de dicumia, peróxido de di-ter-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoíla, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano, peróxido de laurila, peracetato de ter-butila, azobisisobutil nitrito e similares e suas combinações. Aditivos pró-rad preferidos para uso em algumas concretizações da invenção são compostos com porções polifuncionais (ou seja, pelo menos duas) tais como C=C, C=N ou C=O.

[0101] Pelo menos um aditivo pró-rad pode ser introduzido no interpolímero de etileno através de qualquer método conhecido no estado da técnica. Porém, preferivelmente o(s)

aditivo(s) pró-rad é introduzido através de um concentrado de lote padrão compreendendo uma resina base igual ou diferente daquela do interpolímero de etileno. Preferivelmente, a concentração de aditivo pró-rad para o lote padrão é relativamente alta, por exemplo, de cerca de 25 por cento em peso (com base no peso total do concentrado).

[0102] O pelo menos um aditivo pró-rad é introduzido no polímero de etileno em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução de pelo menos um aditivo pró-rad é de cerca de 0,001 a cerca de 5 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 por cento em peso e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 por cento em peso (com base no peso total do interpolímero de etileno).

[0103] Além da irradiação com feixe de elétrons, a reticulação pode também ser efetuada através de irradiação UV. A patente americana No. 6.709.742 descreve um método de reticulação através de irradiação UV que pode ser usado em concretizações da invenção. O método compreende misturar um fotoiniciador, com ou sem um fotorreticulador, com um polímero antes, durante ou após uma fibra ser formada e então expor a fibra com o fotoiniciador à radiação UV suficiente para reticular o polímero até o nível desejado. Os fotoiniciadores utilizados na prática da invenção são cetonas aromáticas, por exemplo, benzofenonas ou monoacetais de 1,2-dicetonas. A fotorreação primária dos monoacetais é a clivagem homolítica da ligação-a para dar radicais acila e dialcoxialquila. Esse tipo de clivagem-a é conhecido como uma reação Norrish Tipo I que é descrita com mais detalhes em W.Horspool e D.Armesto, Organic Photochemistry: A Comprehensive

Treatment, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992; J.Kopecky, Organic Photochemistry: A Visual Approach, VCH Publishers, Inc., New York, NY 1992; NJ. Turro, et al., Ace. Chem. Res., 1972, 5, 92; e J.T. Banks, et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2473. A síntese de monoacetais de 1,2-dicetonas aromáticas, $\text{Ar-CO-C(OR)}_2\text{-Ar}'$ é descrita na patente americana No. 4.190.602 e Ger. offen. 2.337.813. O composto preferido desta classe é o 2,2-dimetoxi-2-fenilacet^oFenona $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ comercializado pela Ciba-Geigy como Irgacure 651. Exemplos de outras cetonas aromáticas úteis como fotoiniciadores são o Irgacure 184, 369, 819, 907, e 2959, todas da Ciba-Geigy.

[0104] Em uma concretização da invenção, o fotoiniciador é usado em combinação com um fotorreticulador. Qualquer fotorreticulador que, mediante a geração de radicais livres, promova a ligação de duas ou mais cadeias principais de polímero olefínico através da formação de ligações covalentes com as cadeias principais pode ser usado. Preferivelmente, esses fotorreticuladores são polifuncionais, ou seja, compreendem dois ou mais locais que, mediante ativação, formam uma ligação covalente com um local na cadeia principal do copolímero. Os fotorreticuladores representativos incluem, porém não se restringem a compostos de vinila ou alila polifuncionais, tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de dipropargil monoalila, e similares. Fotorreticuladores preferidos para uso em algumas concretizações da invenção são compostos que possuem porções polifuncionais (ou seja, pelo menos duas).

Fotorreticuladores especialmente preferidos são o cianurato de triálila (TAC) e o isocianurato de triálila (TAIC).

[0105] Certos compostos atuam tanto como fotoiniciador como fotorreticulador. Esses compostos são definidos por sua capacidade de gerar duas ou mais espécies reativas (ex: radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) mediante exposição à luz UV e posteriormente ligar-se covalentemente com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que possa desempenhar essas duas funções, pode ser usado em algumas concretizações da invenção, e compostos representativos incluem os sulfonil azidas descritos nas patentes americanas Nos. 6.211.302 e 6.284.842.

[0106] Em outra concretização da presente invenção, o copolímero é submetido à reticulação secundária, ou seja, reticulação diferente de e adicionalmente à fotorreticulação. Nesta concretização, o fotoiniciador é utilizado em combinação com um não-fotorreticulador, por exemplo, um silano, ou o copolímero é submetido a um procedimento de reticulação secundária, por exemplo, exposição à radiação com feixe de elétrons. Exemplos representativos de reticuladores de silano são descritos na patente americana No. 5.824.718 e a reticulação através de exposição à radiação com feixe de elétrons é descrita nas patentes americanas 5.525.257 e 5.324.576. O uso de um fotorreticulador nesta concretização é opcional.

[0107] Pelo menos um fotoaditivo, ou seja, um fotoiniciador e um fotorreticulador opcional, pode ser introduzido no copolímero através de qualquer método conhecido no estado da técnica. Porém, preferivelmente o(s) fotoaditivo(s) é(são) introduzido(s) através de um

concentrado de lote padrão compreendendo uma resina base igual ou diferente daquela do copolímero. Preferivelmente, a concentração de fotoaditivo para o lote padrão é relativamente alta, por exemplo, de cerca de 15 % em peso (com base no peso total do concentrado).

[0108] O pelo menos um fotoaditivo é introduzido no copolímero em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução de pelo menos um fotoaditivo é de cerca de 0,001 a cerca de 5, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 % em peso (com base no peso total do copolímero).

[0109] O(s) fotoiniciador(es) e o(s) fotorreticulador(es) opcionais podem ser adicionados durante estágios diferentes do processo de fabricação do filme. Se os fotoaditivos puderem suportar a temperatura de extrusão, uma resina de polímero olefínico pode ser misturada com aditivos antes de ser alimentada à extrusora, por exemplo, através de uma adição em lote padrão. Alternativamente, aditivos podem ser introduzidos na extrusora pouco antes da matriz com ranhura, porém neste caso é importante uma mistura eficiente dos componentes antes da extrusão. Em outra abordagem, os filmes de polímero olefínico podem ser orientados sem fotoaditivos, e um fotoiniciador e/ou fotorreticulador pode ser aplicado ao filme extrudado através de um rolo de contato superior ("kiss-roll"), pulverização, imersão em solução com aditivos, ou utilizando outros métodos industriais para pós-tratamento. O filme resultante com fotoaditivo(s) é então curado através de radiação eletromagnética num processo contínuo ou em batelada. Os fotoaditivos podem ser misturados com um

polímero olefínico utilizando equipamentos de misturação convencionais, inclusive extrusora monorosca ou de dupla rosca.

[0110] A potência da radiação eletromagnética e o tempo de irradiação são selecionados de forma a permitir reticulação eficiente sem degradação do polímero e/ou defeitos dimensionais. O processo preferido é descrito em EP 0 490 854 B1. Fotoaditivo(s) com estabilidade térmica suficiente é(são) pré-misturado(s) com uma resina de polímero olefínico, extrudado(s) num filme e irradiado(s) num processo contínuo utilizando uma fonte de energia ou diversas unidades ligadas em série. Há diversas vantagens em se utilizar um processo contínuo em comparação com um processo em batelada para curar um filme.

[0111] A irradiação pode ser conduzida mediante o uso de radiação UV. Preferivelmente, a radiação UV é empregada até a intensidade de 100 J/cm^2 . A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de luz UV que opere numa faixa de cerca de 50 watts a cerca de 25000 watts com uma potência de saída capaz de suprir a dosagem desejada. A vatagem pode ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, de 1000 watts ou 4800 watts ou 6000 watts ou superiores ou inferiores. Muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos com UV são conhecidos no estado da técnica. A irradiação é geralmente conduzida a uma dosagem entre cerca de 3 J/cm^2 até cerca de 500 J/scm^2 , preferivelmente entre cerca de 5 J/cm^2 até cerca de 100 J/cm^2 . Além disso, a irradiação pode ser realizada convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, possam também ser empregadas. O

processo de fotorreticulação é mais rápido a temperaturas mais altas. Preferivelmente, a irradiação é conduzida após moldagem ou fabricação do artigo. Numa concretização preferida, o copolímero que foi incorporado com um fotoaditivo é irradiado com radiação UV a cerca de $10\text{J}/\text{cm}^2$ a cerca de $50\text{ J}/\text{cm}^2$.

[0112] Os polímeros descritos na presente invenção são também úteis em operações de revestimento/capeamento de fios e cabos, bem como em extrusão de folha para formação a vácuo e formação de artigos moldados, incluindo o uso de moldagem por injeção, processo de moldagem por sopro ou processos de rotomoldagem. Composições compreendendo os polímeros olefínicos podem também ser formadas em artigos fabricados tais como os previamente mencionados utilizando técnicas convencionais de processamento de poliolefinas, bastante conhecidas no estado da técnica do processamento de poliolefinas. Dispersões, tanto aquosas como não aquosas, podem também ser formadas utilizando os polímeros ou as formulações compreendendo os mesmos. Espumas com bolhas compreendendo os polímeros da invenção podem também ser formadas, conforme descreve o pedido PCT: PCT/US2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004, e publicado como WO2005/021622. Os polímeros podem também ser reticulados através de quaisquer meios conhecidos, tal como utilizando peróxido, feixe de elétrons, silano, azida, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros podem também ser quimicamente modificados, tal como através de enxerto (por exemplo mediante o uso de anidrido maleico (MAH), silanos ou outro agente de enxerto), halogenação, aminação, sulfonação ou outra modificação química.

[0113] Usos finais apropriados para os produtos anteriormente citados incluem filmes e fibras elásticos; produtos suaves ao toque ("soft touch"), tais como cabos de escova de dentes, e cabos de utensílios; composições antiblocagem: revestimento interno em tampas, gaxetas e perfis; adesivos (incluindo adesivos termofundíveis e adesivos sensíveis à pressão); calçados (inclusive solas e palmilhas); peças e perfis automotivos internos; artigos de espuma (de células fechadas e abertas); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos; tecidos revestidos; mangueiras; tubulações; vedações contra intempéries; revestimentos internos de tampas; assoalhos/pisos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de fluidez, para lubrificantes.

Exemplos

[0114] Conforme acima citado, a "divisão" de peso molecular bimodal do polímero pode ser selecionada controlando-se as frações molares (f) dos dois ou mais monômeros, n, de forma que a fração molar do monômero, m, seja definida como:

$$f_m = \frac{[monomero_m]}{\sum_{i=1}^n [monomero_i]}$$

[0115] Isso pode ser quantificado para um copolímero de etileno-octeno conforme ilustram as Figuras 20 e 21. Em f_2 baixo, predomina a fração de peso molecular baixa, porém em f_2 mais alto, predomina mais as espécies com peso molecular mais alto.

Considerações Experimentais Gerais

[0116] Salvo especificação em contrário, todos os

reagentes são manuseados sob condições anaeróbicas, utilizando procedimentos padrão para o manuseio de materiais extremamente sensíveis ao ar e à água. Solventes são usados sem purificação adicional. Todos os outros agentes químicos são materiais comerciais e utilizados na forma em que se encontram.

Procedimento Geral de Polimerização em Reator

[0117] Um reator autoclave AE de um galão é purgado a alta temperatura com N₂. ISOPAR®E foi adicionado, e o reator aquecido até 120 °C. 1-octeno e hidrogênio são adicionados em lotes ao reator e não são regulados durante a operação. O reator é então pressurizado com etileno (3,104 MPa (450 psi)). Soluções do pré-catalisador, cocatalisador (1,2 equivalentes para pré-catalisador) e um varredor (5 equivalentes para pré-catalisador) são misturadas e então adicionadas ao reator utilizando um jato de ISOPAR®E sob alta pressão. O rendimento do polímero é mantido em nível baixo para minimizar o deslocamento da composição monomérica durante o experimento. Após o tempo de reação prescrito, os conteúdos do reator foram evacuados para um caldeira/recipiente de resina e misturados com uma combinação estabilizante de IRGANOX® 1010/IRGAFOS® 168 (1 g). O polímero é recuperado evaporando-se a maior parte do solvente à temperatura ambiente e então secado adicionalmente num forno a vácuo da noite para o dia a 90 °C. Após a operação, o reator é jateado a quente com ISOPAR®E para evitar contaminação por polímero de uma operação para outra.

Tabela 1 - Copolimerização de etileno/octeno com pré-catalisador em reator de batelada

Ex.	Pré-catalisador* (mol)	Alim. ISOPAR® (g)	Alim. Etileno (g)	Alim. octeno (g)	F2	Rendi- mento (g)
1	2,0	1591	153	11	0,02	44
2	2,0	1287,78 °C (550 °F)	151	56	0,10	41
3	2,0	1506	153	100	0,16	46
4	2,5	1402	167	203	0,31	26
5	2,5	1201	168	400	0,47	36
6	2,5	1009	170	605	0,57	44
7	3,0	812	169	801	0,64	66
8	3,0	611	165	1003	0,69	60
9	3,0	401	166	1202	0,73	64
10	3,0	204	166	1402	0,75	52
11	3,5	10	168	1603	0,78	84

^a Condições de polimerização: 1,2 equiv.co-catalisador, T=120°C, pressão reator 3,17 MPa (460 psig), 40 mmol hidrogênio, t=10 min

• pré-catalisador = Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano]]háfnio (conf.descrito no pedido de patente americana No. 20040220050) e um cocatalisador de sais de tetracis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amônio (conforme descrito na patente americana No. 5.9198.983).

Exemplo	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Mw/Mn
1	671	174	3,86
2	588	164	3,59
3	517	139	3,71
4	851	116	7,35
5	972	137	7,10
6	906	164	5,51
7	1015	169	6,02
8	1108	232	4,78
9	1135	202	5,62
10	1148	239	4,81
11	1013	177	5,74

Exemplos 12-15 - Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1

[0118] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTM E da Exxon Mobil Chemical Company), etileno, 1-octeno e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando

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

[0119] Os detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. Propriedades selecionadas do polímero encontram-se na Tabela 3.

Tabela 2

Ex	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Pré- cat Al ₂ ppm	Pre- cat Al Flow kg/h	Conc. Cocat ppm	Fluxo Cocat kg/h	Conc. MMAO ppm	Fluxo MMAO kg/h	Taxa Pol. ³ kg/h	f ₂	Conv % ⁴	Sólidos %	Efi- ciên- cia. ⁵
12	53,6	31,4	354	4,470	120	600	0,49	5000	0,49	600	0,45	82,5	0,63	89,6	19,3	281
13	38,6	32,4	288	2,303	"	"	0,38	"	0,38	"	0,40	66,7	0,68	89,1	20,6	303
14	62,1	18,8	425	4,768	"	"	0,63	"	0,62	"	0,65	79,0	0,51	90,1	16,9	202
15	65,5	13,4	345	3,951	130	"	0,86	"	0,85	"	0,44	73,4	0,34	92,2	19,0	145

¹ padrão cm³/min

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

³ taxa de produção de polímero

⁴ conversão percentual de etileno no reator

⁵ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf

Tabela 3

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	Mw (kg/mol)	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mn (kg/mol)	Mw/Mn
12	0,8650	1,06	8,36	130	26,6	4,90
13	0,8650	0,92	8,00	142	49,6	2,87
14	0,8800	0,76	7,26	127	30,3	4,18
15	0,9030	0,97	7,00	107	24,3	4,40

[0120] Os copolímeros de etileno-octeno nas Figuras 20-21 podem ser preparados de forma similar.

Exemplos 16-22 - Polímeros Comparativos A-F

[0121] O polímero comparativo A era o AFFINITY®PL 1880G obtido da The Dow Chemical Company, Midland, MI. O polímero comparativo B era o ATTANE™ 4203 obtido da The Dow Chemical Company. O polímero comparativo C era o EXACT™3132, que é um plastômero de hexeno à base de etileno, obtido da ExxonMobil Chemical, Houston, TX. O polímero comparativo D era um polímero de etileno-octeno preparado da forma convencional. O polímero comparativo E era Dow ATTANE™4201G obtido da The Dow Chemical Company. O polímero comparativo F era o EXCEED™ 1012 obtido da ExxonMobil Chemical. O polímero comparativo G era um copolímero de etileno octeno Ziegler-Natta com um índice de fusão de 0,5 e uma densidade de 0,903 g/cc com a designação XUS 61520.15L obtido da The Dow Chemical Company.

[0122] Os exemplos 16-22 foram preparados de forma similar ao procedimento descrito para os Exemplos 12-15, com exceção de que foram empregados os parâmetros do processo da Tabela 4 abaixo. As propriedades dos polímeros resultantes dos Exemplos 16-22 são mostradas nas Tabelas 5 e 6 abaixo.

Tabela 4

Ex	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T (°C)	Pré- cat Al ₂ ppm	Flu- xo Pré- cat Al kg/h	Conc. Cocat ppm	Flu- xo Cocat kg/h	Conc. MMAO ppm	Flu- xo MMAO kg/h	Relação Diethyl Zinco/ Etileno (1/1000)	Conc. Diethyl Zinco em Polí- mero (ppm)	Taxa polim ³ kg/h	Conv % ⁴	Sólí- dos %	Efic. catal. (MM# Pol. (#Hf)
16	182	72,1	1056	16911	120,1	500	1,59	6449	0,99	275	1,31	0,000	0	202	89,86	16,29	0,115
17	182	67,0	1056	7369	120,1	500	1,60	6449	1,08	275	1,32	0,142	125	199	89,90	16,07	0,113
18	206	99,2	1194	29974	120,0	600	1,11	6449	0,90	299	1,01	0,000	0	201	79,64	14,38	0,136
19	206	99,2	1194	16323	120,1	500	1,58	6449	1,07	299	1,20	0,127	125	200	79,74	14,29	0,115
20	195	47,5	1126	14939	125,1	594	1,25	6449	0,93	299	1,13	0,000	0	202	89,98	15,29	0,123
21	195	43,5	1126	5510	125,1	559	1,24	6963	0,80	386	0,85	0,134	125	199	89,96	15,11	0,130
22	172	26,8	1208	6947	130,1	456	1,33	5752	0,85	541	1,02	0,000	0	187	90,27	13,62	0,139

¹ padrão cm³/min

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

³ taxa de produção de polímero

⁴ conversão percentual de etileno no reator

Tabela 5

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mn (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Valor B	% Peso octano utilizando método da matriz
16	0,9022	0,94	6,35	106400	28670	3,71	1,03	16,54
17	0,9020	0,95	5,66	106100	43920	2,42	1,03	15,57
18	0,9029	0,93	5,86	108300	31580	3,43		
19	0,9023	0,97	5,63	105000	45900	2,29		
20	0,9125	0,93	6,16	107700	30120	3,58	1,02	10,73
21	0,9117	0,93	5,59	105200	43560	2,42	1,02	9,76
22	0,9059	0,44	6,53	287,78 °C (550 °F)	37300	3,36	1,024	13,95

[0123] As curvas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) dos Exemplos 16-21 e dos Exemplos Comparativos A-F foram medidas de acordo com o procedimento abaixo. Utilizou-se um DSC modelo Q1000 da TA Instruments equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/minuto foi utilizado. A amostra foi prensada e fundida numa prensa a cerca de 175 °C e então resfriada ao ar até atingir temperatura ambiente (25 °C) para formar um filme fino. Um disco de cerca de 4-8 mg e de 6 mm de diâmetro foi cortado do filme fino, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado por compressão. O comportamento térmico da amostra foi investigado com o perfil de temperatura a seguir descrito. A amostra foi rapidamente aquecida até 180 °C e mantida isotérmica por 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra foi então resfriada até -40 °C a uma taxa de resfriamento de 10°C/minuto e mantida a -40 °C por 3 minutos. A amostra foi então aquecida até 190 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. A área sob a curva de fusão foi medida de -20 °C até o final da fusão. As curvas DSC dos Exemplos 16, 17, 20 e

21 são mostradas nas Figuras 22, 23, 24 e 25, respectivamente. A curva DSC do Exemplo 22 é mostrada na Figura 28. A temperatura de pico de fusão é selecionada como a temperatura no fluxo térmico máximo em relação a um parâmetro linear. Por exemplo, a temperatura de pico de fusão para o Exemplo 17 mostrada na Figura 23 é de 99,28 °C, não de 122,07 °C. As temperaturas de pico de fusão são reportadas na Tabela 6 abaixo. A área sob a curva DSC da temperatura de pico de fusão até o final da fusão é reportada como a área residual de pico de fusão. De forma similar, a entalpia correspondente à área residual de pico de fusão é a entalpia residual no pico de fusão. A área residual de pico de fusão como porcentagem da entalpia total ou calor de fusão é também reportada. Os resultados DSC constam da Tabela 6 abaixo.

Tabela 6

Amostras	Pico de fusão (°C)	Entalpia residual em pico de fusão (J/g)	Entalpia total (J/gm)	Área residual pico de fusão (%)	
Exemplo 16	90,64	37,66	106	35,53	
Exemplo 17	99,28	19,48	102,8	18,95	
Exemplo 18	93,01	35,72	107	33,38	
Exemplo 19	99,85	19,26	105	18,34	
Exemplo 20	108,45	22,46	127,9	17,56	
Exemplo 21	108,43	22,92	127,3	18,00	
Exemplo 22	91,73	19,79	88,35	22,40	
Polímero Comparativo A	1a, oper,	100,17	14,60	106,7	1.68
	2a, oper,	100,02	14,53	104,9	
Polímero Comparativo B	123,01	5,95	113,3	5,25	
Polímero Comparativo C	95,42	16,60	103,8	15,99	
Polímero Comparativo D	109,77	14,43	130,6	11,05	
Polímero Comparativo E	121,87	5,816	125,6	4,63	
Polímero Comparativo F	114,84	12,77	128,5	9,94	
Polímero Comparativo G	122,04	5,69	112,4	5,06	

[0124] Duas curvas DSC para o Polímero Comparativo A foram

operadas utilizando instrumentos DSC diferentes. As Figuras 26 e 27 mostram as curvas DSC do Polímero Comparativo A obtido utilizando um DSC modelo Q1000 da TA Instruments, e um DSC modelo 2920 da TA Instruments, respectivamente. As curvas DSC dos Exemplos 16 e 17, são bimodais e maiores do que as do Polímero Comparativo A.

Ramificação de Cadeia Longa (LCB)

[0125] Os resultados de LCB mostrados na Tabela 7 podem ser obtidos utilizando-se as técnicas descritas por exemplo em Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys.C29(2&3), p.285-297), cuja descrição é aqui incorporada por referência, ou as técnicas descritas por A.Willem deGroot e P.Steve Chum, Conferência realizada em 04 de outubro de 1994 da "Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACSS)" em St.Louis, Mo., USA, cuja descrição foi aqui incorporada por referência.

Tabela 7

Exemplo	LCB (ramif.cadeia longa) em 1000 átomos de carbono
16	<0,01
17	<0,01
18	<0,01
19	<0,01
20	<0,01
21	<0,01
22	<0,01

Filme Multicamada

[0126] Os interpolímeros da invenção aqui descritos podem ser usados em qualquer filme multicamada conhecido no estado da técnica. Em algumas concretizações, o filme multicamada compreende uma camada base e uma camada selante. Em outras concretizações, o filme multicamada compreende uma camada base, uma camada selante e uma camada de união entre a camada base e a camada selante.

[0127] Em algumas concretizações, a camada base é uma camada resistente ao calor tendo um ponto de fusão mais alto do que o da camada selante. A camada resistente ao calor compreende um polímero simples ou uma mistura de dois ou mais polímeros. Alguns exemplos não restritivos de polímeros apropriados da camada resistente ao calor incluem polietileno, polipropileno, polibutadieno, poliestireno, poliésteres, policarbonatos, poliamidas e suas combinações. Qualquer outro polímero que tenha um ponto de fusão maior do que o da camada selante aqui descrita pode também ser usado. Numa outra concretização, a camada base compreende uma poliamida.

[0128] Em certas concretizações, a camada base é uma camada não resistente ao calor, tendo um ponto de fusão mais baixo do que o da camada selante. A camada não resistente ao calor pode compreender um polímero simples ou uma mistura de dois ou mais polímeros. Alguns exemplos não restritivos de polímeros apropriados para a camada não resistente ao calor incluem polietileno de baixa densidade, polipropileno, poli(3-hidroxi-butirato) (PHB), polidimetilsiloxano e suas combinações. Qualquer outro polímero que tenha um ponto de fusão menor do que o da camada selante aqui descrita pode também ser usado. Em outras concretizações, a camada base possui quase o mesmo ponto de fusão da camada selante e compreende qualquer um dos polímeros acima mencionados ou suas combinações.

[0129] Em algumas concretizações, a espessura da camada base pode ser de cerca de 1 % a cerca de 90 %, de cerca de 3 % a cerca de 80 %, de cerca de 5 % a cerca de 70 %, de cerca de 10 % a cerca de 60 %, de cerca de 15 % a cerca de 50 %, ou

de cerca de 20 % a cerca de 40 % da espessura total do filme multicamada. Em outras concretizações, a espessura da camada base é de cerca de 10 % a cerca de 40 %, de cerca de 15 % a cerca de 35 %, de cerca de 20 % a cerca de 30 % ou de cerca de 22,5 % a cerca de 27,5 % da espessura total do filme multicamada. Em outras concretizações, a espessura total da camada base é de cerca de 25 % da espessura total do filme multicamada.

[0130] A camada selante pode compreender pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina aqui descrito. Em algumas concretizações, a camada selante pode compreender ainda um ou mais polímeros compreendendo unidades de repetição derivadas de etileno, por exemplo, polietileno de baixa densidade, outros copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/acrilato de alquila, copolímeros de etileno/ácido acrílico, bem como sais metálicos de etileno/ácido acrílico, comumente designados ionômeros.

[0131] Em algumas concretizações, a espessura da camada selante é de cerca de 1 % a cerca de 90 %, de cerca de 3 % a cerca de 80 %, de cerca de 5 % a cerca de 70 %, de cerca de 10 % a cerca de 60 %, de cerca de 15 % a cerca de 50 %, ou de cerca de 20 % a cerca de 40 % da espessura total do filme multicamada. Em outras concretizações, a espessura da camada selante é de cerca de 10 % a cerca de 40 %, de cerca de 15 % a cerca de 35 %, de cerca de 20 % a cerca de 30 %, ou de cerca de 22,5 % a cerca de 27,5 % da espessura total do filme multicamada. Em outras concretizações, a espessura total da camada selante é de cerca de 25 % da espessura total do filme multicamada.

[0132] A camada de união pode ser qualquer camada que possa promover a adesão entre suas duas camadas adjacentes. Em algumas concretizações, a camada de união situa-se entre e adjacientemente à camada base e a camada selante. Alguns exemplos não restritivos de polímeros apropriados para a camada de união incluem copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/acrilato de metila, copolímeros de etileno/acrilato de butila, polietileno de muito baixa densidade (VLDPE), polietileno de ultra-baixa densidade (ULDPE), resinas TAFMERTM, bem como copolímeros de etileno/ α -olefina catalisados com metalloceno de densidades mais baixas. Geralmente, algumas resinas adequadas para uso na camada selante podem servir como resinas para a camada de união. Em algumas concretizações, a espessura da camada selante é de cerca de 1 % a cerca de 99 %, de cerca de 10 % a cerca de 90 %, de cerca de 20 % a cerca de 80 %, de cerca de 30 % a cerca de 70 %, ou de cerca de 40 % a cerca de 60 % da espessura total do filme multicamada. Em outras concretizações, a espessura da camada selante é de cerca de 45 % a cerca de 55 % da espessura total do filme multicamada. Em outras concretizações, a espessura total da camada selante é de cerca de 50 % da espessura total do filme multicamada.

[0133] Em algumas concretizações, o filme multicamada compreende pelo menos duas camadas. Por exemplo, o filme multicamada pode compreender 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou mais camadas de filmes.

[0134] Opcionalmente, cada camada do filme multicamada, tal como a camada base, camada de união e a camada selante, pode independentemente compreender ou ser substancialmente isenta de pelo menos um aditivo. Alguns exemplos não

restritivos de aditivo apropriado incluem plastificantes, óleos, graxas, antioxidantes, estabilizantes UV, corantes ou pigmentos, cargas, auxiliares de fluxo, agentes de acoplamento, agentes reticuladores, surfactantes, solventes, agentes deslizantes, agentes antiblocagem, lubrificantes, agentes antiembaçantes, agentes nucleantes, retardantes de chama, agentes antiestáticos, e suas combinações. A quantidade total de aditivos pode variar de cerca de maior que 0 a cerca de 80 %, de cerca de 0,001 % a cerca de 70 %, de cerca de 0,01 % a cerca de 60 %, de cerca de 0,1 % a cerca de 50 %, de cerca de 1 % a cerca de 40 %, ou de cerca de 10 % a cerca de 50 % do peso total do filme multicamada. Alguns aditivos poliméricos foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição (2001), aqui incorporado por referência em sua totalidade. Em algumas concretizações, os filmes multicamada aqui descritos não compreendem um aditivo, tais como os descritos na presente invenção.

[0135] Em algumas concretizações, uma ou mais camadas do filme multicamada opcionalmente compreendem um agente deslizante. O deslizamento consiste no deslizamento das superfícies do filme uma sobre a outra ou sobre algum outro substrato. O desempenho do deslizamento de filmes pode ser medido de acordo com ASTM D1894, Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting, aqui incorporado por referência. Em geral, o agente de deslizamento pode transmitir propriedades de deslizamento modificando as propriedades da superfície de filmes; e reduzindo o atrito entre as camadas dos filmes e entre os filmes e outras superfícies com as quais entram em contato.

[0136] Qualquer agente de deslizamento conhecido no estado da técnica pode ser adicionado a pelo menos uma camada externa do filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de agentes deslizantes incluem amidas primárias, com cerca de 12 a 40 átomos de carbono (ex: erucamida, oleamida, estearamida e behenamida); amidas secundárias tendo de cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (ex: estearil erucamida, behenil erucamida, metil erucamida e etil erucamida); bis-amidas secundárias tendo de cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (ex: estileno-bis-estearamida e etileno-bis-oleamida); e suas combinações.

[0137] Opcionalmente, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descrito pode compreender um agente antiblocagem. Em algumas concretizações, o filme multicamada aqui descrito não compreende um agente antiblocagem. O agente antiblocagem pode ser usado para impedir a aderência indesejável entre as camadas de contato do filme multicamada, especialmente sob pressão e calor moderados durante o armazenamento, fabricação ou uso. Qualquer agente antiblocagem conhecido no estado da técnica pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descritos. Exemplos não restritivos de agentes antiblocagem incluem minerais (ex: argilas, , e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (ex: SYLOBLOC® da Grace Davison, Columbia, MD), sílica natural (ex: SUPER FLOSS® da Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (ex: OPTIBLOC® da Luzenac, Centennial, CO), zeólitas (ex: SUPERNAT® da Degussa, Parsippany, NJ), aluminosilicatos (ex: SILTON® da Mizusawa Industrial Chemicals, Tóquio, Japão), calcário (ex: CARBOREX® da Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (ex: EPOSTAR®, partículas

de poli(metacrilato de metila) da Nippon Shokubai, Tóquio, Japão e TOSPEARL®, partículas de silicone da GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (ex: erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida, e outros agentes de deslizamento), crivos moleculares, e suas combinações. As partículas minerais podem reduzir a blocagem criando um espaço físico entre os artigos, enquanto os agentes antiblocagem orgânicos podem migrar até a superfície para restringir a adesão superficial. Quando utilizado, a quantidade de agente antiblocagem no filme multicamada pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 3 % em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 % em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 % em peso ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 % em peso do peso total do filme multicamada. Alguns agentes antiblocagem foram descritos por Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a. Edição, capítulo 7, páginas 585-600 (2001), aqui incorporado por referência.

[0138] Opcionalmente, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descrito pode compreender um plastificante. Em geral, um plastificante é um agente químico que pode aumentar a flexibilidade e reduzir a temperatura de transição vítrea de polímeros. Qualquer plastificante conhecido no estado da técnica pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de plastificantes incluem óleos minerais, abietatos, adipatos, sulfonatos de alquila, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres, e seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarboneto, isobutiratos, oleatos, derivados de

pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri e piromelitados, derivados de bifenila, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianato, compostos aromáticos de anel múltiplo, derivados de produto natural, nitrilas, plastificantes baseados em siloxano, produtos à base de alcatrão, tioéteres, e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de plastificante no filme multicamada pode ser maior que 0 a cerca de 15 % em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 10 % em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 5 % em peso do peso total do filme multicamada. Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych "Handbook of Plasticizers", ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004), aqui incorporado por referência.

[0139] Em algumas concretizações, uma ou mais camadas do filme multicamada opcionalmente compreendem um antioxidante que pode prevenir a oxidação de componentes poliméricos e de aditivos orgânicos no filme multicamada. Qualquer antioxidante conhecido no estado da técnica pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de antioxidantes apropriados incluem aminas aromáticas ou impedidas tais como alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e similares (ex: CHIMASORB 2020); fenóis tais como 2,6-di-t-butil-3-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3'5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzil)benzeno; tetrakis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxiidrocinaurato)]metano (ex: IRGANOXTM 1010, de Ciba Geigy, New York); fenóis

modificados com acríloíla; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (ex: IRGANOX™ 1076, da Ciba Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de antioxidante no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 % em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2,5 % em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 % em peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 % em peso do peso total do filme multicamada. Alguns antioxidantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 1, páginas 1-140 (2001), aqui incorporado por referência.

[0140] Em outras concretizações, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descrito, opcionalmente compreendem um estabilizante UV que pode impedir ou reduzir a degradação do filme multicamada devido à radiação UV. Qualquer estabilizante UV conhecido no estado da técnica pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de estabilizantes UV apropriados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro de carvão, aminas impedidas, dissipadores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de estabilizante UV no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 % em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 % em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 2 % em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 1 % em peso do peso total do filme multicamada. Alguns estabilizantes UV foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser

Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 2, páginas 141-426 (2001), aqui incorporado por referência.

[0141] Em outras concretizações, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descrito, opcionalmente compreendem um corante ou pigmento que pode alterar a aparência do filme multicamada aos olhos humanos. Qualquer corante ou pigmento conhecido no estado da técnica, pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de corantes ou pigmentos apropriados incluem pigmentos inorgânicos tais como óxidos metálicos tais como óxido de ferro, óxido de zinco e dióxido de titânio, óxidos metálicos mistos, negro de carvão, pigmentos orgânicos tais como antraquinonas, antantronas, compostos azo e monoazo, arilamidas, benzimidazolonas, pigmento carmesim "BONA lake", dicetopirrolo-pirróis, dioxazinas, compostos disazo, compostos diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, sais monoazo, naftóis, b-naftóis, naftol AS, pigmentos de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas e quinoftalonas, e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de corante ou pigmento no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 10 % em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 % em peso, ou de cerca de 0,25 a cerca de 2 % em peso, do peso total do filme multicamada. Alguns corantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 15, páginas 813-882 (2001), aqui incorporado por referência.

[0142] Opcionalmente, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descrito podem compreender uma carga que

pode ser usada para ajustar, entre outras coisas, o volume, peso, custos e/ou desempenho técnico. Qualquer carga conhecida no estado da técnica pode ser adicionada ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de cargas apropriadas incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, argila, caolim, sílica, vidro, sílica pirogênica, mica, wolastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada, tal como triidrato de alumina, microesferas de vidro, microesferas de cerâmica, microesferas termoplásticas, barita, pó de madeira, fibras de vidro, fibras de carbono, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio, titanatos e suas combinações. Em algumas concretizações, a carga é sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio ou uma mistura dos mesmos. Em outras concretizações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou uma mistura dos mesmos. Quando utilizada, a quantidade de carga no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 80 % em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 60 % em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 40 % em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 % em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 40 % em peso, do peso total do filme multicamada. Algumas cargas foram descritas na patente americana No. 6.103.803 e Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 7, páginas 901-948 (2001), ambos aqui incorporados por referência.

[0143] Opcionalmente, uma ou mais camadas do filme

multicamada aqui descrito podem compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante pode ser usado, entre outras coisas, para modificar a reologia do filme multicamada fundido, para melhorar o acabamento superficial de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido pelo habilitado na técnica pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de lubrificantes apropriados incluem álcoois graxos e seus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia curta, ácidos graxos, amidas de ácido graxo, sabões metálicos, ésteres de ácido graxo oligoméricos, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia longa, ceras de montana, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras parafínicas naturais ou sintéticas, fluoropolímeros e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de lubrificante no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 % em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 4 % em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 3 % em peso do peso total do filme multicamada. Alguns lubrificantes apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a. edição, capítulo 5, páginas 511-552 (2001), ambos aqui incorporados por referência.

[0144] Opcionalmente, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descritas podem compreender um agente antiestático. Geralmente, o agente antiestático pode aumentar a condutividade do filme multicamada e evitar o acúmulo de carga estática. Qualquer agente antiestático conhecido no estado da técnica pode ser adicionado ao filme multicamada

aqui descrito. Exemplos não restritivos de agentes antiestáticos apropriados incluem cargas condutoras (ex: negro de carvão, partículas metálicas, e outras partículas condutoras), ésteres de ácido graxo (ex: monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietilanolamidas, álcoois etoxilados, alquilssulfonatos, alquilfosfatos, sais de amônio quaternário, alquilbetainas, e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de agente antiestático no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 % em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 % em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 2 % em peso do peso total do filme multicamada. Alguns agentes antiestáticos apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 10, páginas 627-646 (2001), ambos aqui incorporados por referência.

[0145] Em outras concretizações, uma ou mais camadas do filme multicamada aqui descrito opcionalmente compreendem um agente reticulador, que pode ser usado para aumentar a densidade de reticulação do filme multicamada. Qualquer agente reticulador conhecido no estado da técnica pode ser adicionado ao filme multicamada aqui descrito. Exemplos não restritivos de agentes reticuladores incluem peróxidos orgânicos (ex: peróxidos de alquila, peróxidos de arila, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxiacetais e peróxidos cíclicos) e silanos (ex: viniltrimetoxisilano, viniltriétoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, e 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano). Quando utilizado, a

quantidade do agente reticulador no filme multicamada pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 20 % em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 15 % em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 10 % em peso, do peso total do filme multicamada. Alguns agentes reticuladores apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, cap.14, páginas 725-812 (2001), aqui incorporado por referência em sua totalidade.

[0146] Em certas concretizações, uma ou mais camadas do filme multicamada opcionalmente compreendem uma cera, tal como uma cera de petróleo, um polietileno ou polipropileno de baixo peso molecular, uma cera sintética, uma cera poliolefínica, uma cera de abelha, uma cera vegetal, uma cera de soja, uma cera de palma, parafina (cera para velas) ou um interpolímero de etileno/ α -olefina com um ponto de fusão maior que 25°C. Em certas concretizações, a cera é um polietileno ou polipropileno de baixo peso molecular, tendo um peso molecular médio numérico de cerca de 400 a cerca de 6.000 g/mol. A cera pode estar presente na faixa de cerca de 10 % a cerca de 50 % ou de 20 % a cerca de 40 % em peso da composição total.

[0147] O interpolímero de etileno/ α -olefina aqui descrito pode ser usado para o preparo de filmes multicamada através de quaisquer processos de filme conhecidos. Em algumas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina é utilizado nas camadas selantes dos filmes multicamada. Alguns exemplos não restritivos de processos de filme apropriados incluem extrusão de filme soprado, processo de filme fundido, e processo de filme laminado.

Processo de Extrusão de Filme Soprado

[0148] Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é impelido continuamente ao longo de uma rosca por regiões de alta temperatura e pressão, onde é fundido e compactado, e finalmente forçado por uma matriz. A extrusora pode ser uma extrusora monorosca, uma extrusora de rosca múltipla, uma extrusora de disco, ou uma extrusora de cames. Diversos tipos de rosca podem ser usados. Por exemplo, uma rosca de filete único, de filete duplo, triplo ou outras roscas de filete múltiplo também podem ser usadas. A matriz pode ser uma matriz de filme, matriz de folha, matriz para tubo, matriz para cano ou matriz de extrusão de perfil. Num processo de extrusão de filme soprado, pode-se utilizar uma matriz de filme soprado para filme monocamada ou multicamada. A extrusão de polímeros foi descrita em C.Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY(1986); e M.J.Stevens, "Extruder Principals and Operation", Ellsevier Applied Science Publishers, New York, NY (1985), ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[0149] Num processo de extrusão de filme soprado, um ou mais polímeros podem ser primeiramente alimentados para um barril aquecido contendo uma rosca giratória através de um funil, e transportados para frente pela rosca giratória e fundidos tanto por atrito como por calor gerados pela rotação da rosca. O fundido de polímero pode mover-se pelo barril desde o funil até a outra extremidade do barril conectado com uma matriz de filme soprado. Geralmente, um adaptador pode ser instalado na extremidade do barril para prover uma transição entre a matriz de filme soprado e o barril antes que o fundido de polímero seja extrudado pela ranhura da

matriz de filme soprado. Para produzir filmes multicamada, pode-se utilizar um equipamento com extrusoras múltiplas unidas com uma matriz de filme soprado comum. Cada extrusora é responsável pela produção de uma camada componente, na qual o polímero de cada camada pode ser fundido no respectivo barril e extrudado pela ranhura da matriz de filme soprado. Depois de forçado pela matriz de filme soprado, o extrudado pode ser expandido com o ar procedente do centro da matriz de filme como um tubo com balão. Montado no topo da matriz, um anel de ar de alta velocidade pode soprar ar sobre o filme quente para resfriá-lo. O tubo de filme resfriado pode passar pelos cilindros de compressão, onde o tubo de filme pode ser achatado para formar um filme plano. O filme plano pode ser então ser mantido como está ou as bordas da camada plana podem ser divididas para produzir duas folhas de filme plano e enroladas em bobinas/carretéis para uso posterior. O volume de ar dentro do tubo, a velocidade dos cilindros de compressão e a taxa de produção das extrusoras geralmente desempenham um papel na determinação da espessura e tamanho do filme.

[0150] Em algumas concretizações, o barril tem um diâmetro de cerca de 25,4 mm (1") a cerca de 254 mm (10"), de cerca de 50,8 mm (2") a cerca de 203,2 mm (8"), de cerca de 76,2 mm (3") a cerca de 177,8 mm (7"), de cerca de 101,6 mm a cerca de 152,4 mm (de cerca de 4" a cerca de 6"), ou cerca de 127 mm (5"). Em outras concretizações, o barril tem um diâmetro de cerca de 25,4 mm (1") a cerca de 101,6 mm (4"), de cerca de 50,8 mm (2") a cerca de 76,2 mm (3") ou cerca de 63,5 mm (2,5"). Em certas concretizações, o barril tem uma relação de comprimento/diâmetro (L/D) de cerca de 10:1 a cerca de 30:1,

de cerca de 15:1 a cerca de 25:1, ou de cerca de 20:1 a cerca de 25:1. Em outras concretizações, a relação L/D é de cerca de 22:1 a cerca de 26:1, ou de cerca de 24:1 a cerca de 25:1.

[0151] O barril pode ser dividido em várias zonas de temperatura. A zona mais próxima da extremidade do funil do barril é geralmente designada Zona 1. O número da zona aumenta sequencialmente na direção da outra extremidade do barril. Em algumas concretizações, existem 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 zonas de temperatura num barril. Em outras concretizações, não existem mais que 10, mais que 15, mais que 20 zonas de temperatura num barril. A temperatura de cada zona no barril pode variar de cerca de 10,00 °C (50 °F) a cerca de 537,77 °C (1000 °F), de cerca de 26,67 °C (80 °F) a cerca de 426,67 °C (800 °F), de cerca de 37,77 °C (100 °F) a cerca de 371,11 °C (700 °F), de cerca de 65,55,77 °C (150 °F) a cerca de (600 °F), de cerca de 93,33 °C (200 °F) a cerca de 260 °C (500 °F) ou de cerca de 121,11 °C (250 °F) a cerca de 232,22 °C (450 °F). Em algumas concretizações, a temperatura do barril aumenta sequencialmente da primeira Zona até a última Zona. Em outras concretizações, a temperatura do barril permanece substancialmente igual em todo o barril. Em outras concretizações, a temperatura do barril diminui da primeira Zona até a última Zona. Em outras concretizações, a temperatura do barril muda aleatoriamente de uma zona para outra.

[0152] Em algumas concretizações, a matriz pode também ser aquecida até uma temperatura específica, variando de cerca de 121,11 °C (250 °F) a cerca de 371,11 °C (700 °F), de cerca de 148,89 °C (300 °F) a cerca de 315,55 °C (600 °F), de cerca de 176,67 °C (350 °F) a cerca de 287,78 °C (550 °F),

de cerca de 204,44 °C (400 °F) a cerca de 260 °C (500 °F). Em outras concretizações, a temperatura da matriz varia de cerca de 218,33 °C (425 °F) a cerca de 246,11 °C (475 °F), ou de 221,11 °C (430°F) a cerca de 232,22 °C (450°F).

[0153] A temperatura do adaptador pode situar-se entre a temperatura da matriz e a temperatura da última zona. Em algumas concretizações, a temperatura do adaptador é de cerca de 93,33 °C (200°F) a cerca de 343,33 °C (650°F), de cerca de 121,11 °C (250°F) a cerca de 315,55 °C (600 °F), de cerca de 148,89 °C (300 °F) a cerca de 287,78 °C (550 °F), de cerca de 176,67 °C (350°F) a cerca de 260 °C (500 °F) e de cerca de 204,44 °C (400 °F) a cerca de 232,22 °C (450°F).

Processo de Filme Fundido

[0154] O processo de filme fundido envolve a extrusão de polímeros fundidos através de uma matriz ranhurada ou plana para formar uma folha ou filme fino, fundido. Esse filme pode então ser "fixado" à superfície de um rolo de resfriamento por uma rajada de ar de uma faca de ar ou caixa de vácuo. O rolo de resfriamento pode ser resfriado a água e laminado a cromo. O filme geralmente esfria rapidamente sobre o rolo de resfriamento e pode posteriormente ter suas bordas fendidas antes do enrolamento.

[0155] Devido à capacidade de resfriamento rápido, um filme fundido geralmente é mais vítreo e, portanto, possui uma transmissão óptica mais alta do que um filme soprado. Além disso, os filmes fundidos geralmente podem ser produzidos a velocidades de linha mais altas do que os filmes soprados. Além disso, o processo de filme fundido pode produzir maior quantidade de sucata devido a aparas e prover filmes com orientação muito pequena no sentido transversal.

[0156] Como no processo de filme soprado, a coextrusão pode ser usada para prover filmes multicamada aqui descritos. Em algumas concretizações, os filmes multicamada pode ter propriedades funcionais, protetoras e decorativas adicionais, do que os filmes monocamada. Os filmes fundidos podem ser usados numa variedade de mercados e aplicações, inclusive filmes esticáveis/adesivos, filmes para cuidados pessoais, filmes para uso em panificação e filmes de alta transparência.

[0157] Em algumas concretizações, uma linha de filme fundido pode compreender um sistema de extrusão, uma máquina de fundição, e uma bobinadeira. Opcionalmente, a linha de filme fundido pode ainda compreender um sistema de aferição, um sistema de tratamento de superfície e/ou uma plataforma de oscilação. A matriz de filme fundido pode ser geralmente posicionada verticalmente acima do rolo de fundição principal e o fundido pode ser fixado contra um rolo de fundição com o uso de uma faca de ar e/ou caixa de vácuo.

[0158] A máquina de fundição é geralmente projetada para resfriar o filme e prover o acabamento superficial desejado no filme. Em algumas concretizações, a máquina de fundição compreende dois rolos de fundição. O rolo de fundição principal pode ser usado para prover resfriamento inicial e acabamento superficial no filme. O rolo de fundição secundário pode resfriar a lateral oposta do filme para prover uniformidade ao filme. Para aplicações de filme em relevo, o rolo de fundição pode ter um padrão entalhado e pode ser comprimido com um rolo de borracha. Opcionalmente, pode-se utilizar banho-maria e rodo para resfriar a superfície do rolo de borracha.

[0159] Os rolos de fundição podem ser do tipo dupla camada com defletor espiralado, podendo ter um design de fluxo interno para manter uniformidade de temperatura superior pela largura da manta/tela. Opcionalmente, água fria procedente do sistema de transferência térmica pode ser circulada para resfriar os rolos.

[0160] Uma vez fundido, o filme pode opcionalmente passar por um sistema de aferição para medir e controlar a espessura. Opcionalmente, o filme pode receber tratamento de superfície através de um sistema de tratamento corona ou por chama e passado por uma estação de oscilação para randomizar quaisquer bandas de calibre no produto final enrolado. Antes que o filme ingresse na bobinadeira, as bordas podem ser aparadas para reciclagem ou disposição. Em algumas concretizações, equipamentos de manuseio automático com rolo e eixo são às vezes providos em bobinadeiras com tempos de ciclo curtos.

Processo de Filme Laminado

[0161] No processo de filme laminado para o preparo de filme multicamada, o polímero para cada uma das camadas são independentemente processados por uma extrusora para fundidos poliméricos. Posteriormente, os fundidos poliméricos são combinados em camadas numa matriz, formados numa peça fundida, e rapidamente resfriados até o estado sólido. Essa peça fundida pode ser tracionada uniaxialmente na direção da máquina mediante reaquecimento na faixa de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e estiramento de cerca de 3 vezes a cerca de 10 vezes entre os rolos girando em velocidades diferentes. O filme resultante uniaxialmente orientado pode então ser orientado no sentido transversal mediante aquecimento de

cerca de 75 °C a cerca de 175 °C num forno aquecido a ar e estiramento de cerca de 3 vezes a cerca de 10 vezes entre os grampos divergentes num bastidor.

[0162] Alternativamente, o estiramento nos dois sentidos pode ocorrer simultaneamente, quando então o estiramento pode ser de cerca de 3 vezes a cerca de 10 vezes em cada sentido. O filme orientado pode ser resfriado até uma temperatura próxima à ambiente. Operações posteriores com o filme, tais como tratamento corona e metalização, podem então ser aplicadas. Alternativamente, as camadas do filme multicamada podem ser unidas em estágios ao invés de na mesma matriz. Em algumas concretizações, a camada base é fundida inicialmente, e então a camada selante pode ser revestida por extrusão sobre a peça fundida da camada base. Em outras concretizações, a camada selante é fundida inicialmente, e então a camada base pode ser revestida por extrusão sobre a peça fundida da camada selante. Em outras concretizações, a camada selante é inicialmente fundida e então a camada de união e a camada base podem ser revestidas por extrusão sobre a peça fundida de camada selante sequencial ou simultaneamente. Em outras concretizações, a camada base é fundida inicialmente, e então a camada de união e a camada selante podem ser revestidas por extrusão sobre a peça fundida de camada base sequencial ou simultaneamente. Essa etapa de revestimento por extrusão pode ocorrer antes da orientação MD (no sentido da máquina) ou após a orientação MD.

[0163] Se desejável, o filme multicamada pode ser revestido com um metal tal como alumínio, cobre, prata ou ouro, utilizando técnicas de metalização convencionais. O

revestimento metálico pode ser aplicado à camada base ou à camada selante primeiramente através de tratamento corona na superfície da camada base ou da camada selante e então aplicando-se o revestimento metálico através de qualquer método conhecido tal como pulverização catódica, deposição a vácuo, ou galvanoplastia.

[0164] Se desejável, outras camadas podem ser adicionadas ou extrudadas sobre o filme multicamada, tal como um adesivo ou qualquer outro material dependendo do uso final específico. Por exemplo, a camada externa do filme multicamada, tal como a camada base ou a camada selante, pode ser laminada a uma camada de papel celulósico.

Filme Tricamada Soprado

[0165] Filmes tricamada foram preparados através de um processo de extrusão de filme soprado numa linha de filme soprado por coextrusão de três camadas de 6". Os equipamentos utilizados foram os seguintes:

1. Extrusora A 2-1/50,8 mm (2") Egan 60HP, 100 amp Max, 127 RPM, relação 24:1.
2. Extrusora B 2-1/50,8 mm (2") Egan 75HP, 123 amp Max, 157 RPM, relação 24:1.
3. Extrusora C 50,8 mm (2") Johnson 20HP, 42 amp Max, 150 RPM, relação 24:1.
4. Haul-off (Unidade de Retração), 500 fpm Max.

[0166] Um Sistema de Controle de Processo Battenfeld Gloucester Extrol 6032 com monitor CRT e impressora foi empregado com um sistema de carga de funil com três funis. Uma matriz Macro de coextrusão em três camadas de 152,4 mm (6") e anel de ar foi empregada ao longo de uma abertura de matriz de 1.778 micra (70 mils). Um soprador Buffalo de 10 HP

com controle de velocidade variável do ar de resfriamento do anel de ar foi usado em conjunto com água gelada encanada em bloco para ar resfriado em anel de ar. Outros equipamentos incluíam uma torre Gloucester com quadro de colapso, unidade estabilizadora de bolhas, e recinto de bolhas para camada plana de 457,2 a 1.016 mm (18 a 40"), com cilindros de compressão de 5101,6 mm (4") de comprimento, elevadores ajustáveis da unidade estabilizadora de bolhas, soprador de 15HP no quadro de colapso, uma bobinadeira de torre dupla Gloucester 116 com eixos de expansão do tipo lingueta com corte automático, um trocador de calor com ventilador serpentina de 200 CPM da AEC, um Sistema de Resfriamento de Bolha Interno Battenfeld Gloucester, um Sistema de Resfriamento Battenfeld Gloucester para o sistema IBC.

[0167] Foram utilizadas duas roscas para as extrusoras Egan 2 1/50,8 mm (2"). O núcleo é um DSV II fabricado pela Davis Standard, possui filete tipo barra, uma profundidade de medição de 101,6 mm (4"), uma profundidade de alimentação de 203,2 mm (8"), uma relação comp. de 2,35, um misturador MAD, um limpador de misturador de 101,6 mm (4"), uma extensão de alimentação de 127 mm (5"), um comprimento tran. de 101,6 mm (4") e um comprimento de medição de 50,8 mm (2"). A rosca externa para a Extrusora Egan 2 1/50,8 mm (2") é de alto cisalhamento HF (com 2 misturadores intercambiáveis) fabricado pela New Castle, possui um tipo SF de filete, uma profundidade de medição de 101,6 mm (4"), uma profundidade de alimentação de 76,2 mm (3"), uma relação comp. de 2,88, um tipo Z/Egan de misturador helicoidal, um limpador de misturador de 0,0345 um comprimento de alimentação de 152,4 mm (6"), um comprimento tran. de 152,4 mm (6") e um

comprimento de medidor de 150,8 mm (2").

[0168] A rosca para a Extrusora Johnson 50,8 mm (2") é fabricada pela Johnson, possui um tipo SF de filete, uma profundidade de medição de 177,8 mm (7"), uma profundidade de alimentação de 10,79 mm (0,425"), uma relação comp. de 2,5, um tipo MAD de misturador, um limpador de misturador de 0,035, um comprimento de alimentação de 127 mm (5"), um comprimento tran. de 203,2 mm (8") e um comprimento de medidor de 203,2 mm (8").

[0169] O Sistema de Remoção de Aparas/Rebarbas Precision Air Convey Corporation, modelo número BC3-060-22A e Western Polymers Entrac Dual Iris para a matriz de monocamada de 152,4 mm (6"), Modelo Número SAT II 0601 também foram empregados.

[0170] Filmes tricamada foram preparados através de um processo de extrusão de filme soprado utilizando os equipamentos acima citados. Uma extrusora foi usada para preparar a camada selante, que possui um diâmetro de barril de 63,5 mm (2,5") e uma rosca de alto cisalhamento e filete único com uma relação de compressão de rosca de 2,88. Uma segunda extrusora foi usada para preparar a camada de união, que possui um diâmetro de barril de 63,5 mm (2,5") e dupla rosca de mistura modificada com uma relação de compressão de rosca de 3,64. Uma terceira extrusora foi usada para preparar a camada base que possui um diâmetro de barril de 50,8 mm (2,0") e uma rosca de filete único com uma relação de compressão de rosca de 2,5. Cada barril tem uma relação de comprimento para diâmetro (L/D) de 24:1 e quatro Zonas de temperatura, ou seja, Zona 1, Zona 2, Zona 3 e Zona 4. A Zona 1 é a mais próxima da extremidade do funil e a Zona 4 é a

mais próxima da extremidade da matriz. O diâmetro do barril era de 63,5 mm (2,5"). Todos os barris tinham superfícies lisas. A temperatura do rolo de resfriamento era de cerca de 15°C. A pressão no cilindro de compressão era de cerca de cerca de 13 kg/cm. A Taxa de Extrusão era de cerca de 35 kg/h.

[0171] Os perfis de temperatura de cada extrusora consta da Tabela 8 abaixo.

Tabela 8

Camada de filme	Camada selante	Camada de união	Camada base
Zona 1 °C (°F)	140,55 (285)	190,55 (375)	204,44 (400)
Zona 2 °C (°F)	148,89 (300)	218,33 (425)	218,33 (425)
Zona 3 °C (°F)	196,11 (385)	190,55 (375)	226,67 (440)
Zona 4 °C (°F)	196,11 (385)	190,55 (375)	226,67 (440)
Temp.adaptador °C (°F)	210 (410)	204,44 (400)	226,67 (440)

[0172] De acordo com o tipo de polímero utilizado, foram preparados os seguintes filmes.

Exemplo BB

[0173] O Exemplo BB compreendia uma camada selante preparada com 100 % de polímero do Exemplo 16, uma camada de união preparada com 90 % ATTANE™4201G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) com um I₂ de 1 e uma densidade de 0,912 g/cc da The Dow Chemical, 10 % de AMPLIFY™GR 205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical e uma camada base preparada com 100 % ULTRAMID™, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme foi de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo

25 % da espessura total.

Exemplo CC

[0174] O Exemplo CC compreendia uma camada selante preparada com 100 % de polímero do Exemplo 17, uma camada de união preparada com 90 % ATTANE™4201G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) com um I₂ de 1 e uma densidade de 0,912 g/cc da The Dow Chemical, 10 % de AMPLIFY™GR 205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical e uma camada base preparada com 100 % ULTRAMID™, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Exemplo Comparativo DD

[0175] O Exemplo Comparativo D compreendia uma camada selante preparada com 100 % AFFINITY™PL1880G com um I₂ de 1 e uma densidade de 0,902 g/cc, uma camada de união preparada com 90 % ATTANE 4201G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) tendo um I₂ de 1 e uma densidade de 0,912 g/cc da Dow Chemical, 10 % de AMPLIFY™ GR205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical, e uma camada base preparada com 100 % ULTRAMID® C33L, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante

tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Exemplo Comparativo EE

[0176] O Exemplo Comparativo EE compreendia uma camada selante preparada com 100 % EXACTTM3132 com um I₂ de 1,02 e uma densidade de 0,900 g/cc, uma camada de união preparada com 90 % ATTANE 4201G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) tendo um I₂ de 1 e uma densidade de 0,912 g/cc da Dow Chemical, 10 % de AMPLIFYTM GR205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical, e uma camada base preparada com 100 % ULTRAMID® C33L, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Exemplo II

[0177] O Exemplo II era um filme bicamada. A camada base foi preparada com Polipropileno Biaxialmente Orientado (BOPP) com uma espessura de 12,7 micra (0,5 mils). A camada selante foi preparada com polímero do Exemplo 18 com uma espessura de 19,05 micra (0,75 mils).

Exemplo JJ

[0178] O Exemplo JJ era um filme tricamada. A camada base interna foi preparada com PET ou Nylon com uma espessura de 50,8 micra (2 mils). A camada selante externa foi preparada com polímero do Exemplo 19 com uma espessura de 50,8 micra (2 mils). A camada de união entre a camada selante e a camada

base era de poli(etileno acetato de vinila) com uma espessura de 25,4 micron (1 mils).

Exemplo KK

[0179] O Exemplo KK era um filme de quatro camadas. A primeira camada era uma camada base feita de policarbonatos com uma espessura de 25,4 micron (1 mils). A segunda camada era uma camada de união feita de polietileno de baixa densidade (LDPE) com uma espessura de 7,62 micra (0,3 mil). A terceira camada era uma camada selante do polímero do Exemplo 20 com uma espessura de 177,8 micra (0,7 mil).

Exemplo LL

[0180] O Exemplo LL era um filme de cinco camadas. A primeira camada era uma camada base feita de poliestireno com uma espessura de 7,62 micra (0,3 mil). A segunda camada era uma camada de união feita de polímero poliolefínico modificado com ácido com uma espessura de 25,4 micron (1 mil). A terceira camada era uma camada intermediária feita de copolímero de cloreto de vinilideno (VDC)-acrilato de metila (MA) com uma espessura de 12,7 micra (0,5 mil). A quarta camada era uma camada da união também feita de polímero poliolefínico modificado com ácido com uma espessura de 25,4 micron (1 mils). A quinta camada era uma camada selante feita de polímero do Exemplo 21 com uma espessura de 45,72 micra (1,8 mil).

[0181] Para os exemplos BB-EE, os perfis de extrusora são aproximadamente os mesmos mostrados na Tabela 8. Para os Exemplos MM a PP abaixo, os perfis de extrusora são mostrados na Tabela 8a abaixo:

Tabela 8a

Camada de filme	Camada selante	Camada de união	Camada base
Zona 1 (°F)	190,55 (375)	190,55 (375)	204,45 (400)
Zona 2 (°F)	218,33 (425)	218,33 (425)	218,33 (425)
Zona 3 (°F)	190,55 (375)	190,55 (375)	226,67 (440)
Zona 4 (°F)	190,55 (375)	190,55 (375)	226,67 (440)
Temp.adaptador °C(°F)	204,45 (400)	204,45 (400)	226,67 (440)

Exemplo MM

[0182] O Exemplo MM compreendeu uma camada selante feita de 100 % polímero do Exemplo 20, uma camada de união feita de 90 % DOWLEX™2038.68G, tendo um I₂ de 1 e uma densidade de 0,935g/cc, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), da Dow Chemical, 10 % de AMPLIFY™ GR 205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical, e uma camada base feita de 100 % ULTRAMID®C33L, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Exemplo NN

[0183] O Exemplo MM compreendeu uma camada selante feita de 100 % polímero do Exemplo 21, uma camada de união feita de 90 % DOWLEX™2038.68G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), da Dow Chemical, 10 % de AMPLIFY™ GR 205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical, e uma camada base feita de 100 % ULTRAMID®C33L, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma

espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Exemplo Comparativo OO

[0184] O Exemplo Comparativo OO compreendia uma camada selante feita de 100 % polímero de ATTANETM4201G, uma camada de união feita de 90 % de DOWLEXTM 2038.68G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) da Dow Chemical, 10 % de AMPLIFYTM GR205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical e uma camada base feita com 100 % de ULTRAMID®C33L, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Exemplo Comparativo PP

[0185] O Exemplo Comparativo PP compreendia uma camada selante feita de 100 % polímero de EXCEEDTM1012CA, densidade de 0,912 g/cc, LLDPE da ExxonMobil Corporation, uma camada de união feita de 90 % de DOWLEXTM 2038.68G, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) da Dow Chemical, 10 % de AMPLIFYTM GR205, um polietileno enxertado com anidrido maleico da Dow Chemical e uma camada base feita com 100 % de ULTRAMID®C33L, um copolímero de poliamida da BASF. A espessura total do filme era de 88,9 micra (3,5 mils). A

camada base tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total. A camada de união tinha uma espessura de 44,45 micra (1,75 mils), constituindo 50 % da espessura total. A camada selante tinha uma espessura de 22,23 micra (0,875 mil), constituindo 25 % da espessura total.

Resistência de Pega a Quente ("Hot Tack")

[0186] A resistência de pega a quente de BB-PP foi medida num aparelho de teste de Hot Tack do tipo J&B seguindo a norma ASTM F 1921, Método B. Como a espessura da camada selante era menor que 25,4 micron (1 mils), o tempo de permanência foi de 500 ms. A pressão de selagem foi de 27,5 N/cm². Os corpos de prova tinham 25,4 mm (1") largura e foram condicionados conforme especificado por ASTM E 171. Todos os corpos de prova testados foram reprovados no modo de falha adesiva. Os resultados constam da Tabela 9 abaixo.

Tabela 9

Exemplo		Temperatura barra selagem(°C)								
		80	90	100	110	120	130	140	150	160
Ex.	No. corpo de prova	5	5	7	6	5	7	6	5	7
BB	Pega a quente média (N)	0,86	1,43	3,87	6,43	8,58	7,58	5,96	3,99	2,84
	Desvio padrão (N)	0,39	0,59	0,61	0,55	0,35	0,69	0,60	0,32	0,493
Ex.	No. corpo de prova	3	7	12	9	5	6	8	9	5
CC	Pega a quente média (N)	0,25	1,78	6,51	11,94	11,49	10,94	7,81	4,99	0,07
	Desvio padrão (N)	0,16	0,49	1,45	1,58	0,65	0,89	1,12	0,84	0,04
Ex.	No. corpo de prova	6	6	9	6	6	5	7	9	9
DD	Pega a quente média (N)	3,12	4,26	6,18	6,20	6,50	5,54	4,80	4,09	3,38
	Desvio padrão (N)	0,28	0,47	0,9	0,57	0,72	0,39	0,49	0,88	0,84
Ex.	No. corpo de prova	5	5	12	6	6	10	10	8	14
EE	Pega a quente média (N)	0,35	0,86	8,45	13,72	8,5	8,55	6,7	3,98	4,43
	Desvio padrão (N)	0,22	0,81	1,52	0,67	0,54	1,12	1,21	0,75	2,18
Ex.	No. corpo de prova	0	4	4	4	4	4	4	4	6
MM	Pega a quente média (N)		0,08	2,01	6,63	9,08	9,98	8,64	6,97	4,14
	Desvio padrão (N)		0,02	0,68	1,41	0,20	0,29	0,26	0,70	1,02
Ex.	No. corpo de prova	0	4	3	4	4	4	4	4	4
NN	Pega a quente média (N)		0,06	1,30	8,86	11,52	11,94	9,64	6,19	4,28
	Desvio padrão (N)		0,02	0,23	0,63	0,85	0,37	1,58	0,62	0,62
Ex.	No. corpo de prova	4	4	4	4	4	4	4	4	4
OO	Pega a quente média (N)	3,16	4,85	6,06	6,64	6,38	6,15	5,82	5,15	4,42
	Desvio padrão (N)	1,31	0,48	0,38	0,18	0,33	0,25	1,46	0,87	0,62
Ex.	No. corpo de prova	4	4	4	4	4	4	4	4	4
PP	Pega a quente média (N)	0,10	1,84	6,86	10,31	10,10	9,90	9,30	6,49	4,49
	Desvio padrão (N)	0,04	0,63	1,19	0,55	1,48	0,42	1,48	1,11	1,44

[0187] A força média de pega a quente (N) dos filmes multicamada de BB, CC, DD e EE a diferentes temperaturas é mostrada na Figura 30. Pode-se observar que BB e CC que compreendem os polímeros da invenção apresentam propriedades melhoradas de pega a quente em relação a DD e EE que compreendem polímeros comparativos. A força média de pega a quente (N) de filmes multicamada dos exemplos MM, NN, OO e PP são mostrados na Figura 31. Pode-se observar também que o Exemplo NN apresenta propriedades melhoradas de pega a quente em relação aos Exemplos OO e PP.

Filmes Orientados

[0188] Um filme com 25 mils de espessura foi preparado utilizando interpolímero de etileno/ α -olefina do Exemplo 22, e então biaxialmente estirado utilizando um dispositivo bastidor biaxial de escala laboratorial da Bruckner em aproximadamente 4,5 x em cada sentido/direção para um calibre de filme de cerca de 38,1 micra (1,5 mils). O filme foi orientado a várias temperaturas e o impacto ao dardo instrumentado foi testado à temperatura ambiente utilizando um dardo com 12,7 mm (0,5") de diâmetro, filmes com diâmetro de grampo de 1,5 e uma velocidade de 3,4 m/s. Os resultados para os filme orientado compreendendo o interpolímero do exemplo 22 é mostrado na Tabela 10. O procedimento acima foi conduzido novamente, com exceção do Polímero Comparativo G que foi substituído pelo polímero do Exemplo 22. Os resultados para o filme orientado compreendendo o interpolímero do Polímero Comparativo G é mostrado na Tabela 11.

Tabela 10 - Filme Orientado do Exemplo 22

Temperatura de orientação	97°C	99°C	102°C
Média Defl.pico mm (pol)	60,96 (2,4)	58,42 (2,3)	45,72 (1,8)
Desvio padrão defl.pico mm (pol)	2,54 (0,1)	0 (0)	0 (0)
Média energia pico N m (pol lbs)	2,40 (21,3)	2,17 (19,2)	0,75 (6,7)
Desvio padrão energia pico N m (pol lbs)	0,48 (4,3)	0,16 (1,4)	0,11 (1)
Média carga pico Kg (lbs)	25,6 (56,5)	24,72 (54,5)	16,1 (35,6)
Desvio-padrão carga de pico kg (lbs)	3,3 (7,3)	1,8 (3,9)	1,4 (3,1)
Média energia total (pol lbs)	2,46 (21,8)	2,18 (19,3)	0,77 (6,8)
Desvio padrão energia total (pol lbs)	0,47 (4,2)	0,16 (1,4)	0,11 (1)

Tabela 11 - Filme Orientado do Polímero Comparativo G

Temperatura de orientação	91°C	94°C	98°C	102°C
Média Defl.pico mm (pol)	50,8 (2)	50,8 (2)	48,26 (1,9)	48,26 (1,9)
Desvio padrão defl.pico mm (pol)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Média energia pico N m (pol lbs)	1,70 (15)	1,50 (13,3)	1,24 (11)	1,08 (9,6)
Desvio padrão energia pico N m (pol lbs)	(1,2)	(2,2)	(1,8)	(1,3)
Média carga pico g (lbs)	23,9 (52,6)	21,3 (47)	18,1 (39,9)	15,3 (33,8)
Desvio-padrão carga de pico g (lbs)	0,5 (1,1)	0,7 (1,6)	1 (2,1)	0,7 (1,6)
Média energia total N m (pol lbs)	1,71 (15,2)	1,54 (13,7)	1,31 (11,6)	1,13 (10)
Desvio padrão energia total N m (pol lbs)	0,17 (1,5)	0,21 (1,9)	0,20 (1,8)	0,14 (1,3)

[0189] Uma comparação da carga de pico média e da energia média total é anexada como Figura 32 para o filme compreendendo o Exemplo 22 e o filme compreendendo o Polímero Comparativo G.

Filmes Multicamada Biaxialmente Orientados

[0190] Primeira camada barreira -- compreende um polímero

com propriedade de barreira, especialmente tendo uma barreira a oxigênio. O polímero de barreira apropriado é o copolímero de cloreto de polivinilideno (ex: Saran da Dow Chemical Company), EVOH, Nylon, etc.

[0191] Camadas adesivas -- Camadas adesivas, cada uma aderida a outra da superfície oposta da camada barreira. Polímeros apropriados para camadas adesivas incluem EVA, MAH-g-polietileno, etc.

[0192] O filme multicamada é biaxialmente orientado abaixo do ponto de fusão das resinas de polietileno quase homogêneas exclusivas utilizando processos de dupla bolha, bolha retida ou bastidor conhecidos no estado da técnica. O filme pode ser reticulado através de radiação de feixe de elétrons ou radiação UV antes ou após a etapa de orientação. O filme tem propriedades melhoradas de puncionamento e impacto ao dardo (tenacidade), enquanto ao mesmo tempo relativamente mantém o processamento de extrusão e facilita a orientação na segunda bolha. Filmes multicamada podem ser preparados de acordo com a presente invenção utilizando o processo de dupla bolha de acordo, por exemplo, com a patente americana No. 3.456.044. O filme pode ser irradiado antes ou após a etapa de orientação, se desejado. Os exemplos de filme abaixo citados podem ser preparados de acordo com a invenção. As relações de camada e de espessura de filme podem variar para que se obtenha as propriedades de barreira e de tenacidade (impacto ao dardo e puncionamento) desejadas.

Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Camada 2 Copolímero de cloreto de vinilideno/acrilato de metila (VDC-MA) como polímero de barreira

Camada 3 Poliolefina

Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 Copolímero de VDC-MA
Camada 4 Camada Adesiva compreendendo 12 % VA EVA
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 Mistura INTERPOLÍMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-EVA
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 Copolímero de VDC-MA
Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 Mistura de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-EVA
Camada 2 Camada Adesiva,
Camada 3 Copolímero de VDC-MA
Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 Mistura 70/30 de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-EVA (12 % VA)
Camada 1 Nylon 6
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 EVOH
Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 Nylon 6
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 Misturas 70/30 de EVOH/Nylon 6
Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO-ALFA OLEFINA
Camada 1 Mistura 70/30 de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-VLDPE (0.905g/cc, 0.8 MI)
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 Copolímero de VDC-MA

Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 Mistura de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-
VLDPE
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 Copolímero de VDC-MA
Camada 4 Camada Adesiva, 12 % VA EVA
Camada 5 Mistura de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-
VLDPE
Camada 1 Mistura de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-
LLDPE
Camada 2 Camada Adesiva, 12 % VA EVA
Camada 3 Copolímero de VDC/MA
Camada 4 Camada Adesiva, 12 % VA EVA
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 Mistura de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-EVA
Camada 2 Copolímero de VDC/MA
Camada 3 Mistura de INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA-EVA
Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 EVOH
Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 2 Camada Adesiva
Camada 3 Misturas de EVOH-Nylon
Camada 4 Camada Adesiva
Camada 5 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA
Camada 2 Camada Adesiva

Camada 3 VDC-MA

Camada 4 Camada Adesiva

Camada 5 VLDPE

Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA tendo 0.902 g/cc. MI=1.0, I10/I2 = 5.6

Camada 2 Camada Adesiva

Camada 3 PET or Nylon

Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA tendo 0.902 g/cc. MI=1.0, I10/I2 = 5.6

Camada 2 Camada Adesiva

Camada 3 Copolímero de VDC-MA

Camada 4 Camada Adesiva

Camada 5 Nylon

Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA com 0.902 g/cc, MI=1.0, I10/I2 = 5.6

Camada 2 Camada Adesiva

Camada 3 BOPP

Camada 1 INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ALFA-OLEFINA tendo 0.902 g/cc, MI=1.0, I10/I2 = 5.6

Camada 2 LDPE

Camada 3 BOPP

Métodos Teóricos e Explicação

[0193] Para dar subsídios à presente invenção, foram realizados cálculos utilizando o pacote de software disponível no mercado, Gaussian98 Revisão A.10 distribuído pela Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2001. Os cálculos utilizaram o método de teoria funcional de densidade (DFT), B3LYP conforme descrito, por exemplo, em Becke, A. D. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev B 1988, 37, 785; e Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll,

H.; Preuss, H. Chem. Phys. Lett. 1989, 157, 200 cada qual aqui incorporado por referência. Em alguns casos, os resultados foram reconfirmados utilizando teoria convencional com correlação, teoria de perturbação de Møller-Plesset até a segunda ordem (MP2) conforme descrito, por exemplo em C.; Plesset, M. S. Phys. Rev. 1934, 46, 618; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. Chem. Phys. Lett. 1988, 153, 503; Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. Chem. Phys. Lett. 1990, 166, 275; Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. Chem. Phys. Lett. 1990, 166, 281; Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. Chem. Phys. Lett. 1994, 220, 122; e Saebo, S.; AlmløF, J. Chem. Phys. Lett. 1989, 154, 83 cada um aqui incorporado por referência. Qualitativamente, os resultados utilizando MP2 foram similares aos do método B3LYP. Uma série de conjuntos de funções de base diferentes foi utilizada e testada. Inicialmente, o modesto conjunto de base LANL2DZ, conforme descrito, por exemplo, em Dunning, Jr., T. H.; Hay, P. J. in Modern Theoretical Chemistry, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum. New York, 1976, vol 3, 1; Hay, P. J. Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 270; Wadt, W. R.; Hay, P. J. J Chem. Phys. 1985, 82, 284; and Hay, P. J. Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 299, foi usado para todos os átomos, porém, progressivamente, conjuntos básicos maiores foram empregados, tais como i). LANL2DZ no metal de transição e 6-31G* em todos os outros átomos conforme descritos em Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. 1971, 54, 724; Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. 1972. 56, 2257; e Gordon, M. S. Chem. Phys. Lett. 1980, 76, 163 e ii) LANL2DZ no metal de transição e 6-311G** em todos os outros átomos conforme descrito em McLean, A. D.;

Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 5639; e Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 650 e estes não alteraram qualitativamente os resultados. A inclusão de correções entálpicas e de energia livre numa dada temperatura também não alterou os resultados de forma significativa.

[0194] Os cálculos envolveram localizar quatro pontos fixos na superfície de energia potencial (vide Diagrama 1). Foram utilizadas otimizações padrão e falhas no programa Gaussian98 que incluíam o otimizador Berny em coordenadas internas redundantes, conforme descrito em Peng, C; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. Frisch, M. J. *J. Comp. Chem.* 1996/7. 49: e Peng, C; Schlegel, H. B. *Israel. J. Chem.* 1994, 55, 449. As quatro estruturas localizadas foram o estado de transição para inserção de etileno na ligação M-arila ou M-hidrocarbila da espécie original (1), o estado de transição para inserção de etileno na cadeia de polimerila da espécie original (2), o produto de inserção no grupo arila ou hidrocarbila (3) e o produto de inserção na cadeia de polimerila (4). Os pontos fixos definidos como estados de transição foram confirmados por uma e única sequência imaginária (correspondendo à coordenada de reação), conforme determinado a partir da ponderação de massa dos eigenvalores (raízes características) a partir da diagonalização da segunda derivada ou da matriz hessiana. Os dois produtos, 3 e 4, não possuem frequências imaginárias nesta análise.

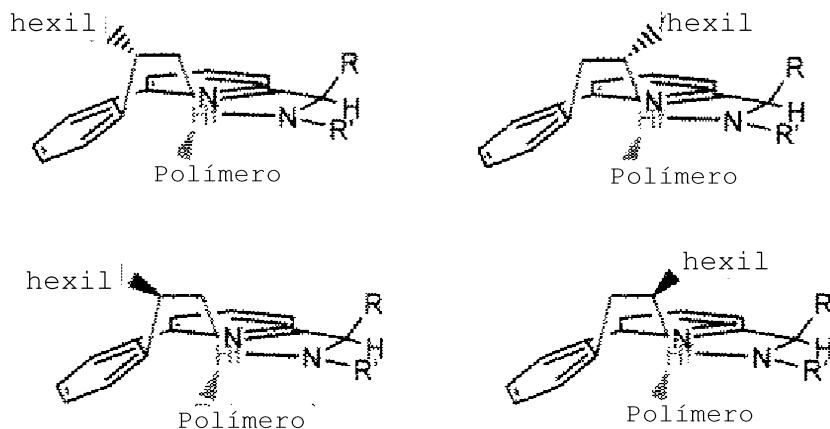


Diagrama 2 - Quatro possíveis catalisadores inseridos em octeno.

[0196] As inserções podem ocorrer na parte superior e inferior do catalisador e estas podem ser exclusivas dependendo da simetria global do catalisador inicial (Diagrama 3). Para o catalisador específico abaixo, as inserções na parte superior e inferior produzem isômeros inéditos. Sendo assim, para polimerizações de etileno/octeno, até dez catalisadores "inseridos" inéditos são possíveis. Os cálculos anteriormente mencionados indicam que nem todos são favoráveis, mas certamente mais de um é possível. Conforme descrito acima, os depositantes determinaram que podem ser empregadas condições diferentes para favorecer uma ou alguma condição em relação a outras.

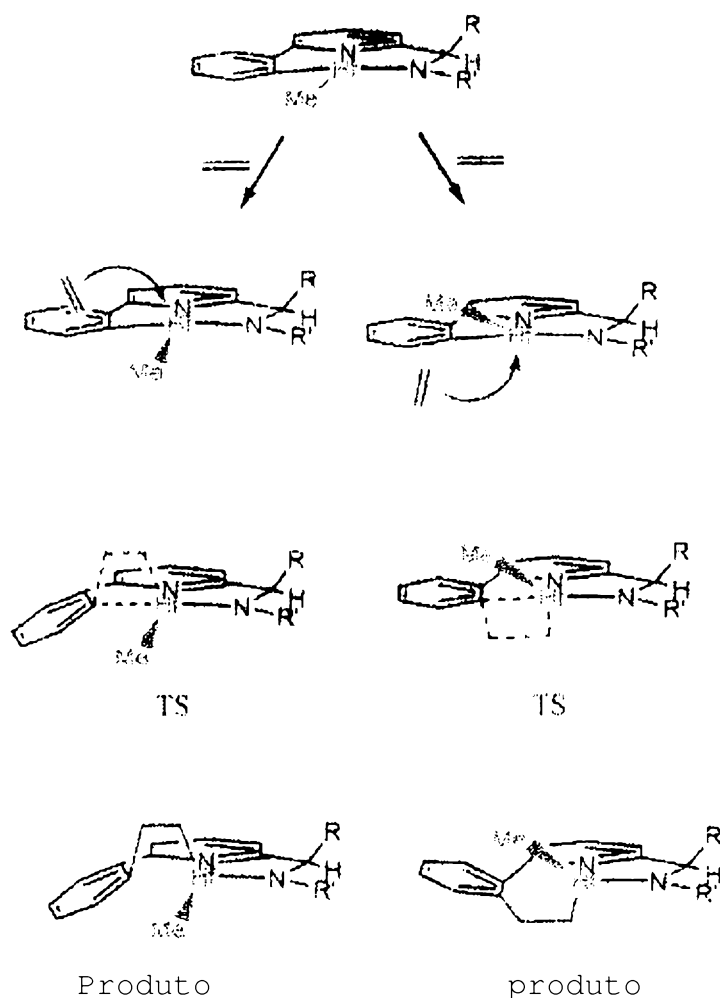


Diagrama 3 - Inserção de etileno na parte superior e inferior do catalisador inicial. Se esses dois produtos são ou não diferentes depende da simetria do catalisador (grupos em R e R').

[0197] Com base na atividade catalítica, tal como acima citado, barreiras importantes para a polimerização puderam ser avaliadas. Se a inserção no arila ou hidrocarbila fosse menor que 10 kcal/mol acima da inserção no alquila, essa reação deveria ocorrer durante o ciclo de polimerização. Com base nos Diagramas 1 e a figura 33, isso implica que TS1 situa-se num nível não maior que 10 kcal/mol acima de TS2. É preferível que essa diferença seja inferior a 5 kcal/mol e

ainda mais preferível que essa inserção no arila ou hidrocarbila seja inferior à inserção no alquila. A inserção no alquila não é um processo reversível, porém, para evitar a reversibilidade de inserção no arila ou hidrocarbila, o produto de inserção no arila ou hidrocarbila não pode situar-se num nível maior que 5 kcal/mol acima da inserção no alquila. Com base nos Diagramas 1 e a figura 33, isso implica que o Produto 3 situa-se num nível não maior que 5 kcal/mol acima do Produto 4. Porém, é preferível que essa diferença seja menor e ainda mais preferível que o produto de inserção de arila ou hidrocarbila seja menor que o produto de inserção de alquila. A figura 33 ilustra uma superfície de energia potencial dos dois processos.

[0198] Um habilitado na técnica pode aplicar os princípios acima na seleção de condições de reação e de catalisador para obter o peso molecular controlado desejado.

REIVINDICAÇÕES

1. Filme multicamada, caracterizado pelo fato de compreender:
 - i. uma camada base compreendendo um primeiro polímero;
 - ii. uma camada de união compreendendo um segundo polímero; e
 - iii. uma camada selante compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina,sendo que a camada de união está entre a camada base e a camada selante e sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina da camada selante é um copolímero de etileno/octeno tendo:
 - (a) uma curva DSC exibindo uma área sob a curva DSC da temperatura de pico de fusão até o final da fusão sendo de 17% a 35 % da área total sob a curva de fusão DSC de -20°C até o final da fusão;
 - (b) um valor B maior do que 0,98;
 - (c) uma distribuição de peso molecular bimodal; e
 - (d) uma densidade de 0,875 g/cc a 0,915 g/cc.
2. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno/octeno ter uma densidade na faixa de 0,895 g/cc a 0,910 g/cc.
3. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno/octeno ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 2,0 a 3,8.
4. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno/octeno ter um I_{10}/I_2 na faixa de 5,6 a 6,3.
5. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno/octeno ter menos de 0,1 ramificação de cadeia longa por 1000 átomos de carbono.

6. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno/octeno ter um índice de fusão I_2 de 0,2 a 20g/10 min.

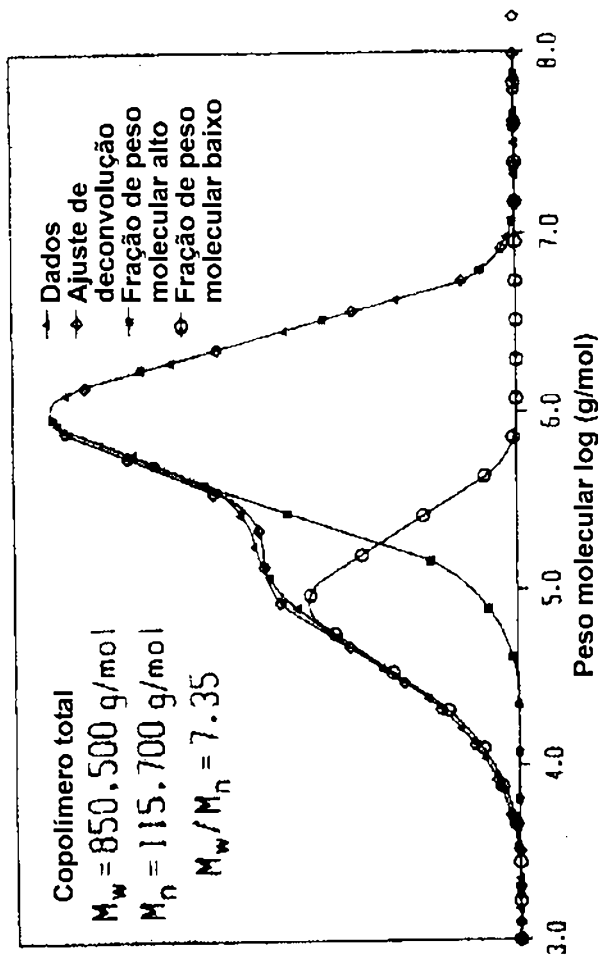
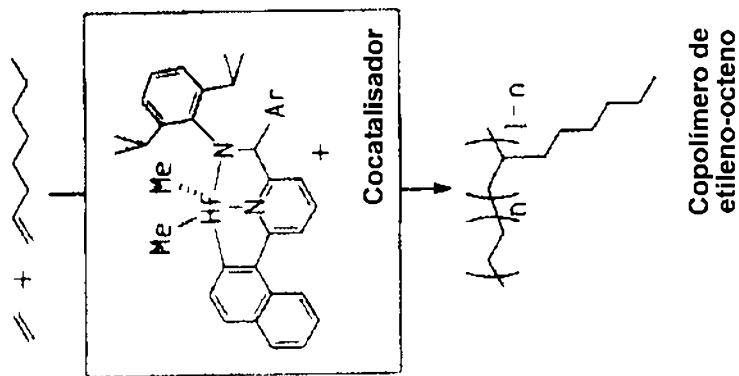
7. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro polímero ser selecionado do grupo consistindo de polietileno, polipropileno, polibutadieno, poliestireno, poliésteres, policarbonatos, poliamidas e combinações destes.

8. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o segundo polímero ser selecionado do grupo consistindo de polietileno, poli(etileno acetato de vinila), polímeros poliolefínicos modificados com anidrido, misturas de EVA e de polímeros poliolefínicos modificados com anidrido, polímeros de EVA modificados com anidrido, polímeros de EVA modificados com ácido, polímeros poliolefínicos modificados com ácido, polímeros de EVA modificados com poliolefina amorfa, misturas de qualquer um dos materiais acima citados com poliéster ou copoliéster, misturas de poliolefinas com poliéster ou copoliéster e combinações destes.

9. Filme multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a razão de espessura da camada selante para a camada de união para a camada base ser 1:2:1.

Comportamento em locais múltiplos observado em copolimerizações de etileno
 Copolímeros de etileno-octeno de precursores catalíticos simples mostram
 distribuições de peso molecular bimodais amplas

● indicativo de comportamento em locais múltiplos deste sistema catalítico

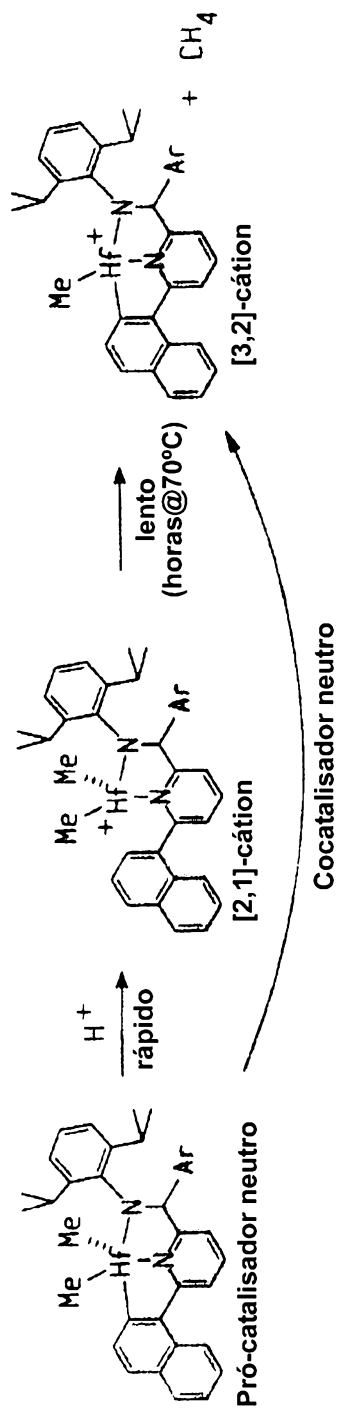


Reator autoclave de batelada de 1 galão,
 $T_{rxn} = 120^\circ\text{C}$, 450 psig C_2 , 200 g C_8 ,
 40 mmol H_2 , $t = 10 \text{ min}$

FIG.1

A química de ativação é complexa para compostos de naftila metalada

A ativação com cocatalisador prótico é complexa quando o substituinte metalado é naftila



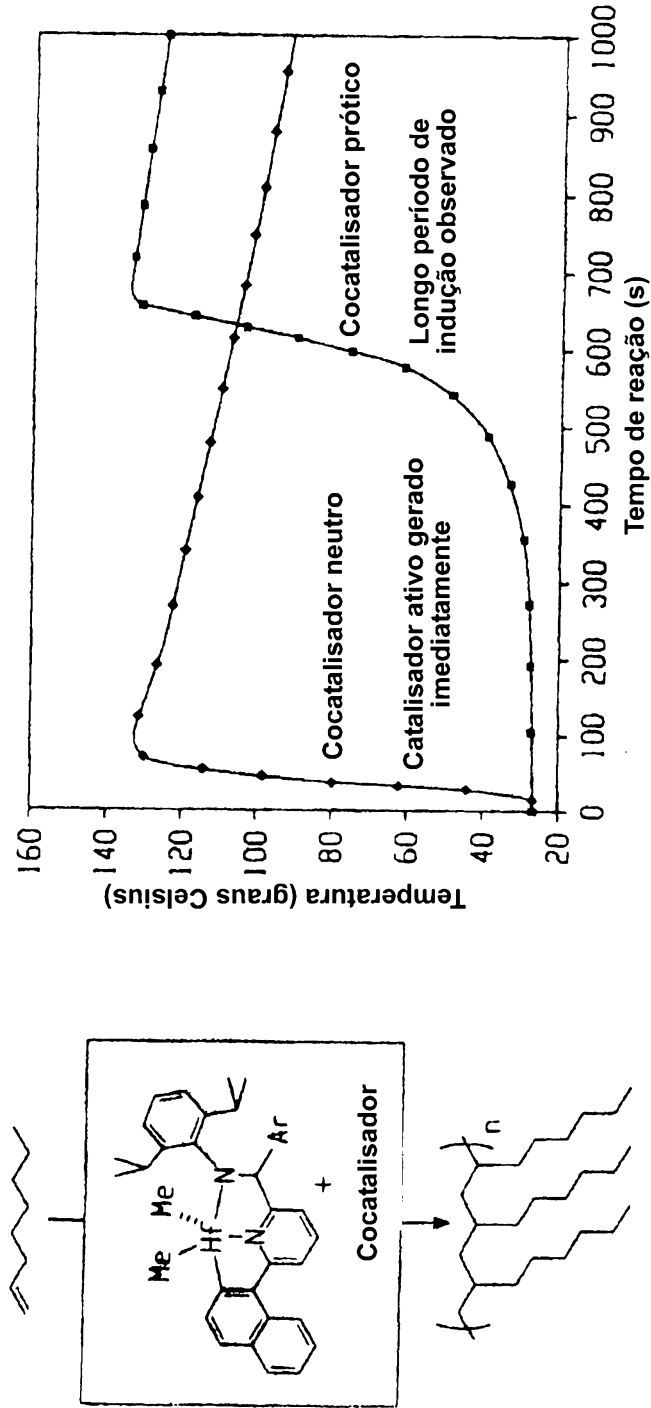
- A protonação inicial ocorre no arila, dando um ligante monoaniônico bidentado designado como o [2,1]-cátion (não é observado se o arila metalado for fenila)
- O produto cinético [2,1]-cátion converte-se lentamente em [3,2]-cátion dianiônico tridentado por liberação de metano
- [3,2]-cátion pode ser acessado diretamente com um cocatalisador neutro
- ition [2,1] como o [3,2] podem ser catalisadores ativos e responsáveis pelo comportamento observado em locais múltiplos por esses catalisadores

FIG.2

Na homopolimerização de octeno, [2,1]-cátion parece ser inativo

Período de indução observado quando ativado com cocatalisador prótico

- Nenhum período de indução com cocatalisador neutro

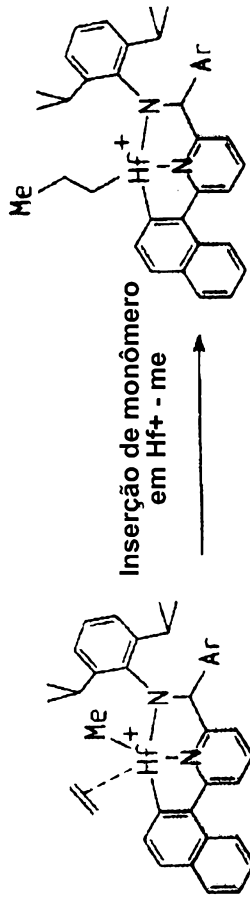


Esse comportamento indica que o [2,1]-cátion é inativo

FIG.3

Novo mecanismo proposto para explicar o comportamento em locais múltiplos

O mecanismo de polimerização convencional envolve inserções na ligação Hf-alquila



Novo mecanismo proposto com inserção inicial na ligação Hf-arila

- Primeira inserção no arila para gerar novas espécies
- Inserções posteriores e crescimento de cadeia em alquila na forma convencional

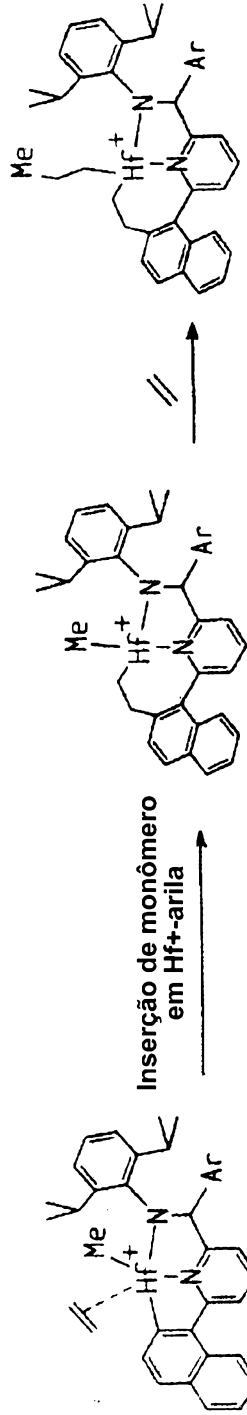
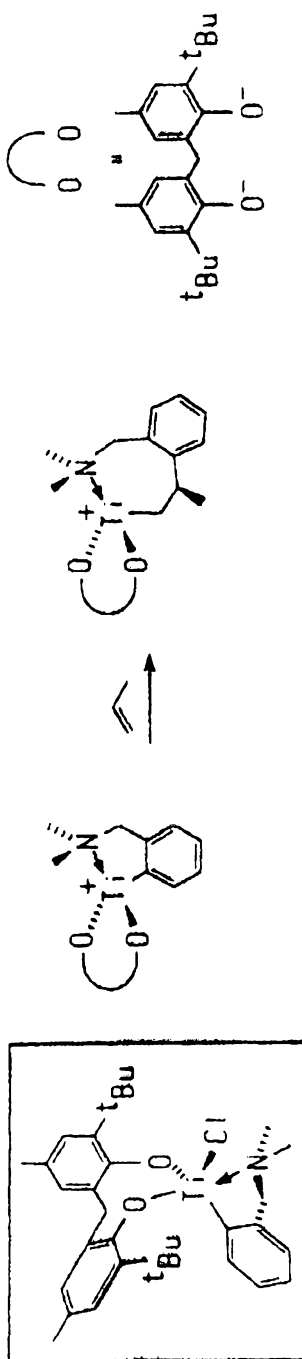


FIG.4

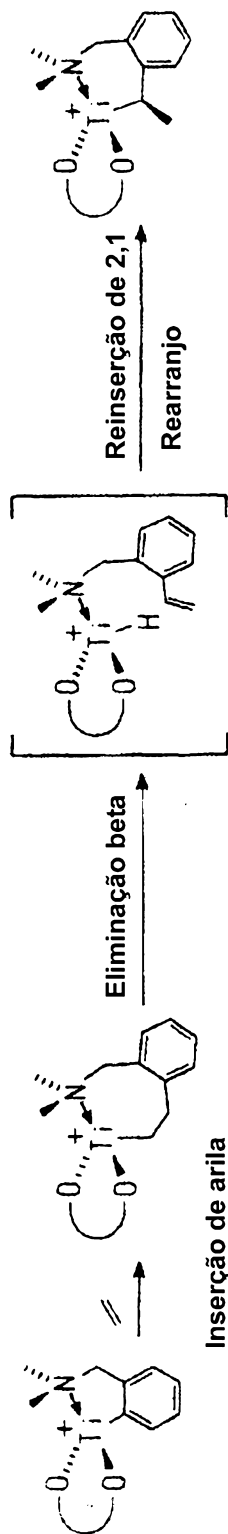
Química similar de inserção de arila observada em
Complexo Estanho-Bisfenóxido

Hessen et al., observaram inserções de monômero simples em ligação titânio-arila
(J.organomet.Chem. 1999, 591, 88-95)

- Inserção estequiométrica de propileno observada por NMR, estudos de desaceleração



- Inserção estequiométrica de etileno é seguida por rearranjo mais lento



- Em ambos os casos, foi observada inserção de monômero simples

FIG.5

- A inserção poderia prover diversos locais ativos na copolimerização
- Muitos locais ativos possíveis na copolimerização de etileno/ α -olefina
- Estequiometria de ligante, seletividade facial, estereoseletividade com α -olefinas

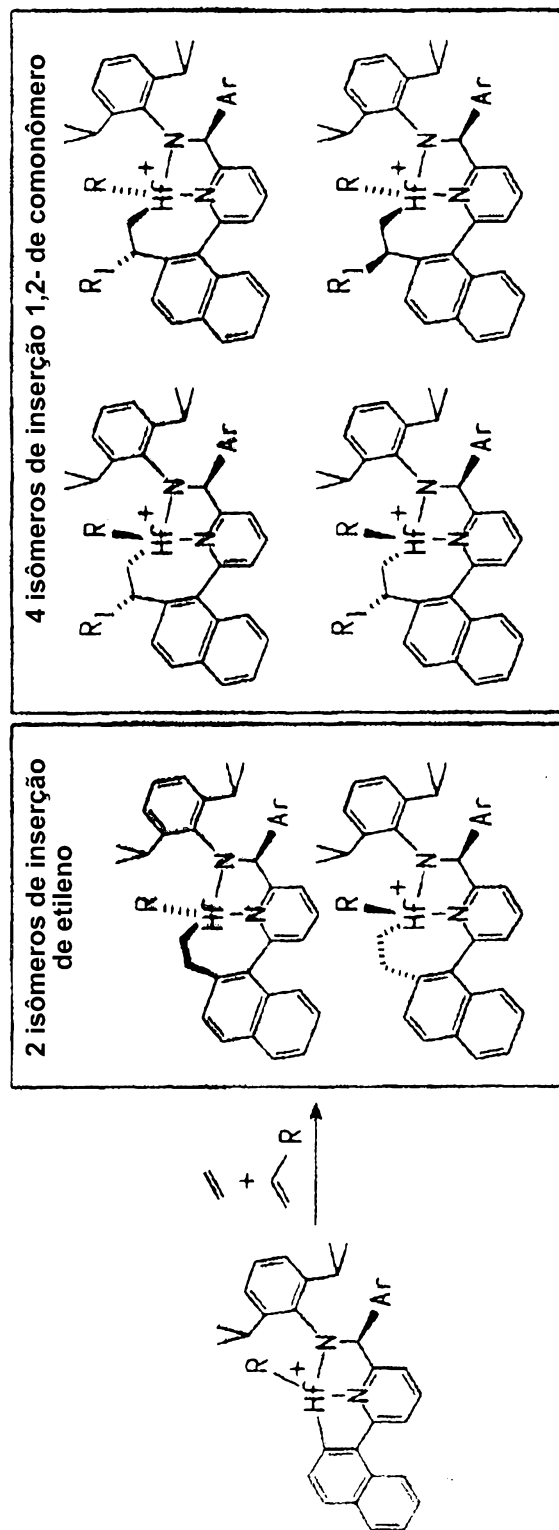
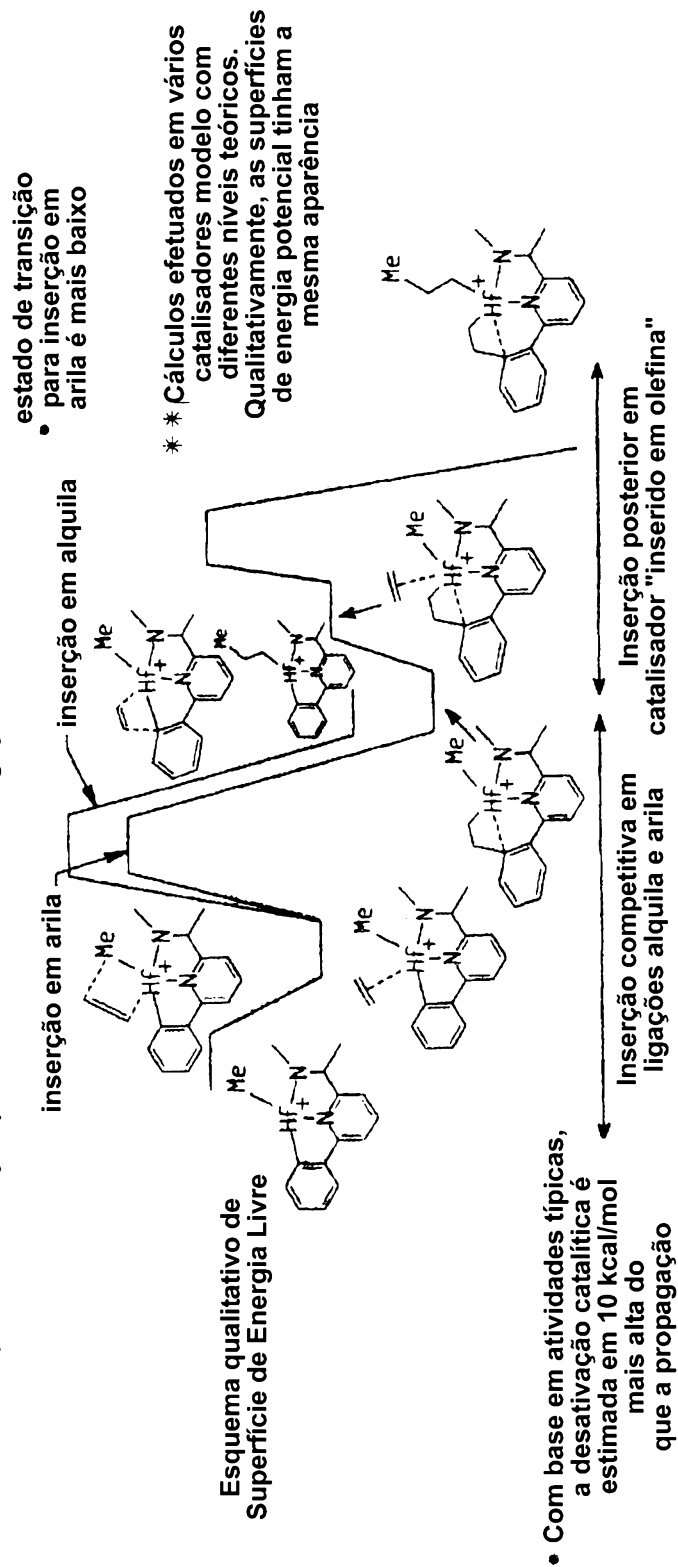


FIG.6

Os cálculos FDT revelam facilidade de inserção na ligação Hf-arila

Energia em estado de transição mais baixa para inserção na ligação M-arila

- A primeira inserção provavelmente ocorre na ligação M-arila



Barreira para inserção de arila muito mais baixa do que para desativação

- Indica que pode ocorrer inserção de arila e que novas espécies não podem ser inativas

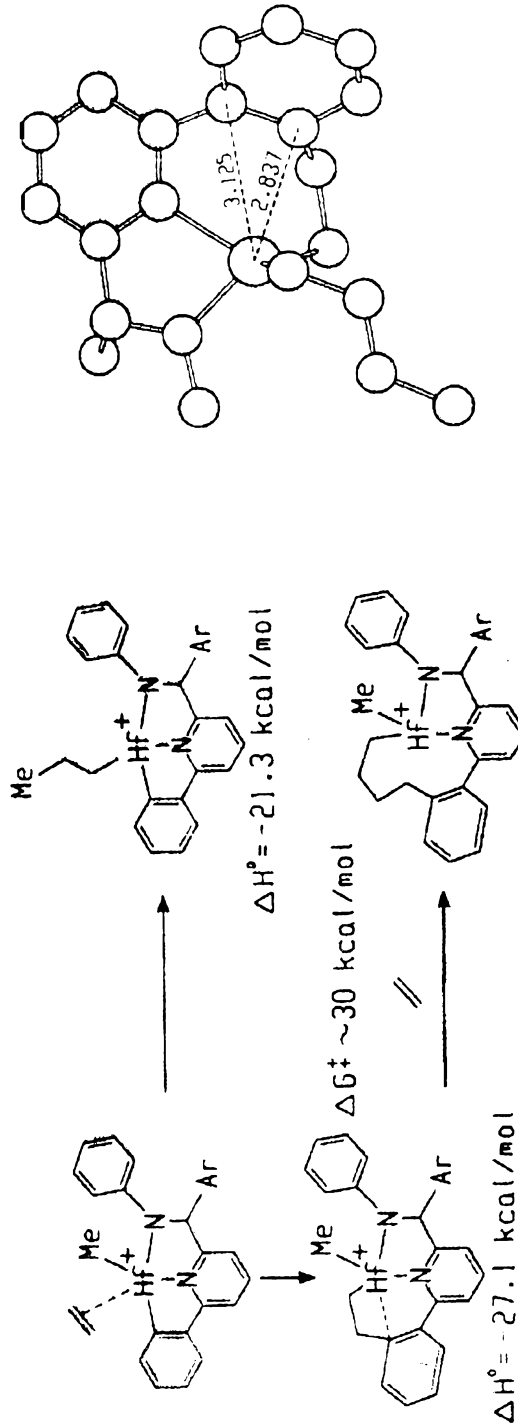
FIG.7

Produto da inserção de monômero estabilizado "torcendo" a unidade arila

Pesquisada a possibilidade de inserções múltiplas em ligação Hf-arila

● O produto de inserção de arila é mais estável em $\sim 6\text{kcal/mol}$ devido a dois fatores

- 1) Estabilização de interação entre Hf e o arila no produto
- 2) Alívio na tensão de anel e interações eclipsadas por H-H na estrutura de partida



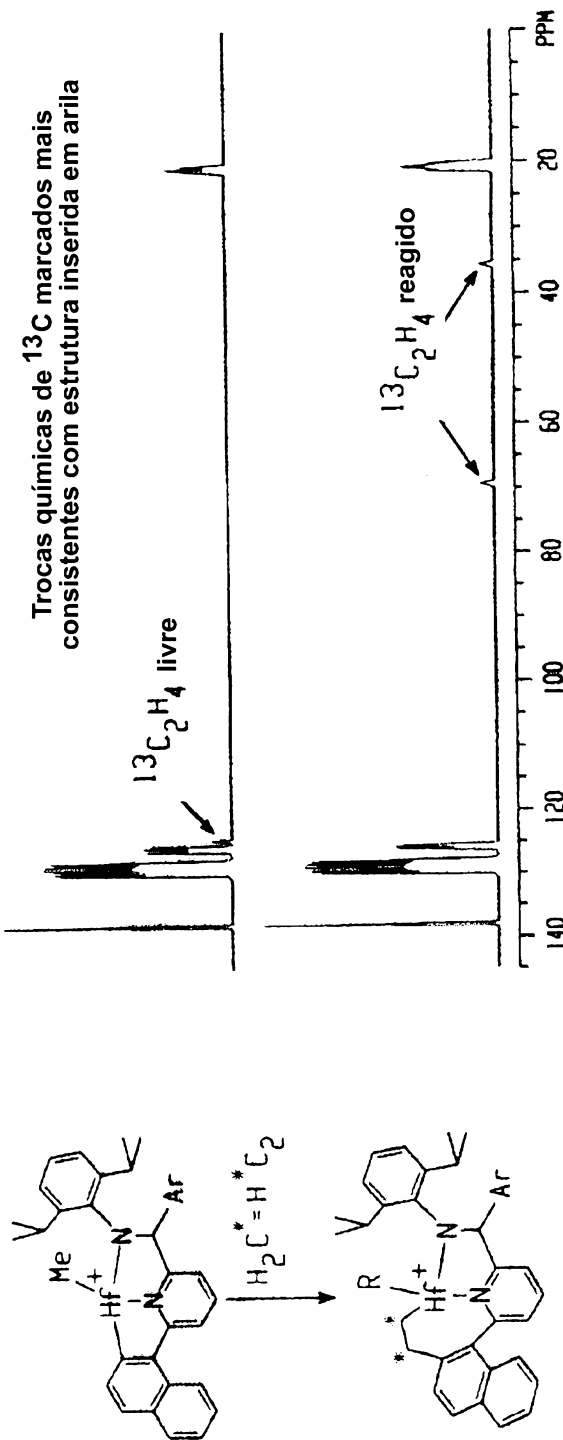
● As inserções múltiplas na nova ligação metal-alkila não são energeticamente favorecidas
 Inserção de monômero simples no metal-arila é favorecida

FIG.8

Espécies inseridas em etileno observadas na solução à baixa Temperatura

Espécie inserida em etileno observada por ^{13}C NMR a baixa temperatura

- Catalisador ativado tratado com 1,2 eq. etileno marcado com ^{13}C a baixa temperatura



- ligante inserido em etileno marcado com ^{13}C também isolado e caracterizado por GC-MS e NMR após desaceleração de catalisador ativado

FIG.9

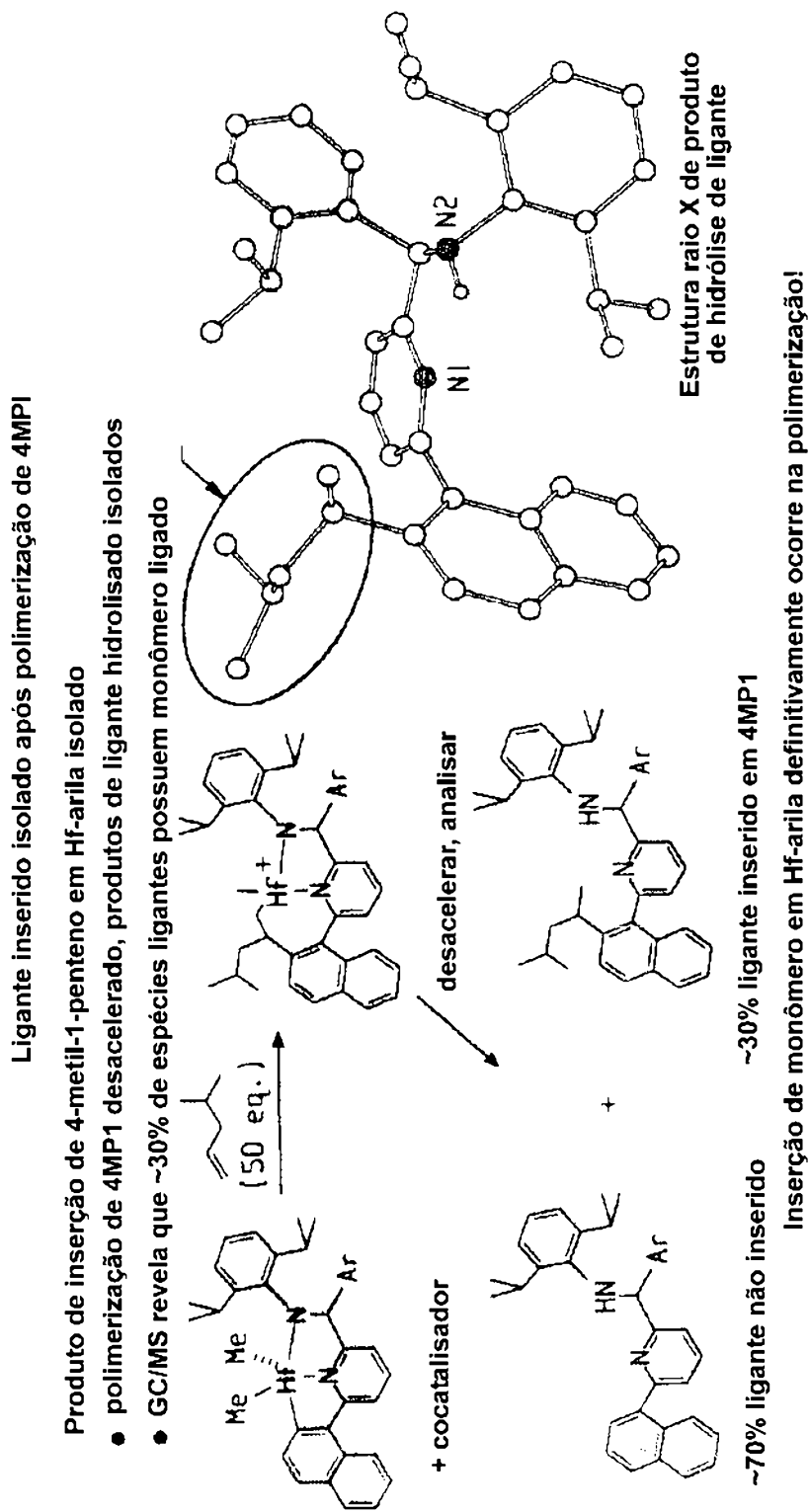


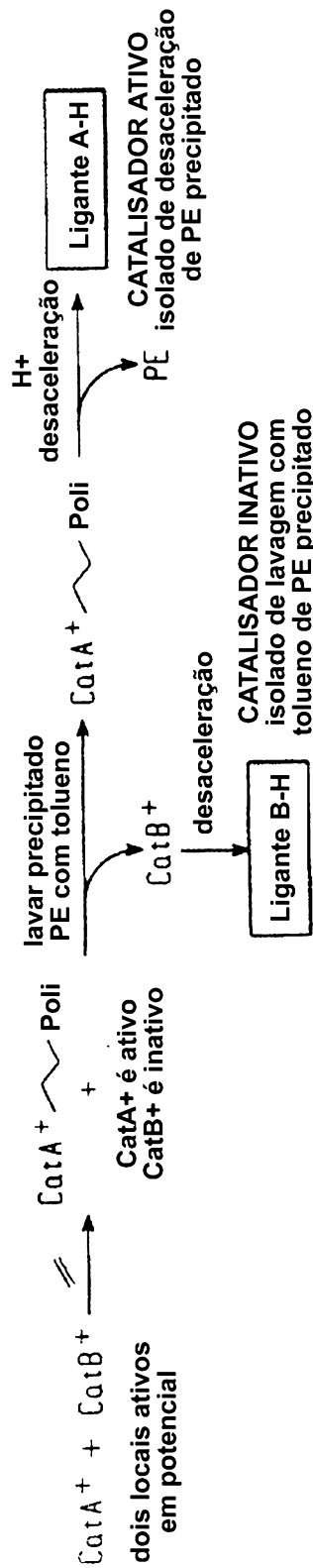
FIG.10

Desaceleração de cadeias "vivas" para identificar espécies catalíticas ativas

Utilizar baixas taxas de terminação para comprovar identificação de espécies ativas

- Pode ser possível identificar catalisador real desacelerando a cadeia polimérica "viva"

- 1) Ativar catalisador e adicionar monômero de etileno . Espécies ativas produz polímero, espécies inativas são participantes "inocentes"
- 2) Precipitação de CatA+-PE cristalinos "vivos"
- 3) Lavar o precipitado de CatA+-PE com tolueno para remover CatB+, desacelerar para isolar o resíduo de LiganteB-H de espécies INATIVAS
- 4) Desacelerar o polímero e isolar o resíduo de LiganteA-H de espécies ATIVAS

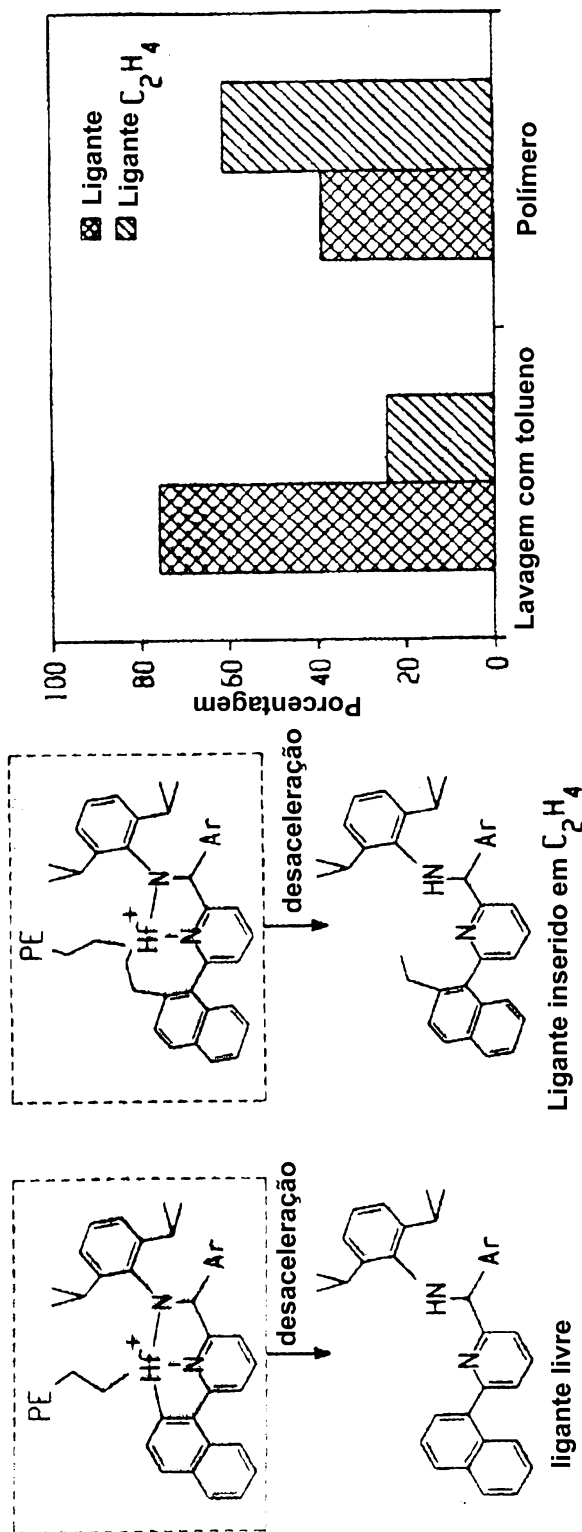


Esse método pode revelar a natureza das verdadeiras espécies ativas

FIG.11

Estudo de desaceleração de precipitação sugere que a espécie inserida está ativa
 Mais ligante inserido em monômero na desaceleração de polímero "vivo"

- 75% de espécie ligante em lavagem com tolueno de PE não são inseridos
- 60% de espécie ligante da desaceleração de polímero precipitado são inseridos

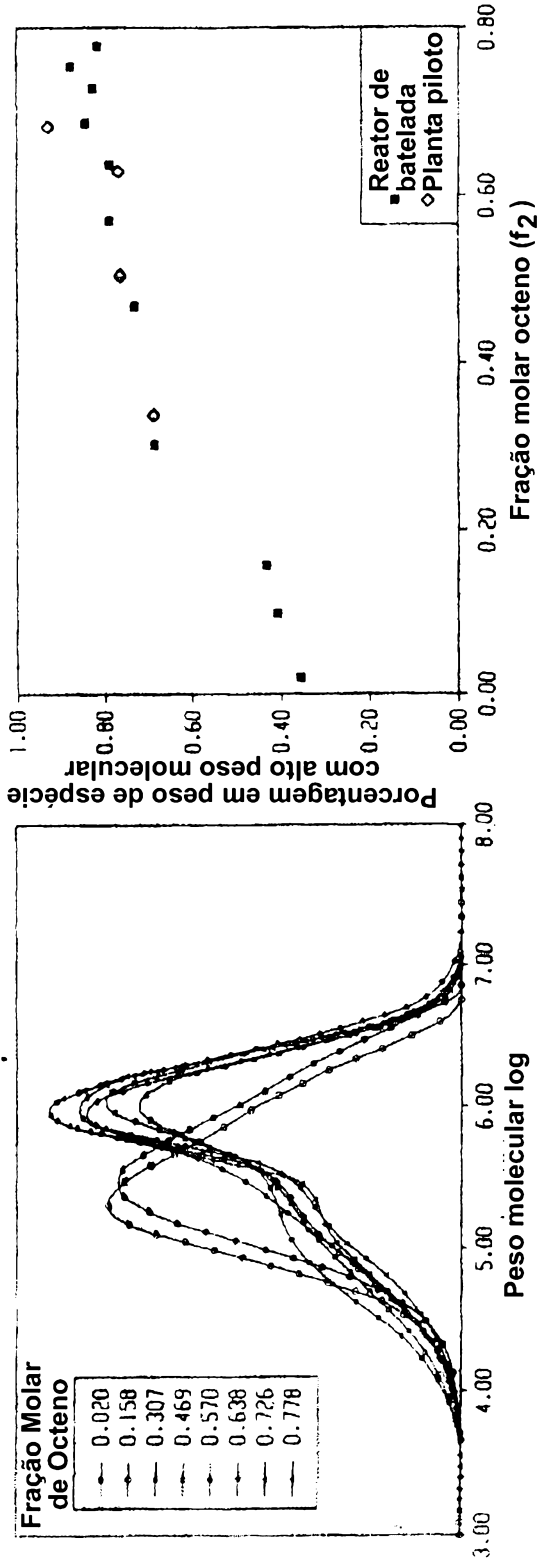


Consistente com espécie inserida em monômero como catalisador ativo
 Caracterizada por NMR, GC-MS

FIG.12

Bimodalidade de copolímeros de etileno/octeno dependente de f_2
 Alterações na composição com fração molar de comonômero em reator (f_2)

- Forte correlação entre f_2 e bimodalidade de polímero
- Possivelmente observando mistura de copolímeros com alto e baixo peso molecular de espécies inseridas em etileno e octeno



A correlação de distribuição de local ativo aparente para composição em reator indica mecanismo de inserção de arila

FIG.13

Sumário e Conclusões sobre Química de Piridilamida

Os catalisadores de piridilamida não estão em local único nas copolimerizações

- Os copolímeros de etileno/octeno apresentam distribuições de peso molecular bimodais
- A química de ativação complicou-se com os cocatalisadores próticos, porém não explica o comportamento em locais múltiplos observado

Novos locais ativos propostos da inserção simples em logação Hf-arila

- Mecanismo corroborado por cálculos DFT
- Até 10 locais ativos possíveis em copolimerização de etileno/ α -olefina

As evidências sugerem que as espécies inseridas em arila são os catalisadores ativos

- Inserção de ^{13}C -etileno observada através de NMR de baixa temperatura
- Ligante com 4MPI ligado isolado e caracterizado por raio X
- Desaceleração de PE "vivo" mostra mais espécies inseridas em monômero no polímero
- Polímero está fortemente correlacionada com a composições de monômero em reator

FIG.14

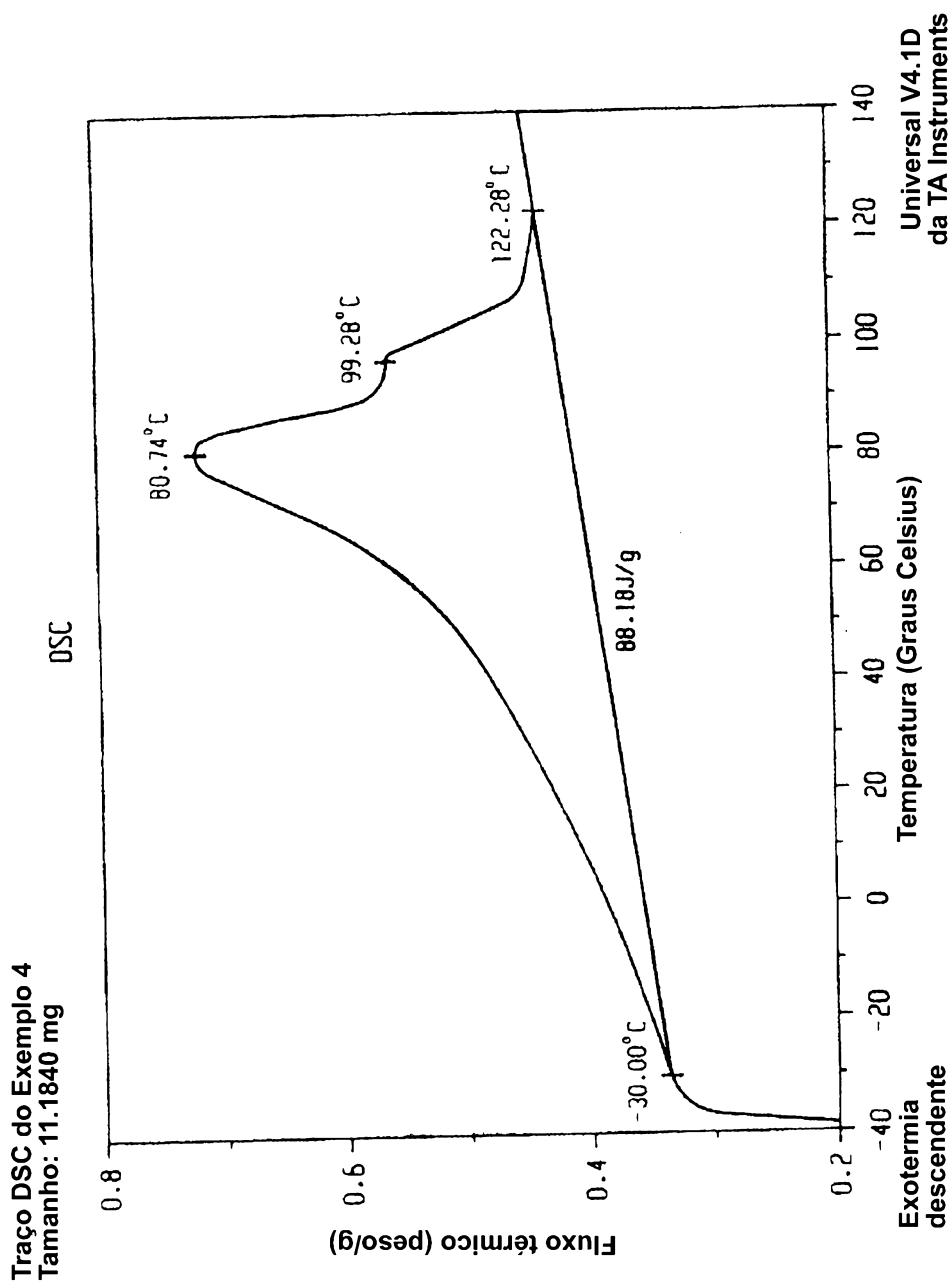


FIG.15

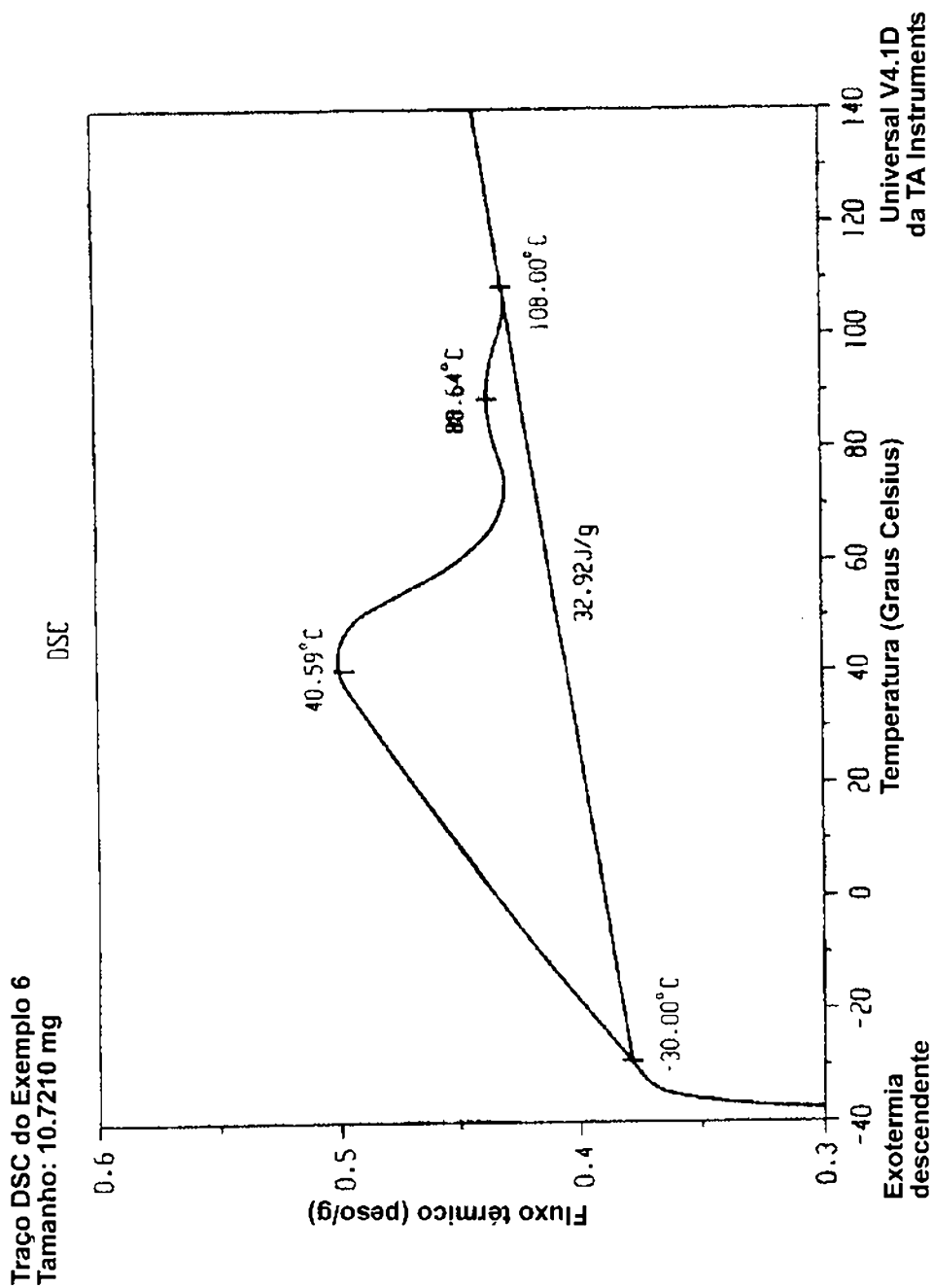


FIG.16

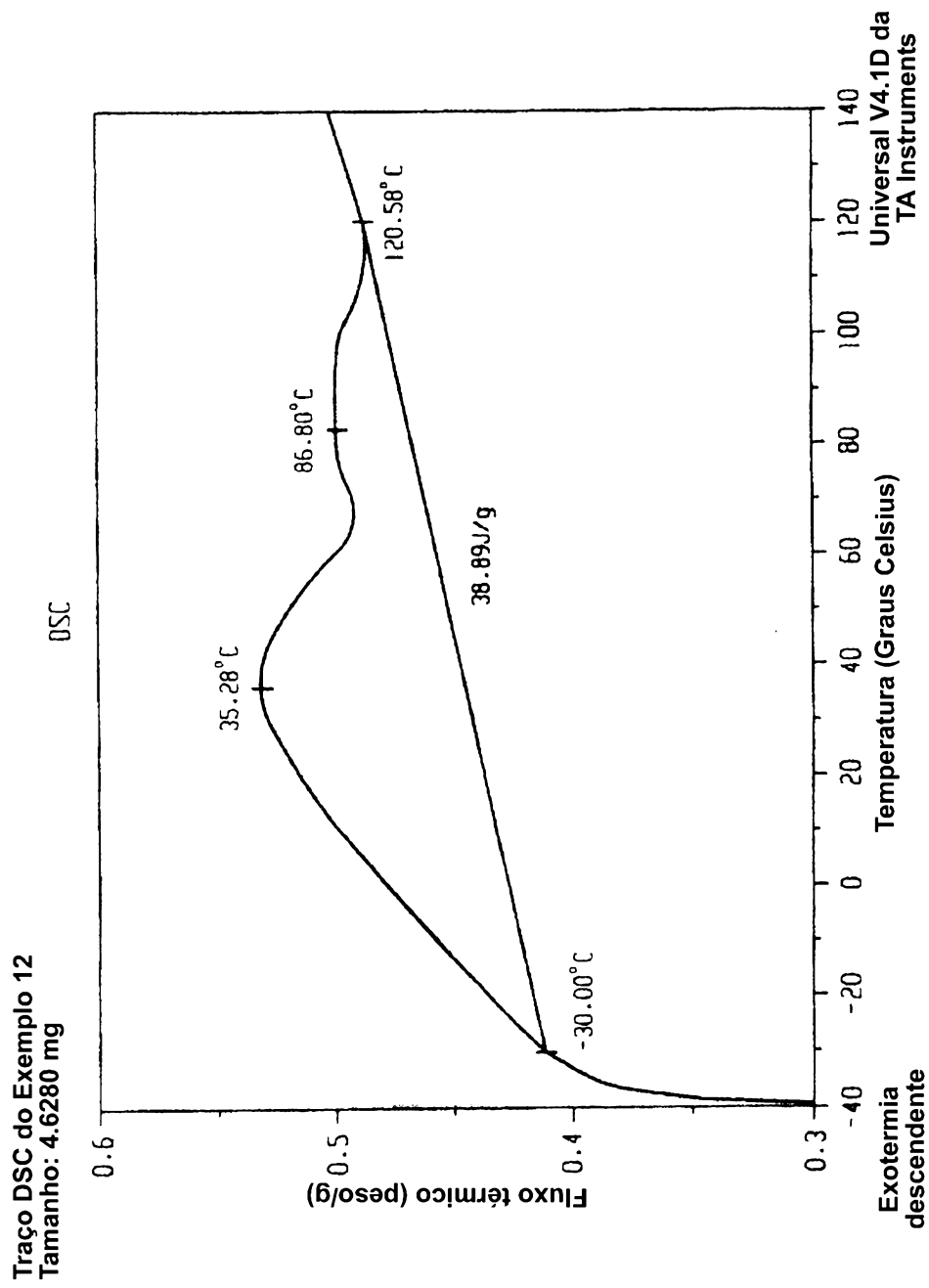


FIG.17

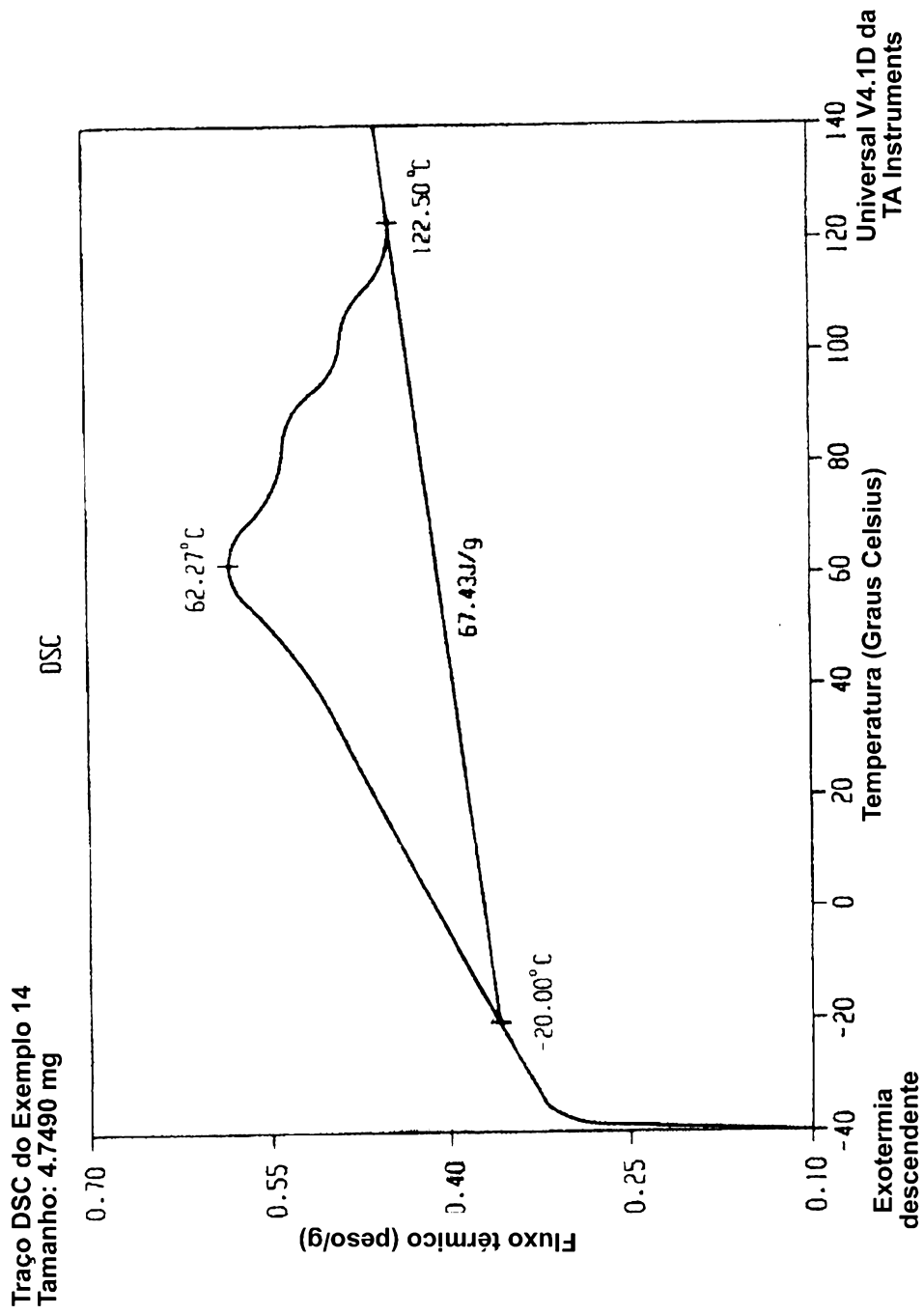


FIG.18

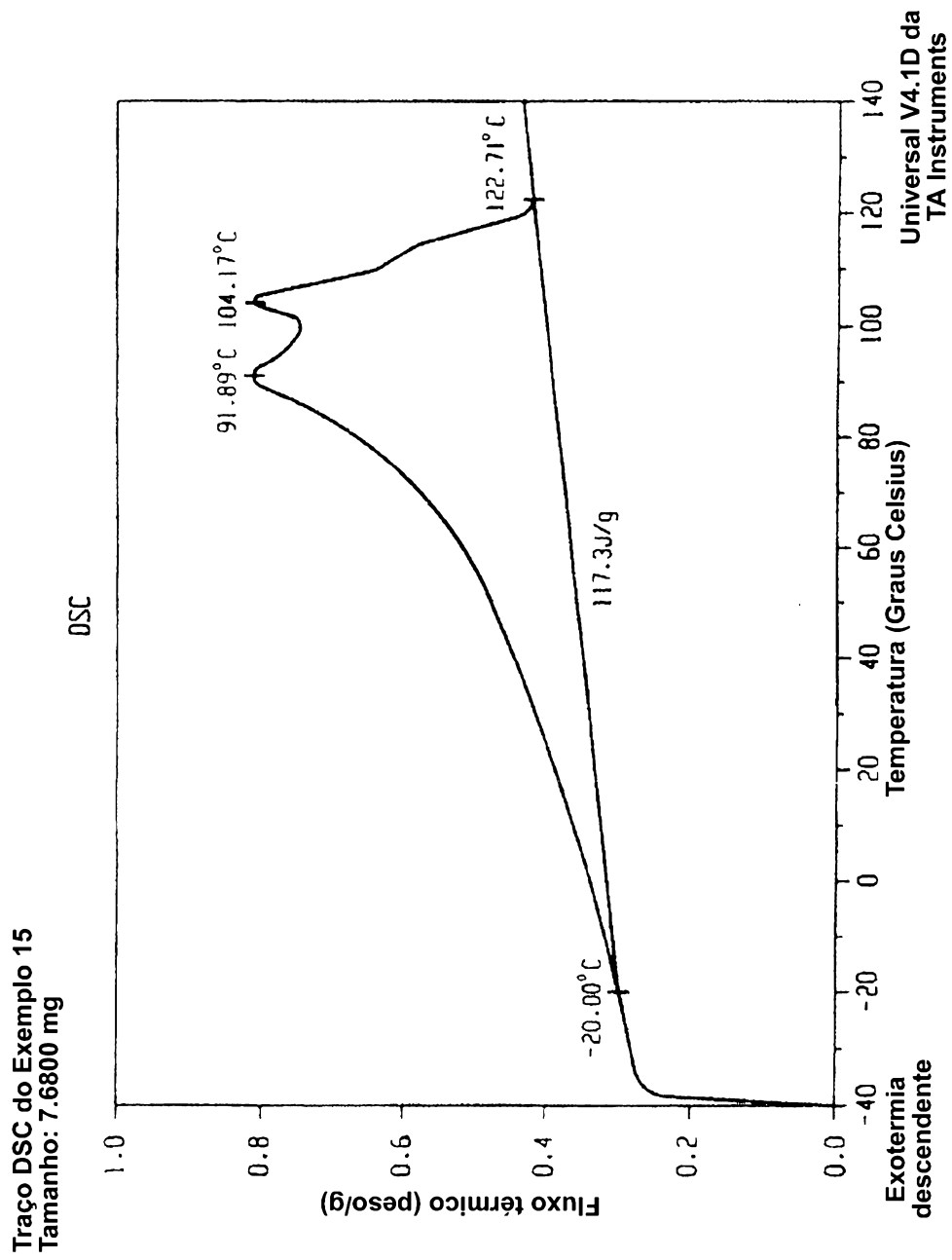


FIG.19

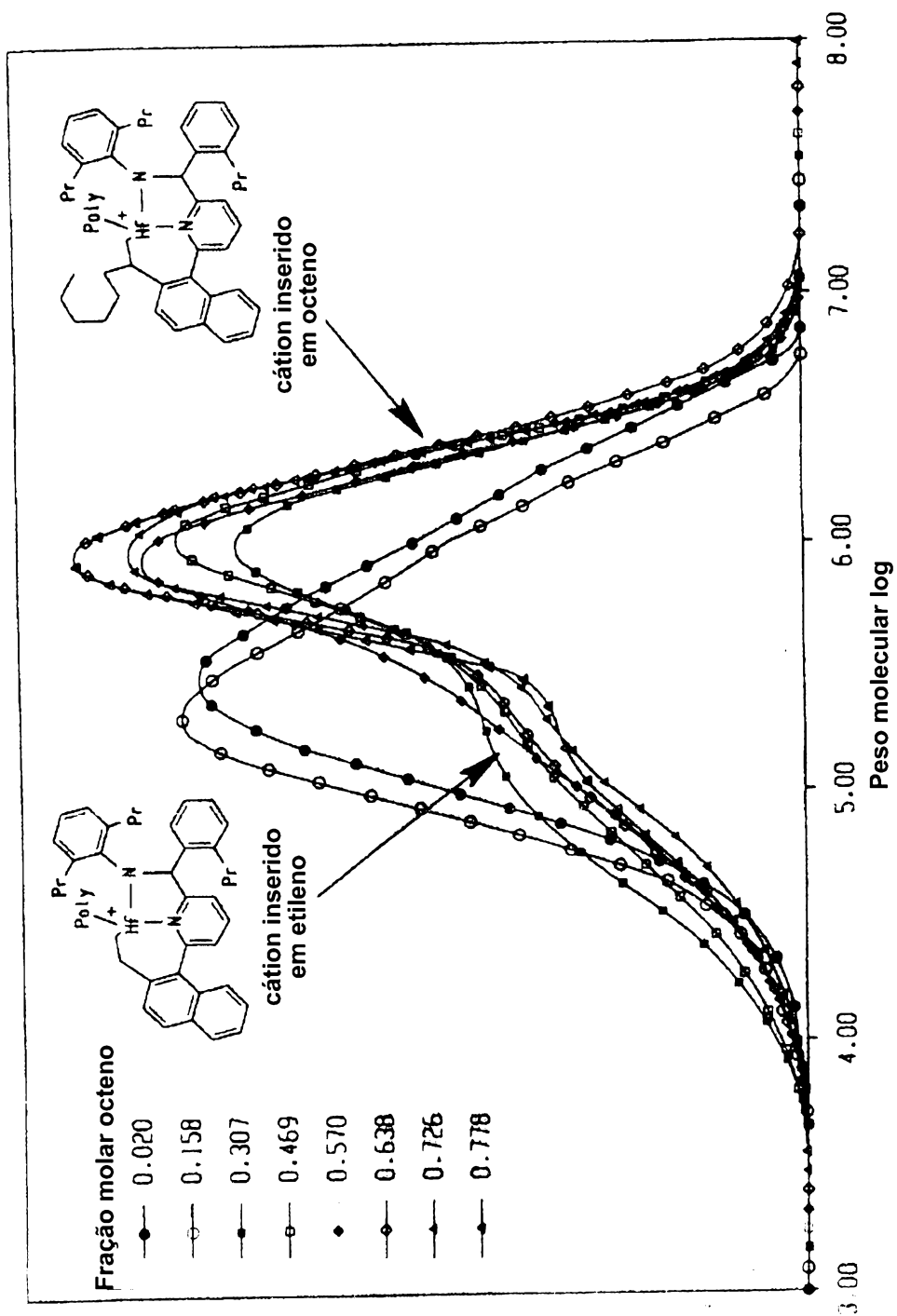


FIG.20

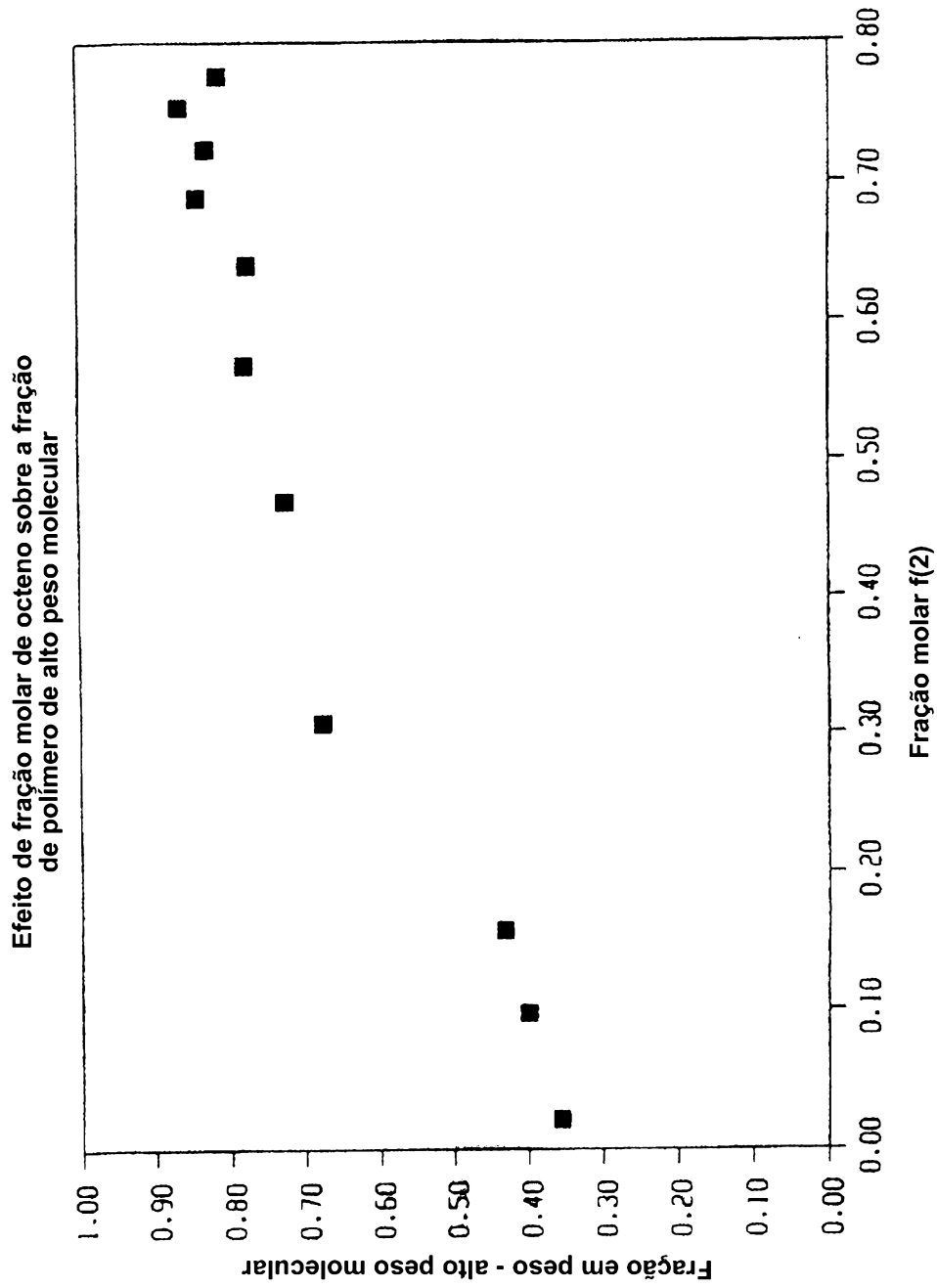


FIG.21

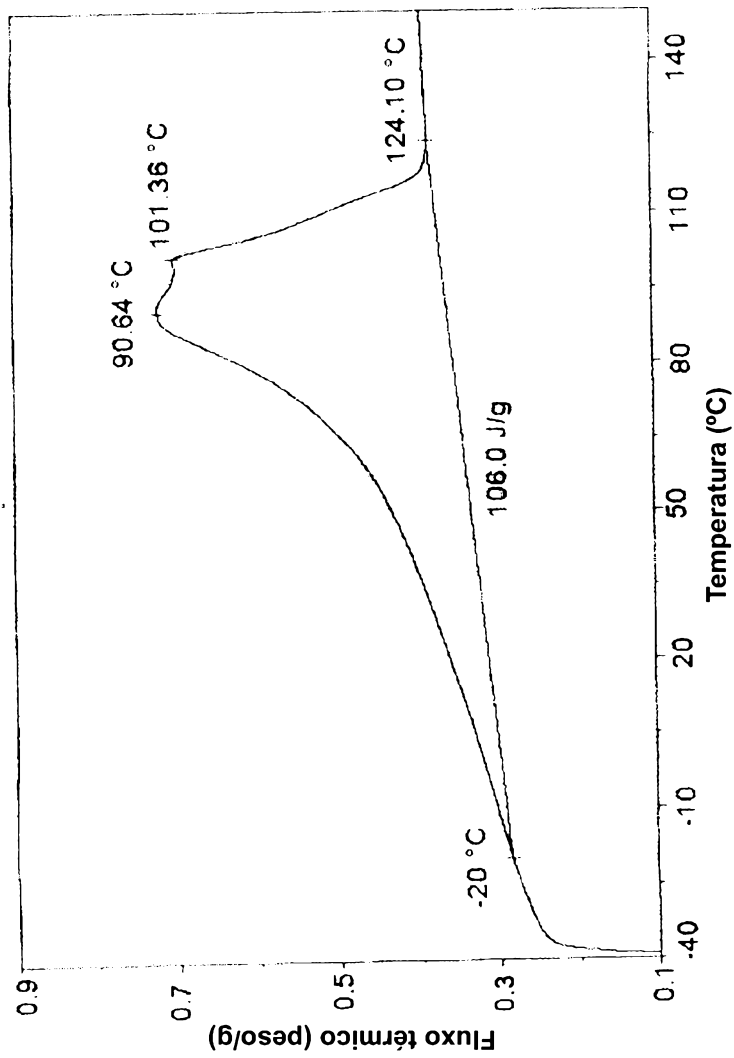


FIG.22

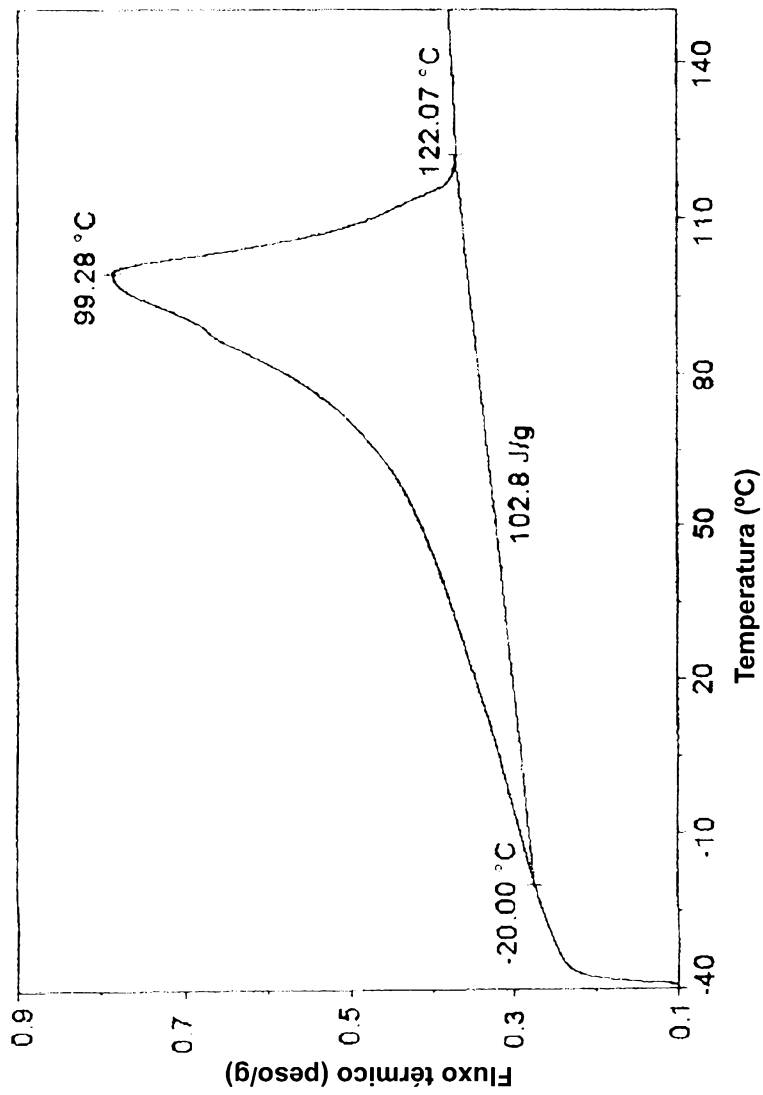


FIG.23

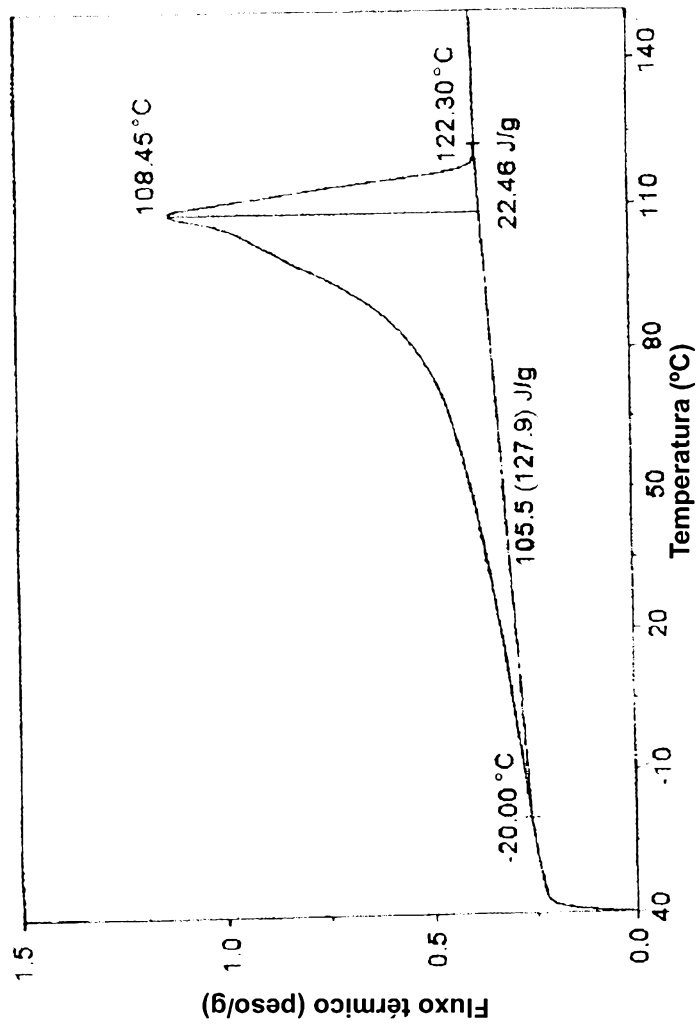


FIG.24

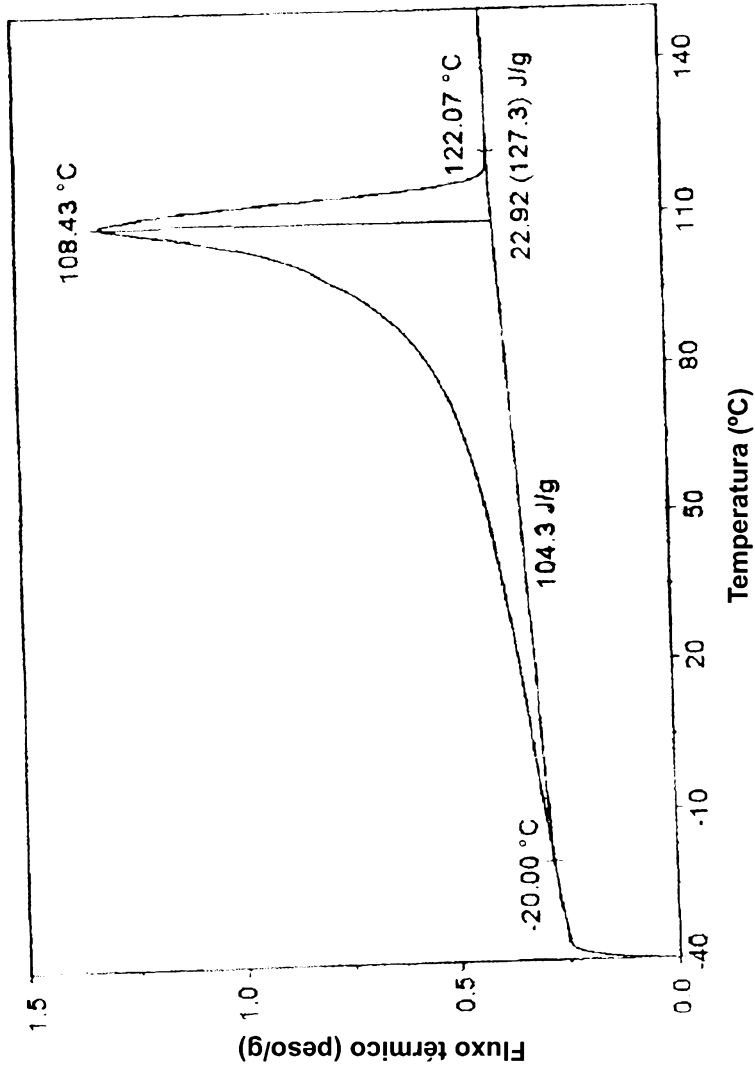


FIG.25

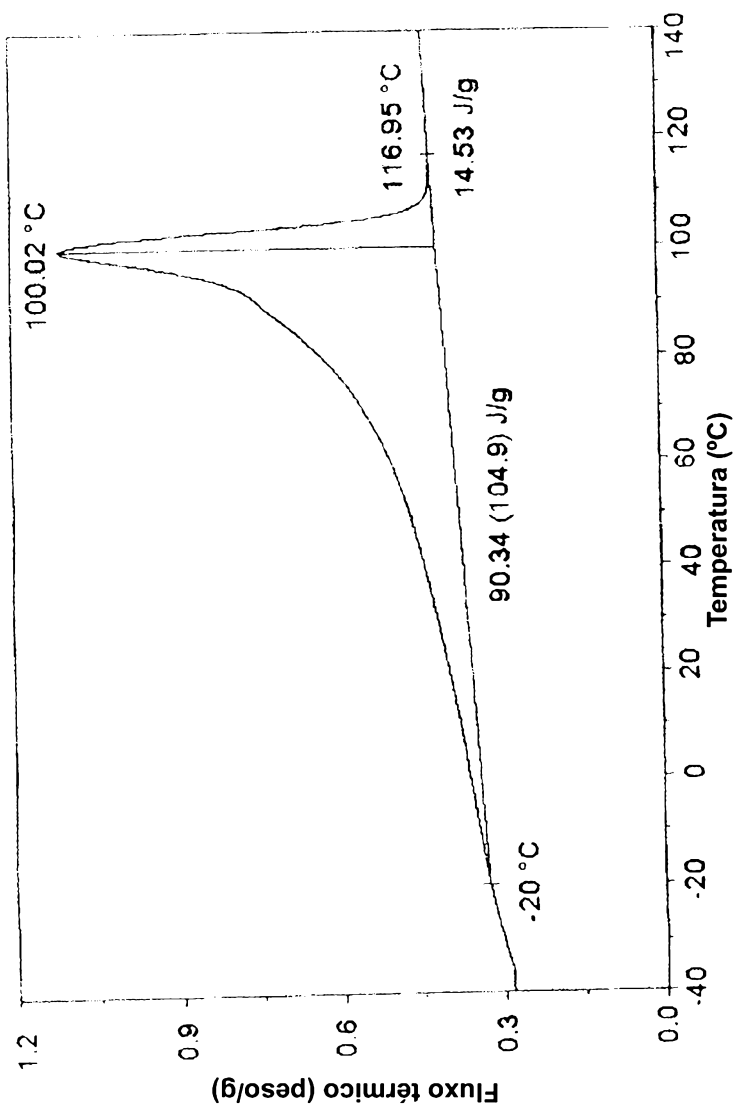


FIG.27

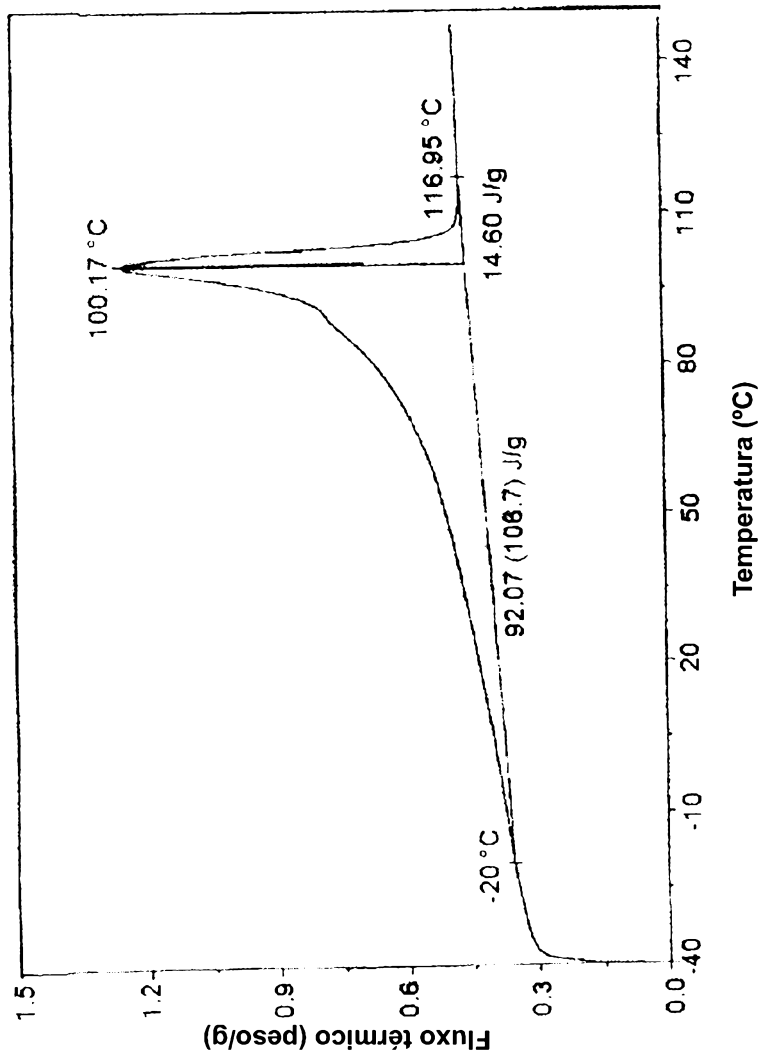


FIG.26

28/30

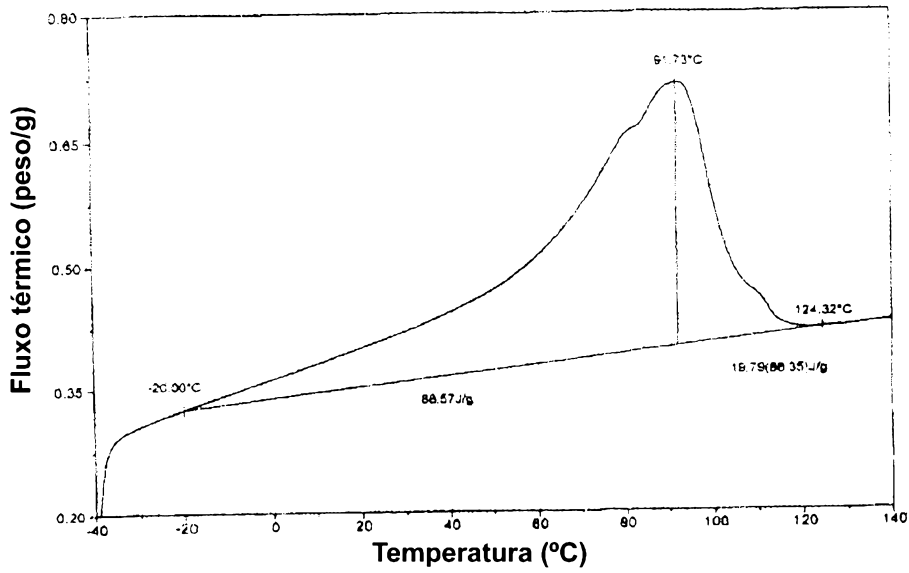


FIG.28

• Polímero da invenção □ Polímero da invenção com DEZ △ Copolímero de etileno aleatório

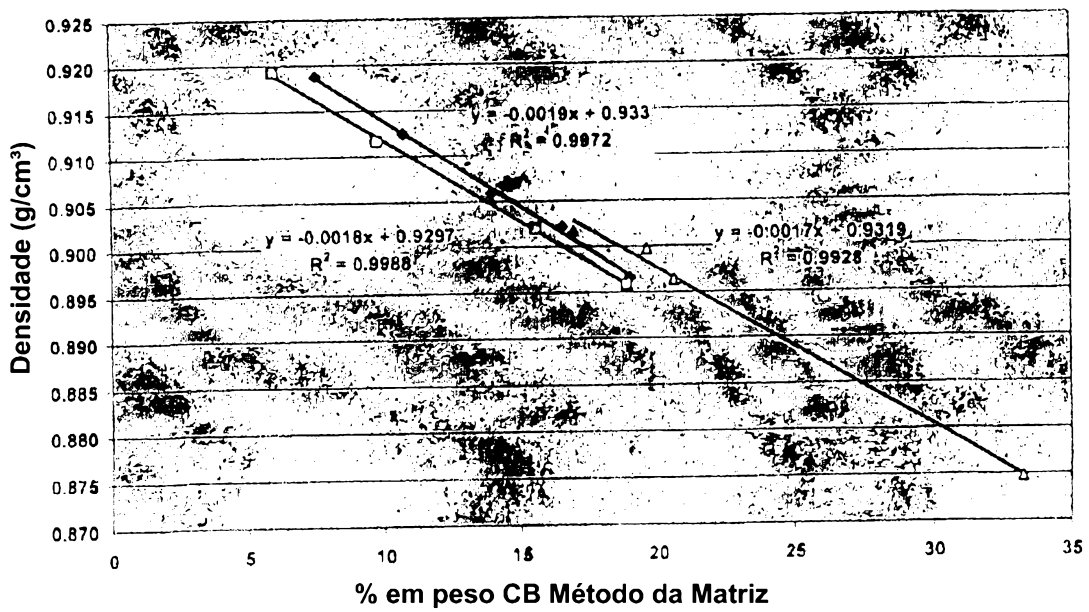


FIG.29

29/30

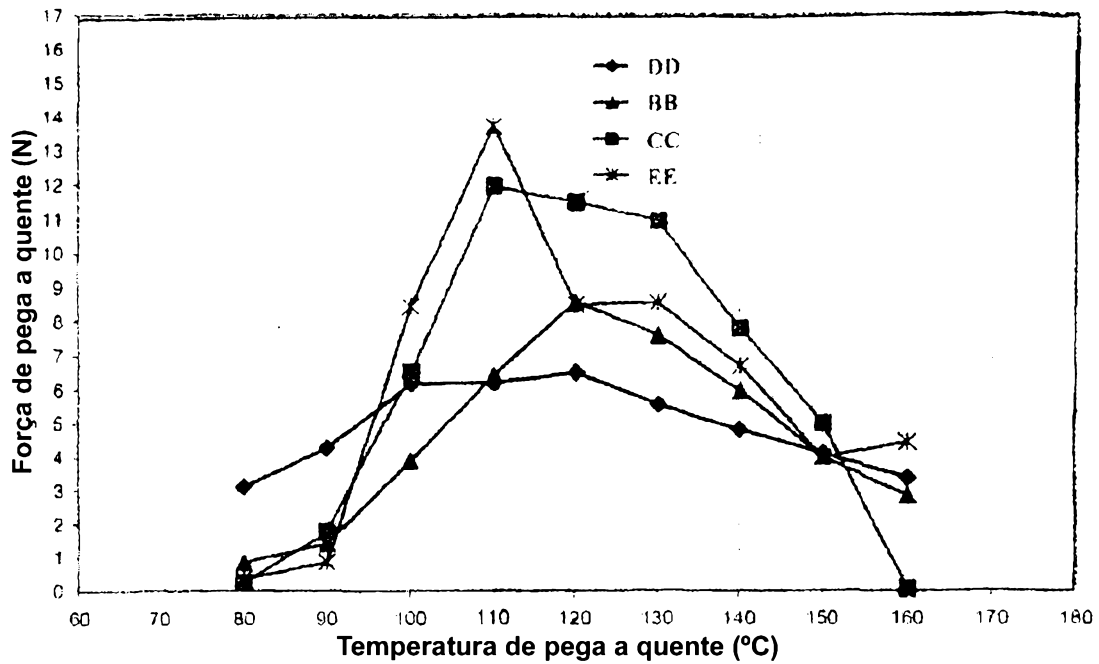


FIG.30

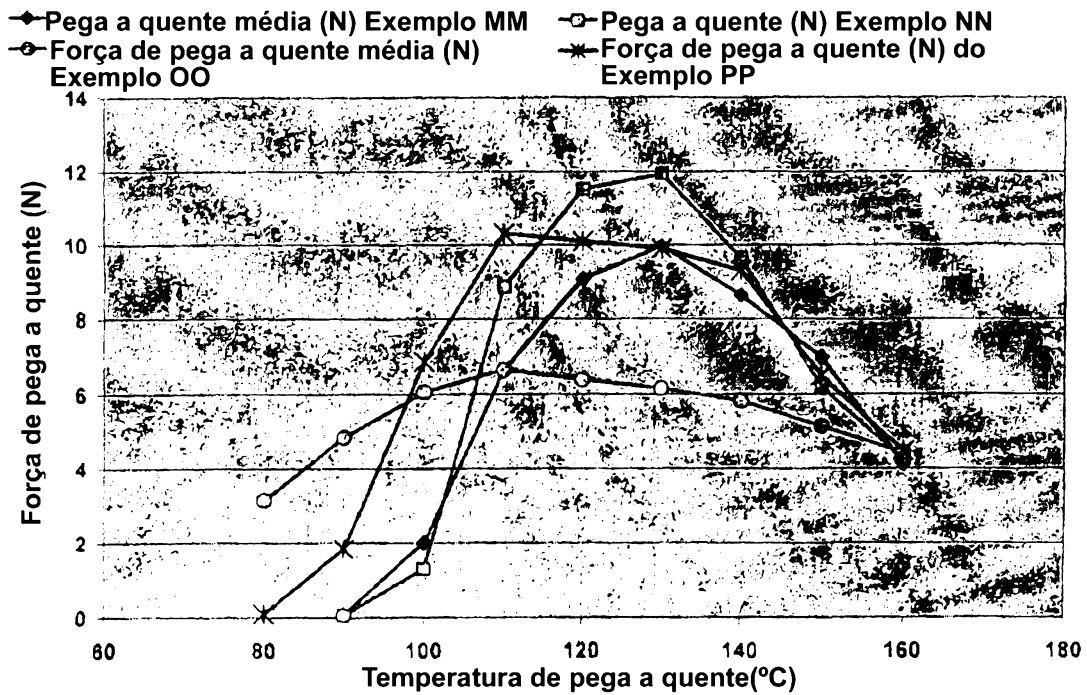


FIG.31

30/30

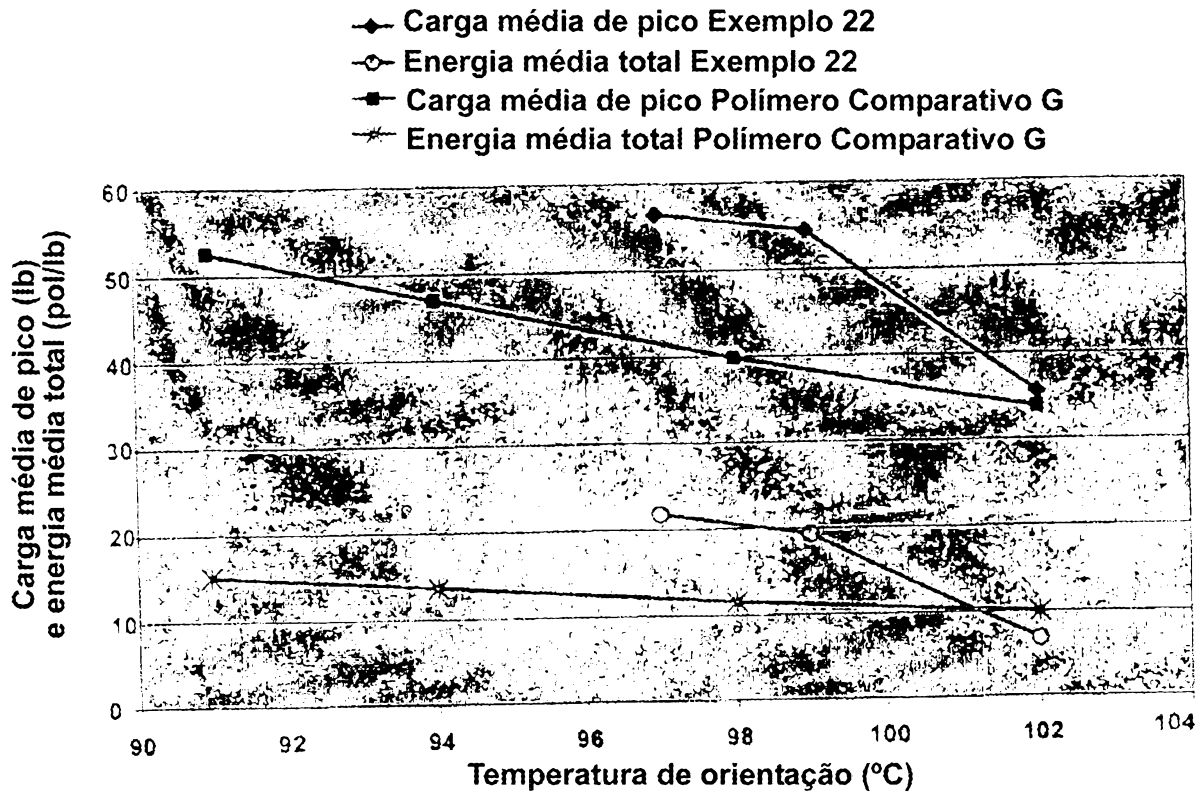


FIG.32

Diagrama: Superfície de energia potencial para inserção entre ligações Hf-arila e Hf-alquila

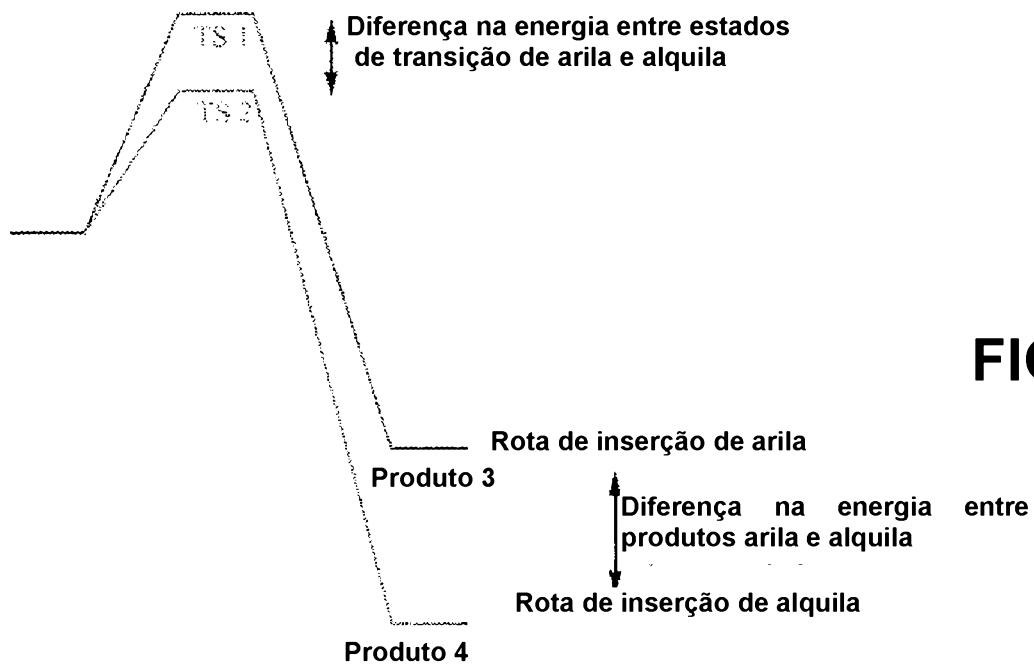


FIG.33