República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0816599-8 A2

(22) Data do Depósito: 22/10/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA

(51) Int. Cl.: C08L 23/08; C08L 23/10.

(30) Prioridade Unionista: 22/10/2007 US 60/981.658.

(71) Depositante(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): NORWIN VAN RIEL; PASCAL LAKEMAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008080814 de 22/10/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/055486 de 30/04/2009

(85) Data da Fase Nacional: 22/04/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA. A presente invenção refere-se a um artigo polimérico compreendendo uma mistura de: (a) um primeiro componente polimérico; (b) um segundo componente polimérico incluindo um elastômero de propileno ou um polímero de etileno substancialmente linear ou linear; e (C) pelo menos um material de reforço. Os artigos polirriéricos têm, desejavelmente, uma ou mais das seguintes características: sensação de maciez ao toque, uma aparência de baixo brilho, ou uma elevada durabilidade superficial.

"COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a uma composição poliolefínica melhorada e a processos relativos a ela. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a materiais poliolefínicos misturados que após moldagem provêm uma aparência superficial de alta qualidade e/ou durabilidade melhorada. Especificamente, a presente invenção refere-se a composições poliméricas apropriadas para artigos moldados em cor tendo uma, duas, três, ou mesmo todas as seguintes características: baixo brilho, boa uniformidade de brilho, qualidade superficial muito durável e uma sensação de maciez ao toque.

Histórico da invenção

Foram dedicados muitos esforços ao desenvolvimento de composições poliméricas que exibam propriedades desejáveis, baixos custos, ou ambos. Para algumas aplicações, é desejável melhorar uma ou mais das seguintes: as características táteis dos artigos poliméricos, a aparência superficial de baixo brilho, ou as características de durabilidade. Por exemplo, passageiros de veículos contatam vários artigos do interior automotivo e é desejável empregar um material nestes artigos que tenha uma sensação tátil de maciez ao toque, que seja durável e que suporte toque freqüente e arranhões. Entre as maneiras de conferir sensação de maciez ao toque, aparência de baixo brilho e elevada durabilidade superficial menciona-se usar um processo de múltiplas etapas aplicando uma camada secundária de um material funcional sobre um artigo moldado através de sobremoldagem, pintura ou outra técnica. Outras maneiras de conferir sensação de maciez ao toque, aparência de baixo brilho e elevada durabilidade superficial inclui uma modificação de um material termoplástico para prover as propriedades desejadas.

Exemplos de composições poliméricas e processos de formar aquelas composições anteriores são discutidos em:

patentes U.S. n°s 6.300.419, 6.949.605, 6.498.214; publicação de patente U.S. 2005/0288393, e publicação WIPO 2007/025663A1, todas as quais aqui expressamente incorporadas por referência para todos os propósitos.

A publicação de pedido de patente U.S. n° 2007/0010616, o pedido de patente PCT n° PCT/US2005/008917 (depositado em 17 de março de 2005), e as publicações de pedido de patente internacional PCT n°s WO2006/102155A2 (depositado em 15 de março de 2006), WO2006/101966A1 (depositado em 15 de março de 2006), WO2006/101932A2 (depositado em 15 de março de 2006), e WO2006102155A2 (depositado em 15 de março de 2006), todas as quais aqui expressa e totalmente incorporadas por referência, descrevem copolímeros em blocos de uma α-olefina inferior (LAO) e uma segunda α-olefina (isto é, interpolímeros de LAO/α-olefina tais como interpolímeros de etileno/α-olefina) que podem ser termoplásticos moles e misturas com polipropileno tendo propriedades mecânicas melhoradas.

A publicação de pedido de patente internacional PCT n° WO2003/040201 A1 (depositado em 6 de maio de 2002), pedido de patente U.S. publicado n° 2003/0204017 (depositado em 5 de maio de 2002), patente européia n° 0495099 (depositada em 12 de dezembro de 1989), pedido de patente européia n° 129368 (depositado em 5 de junho de 1984), e patentes U.S. n°s 6.525.157 (emitida em 25 de fevereiro de 2003), 6.403.692 (emitida em 11 de junho de 2002), e 5.272.236 (emitida em 21 de dezembro de 1993), todos os quais aqui expressa e totalmente incorporadas por referência, descrevem polímeros de etileno lineares ou substancialmente lineares (S/LEP) que podem ser termoplásticos moles e misturas poliméricas incluindo um S/LEP.

A publicação de pedido de patente internacional WO 03/040201 A1 depositado em 6 de maio de 2002, o pedido de patente U.S. publicado n° 2003/0204017 depositado em 5 de maio de 2002, e a patente U.S. n° 6.525.157 emitida em 25 de fevereiro de 2003, todos os quais aqui expressa e

totalmente incorporadas por referência, descrevem elastômeros de polipropileno que podem ser termoplásticos moles, e misturas poliméricas usando um elastômero de propileno.

Não obstante, permanece desejável prover uma composição polimérica, particularmente uma composição de poliolefina termoplástica moldada que possa exibir uma sensação de toque relativamente macio e suportar as condições encontradas em aplicações de interior de veículo, tais como brilho substancialmente baixo, resistência à mutilação, resistência ao risco, ductibilidade em baixa temperatura, estabilidade dimensional, ou qualquer combinação dos mesmos. Seria particularmente atraente realizar isto sem a necessidade de usar polímeros muito processados (por exemplo, enxertados) ou de alto custo, agentes ou cargas especiais, ou outros ingredientes adicionais ou alternativos relativamente caros, processos, estruturas de multicamadas (tais como revestimentos) ou similares mantendo simultaneamente ainda as características desejáveis.

Sumário da invenção

Num aspecto, a invenção refere-se a uma composição polimérica compreendendo uma mistura de: um primeiro componente polimérico; um segundo componente polimérico incluindo um termoplástico relativamente mole quando comparado com o primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico selecionado do grupo consistindo de um elastômero de propileno, um polímero de etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP), ou ambos, sendo que o S/LEP compreende um comonômero de α-olefina tendo de 4 a 20 átomos de carbono e tendo uma concentração de etileno de 40% em peso a cerca de 85 por cento em peso, baseada no peso total do S/LEP, e o elastômero de propileno inclui propileno e um ou mais comonômeros de α-olefina tendo de 2 ou 4 a 20 átomos de carbono e tendo uma concentração de comonômero menor que cerca de 20% em peso, baseada no peso total do elastômero

de propileno; e pelo menos um material de reforço.

Este aspecto da invenção pode ser caracterizado ainda por uma ou qualquer combinação das seguintes características: a composição polimérica tem uma razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico maior que cerca de 10:42, o primeiro componente polimérico está presente na quantidade de cerca de 3% em peso a cerca de 70% em peso, baseada no peso total da composição; o primeiro componente está presente na quantidade de cerca de 3% em peso a cerca de 60% em peso, baseada no peso total da composição; o primeiro componente está presente na quantidade de cerca de 10% em peso a cerca de 50% em peso, baseada no peso total da composição; segundo componente polimérico inclui o S/LEP, sendo que a razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico varia de cerca de 10:42 a cerca de 10:2; o segundo componente polimérico inclui o elastômero de propileno, sendo que a razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico varia de cerca de 10:42 a cerca de 10:2; o segundo componente polimérico está presente na quantidade de cerca de 10% em peso a cerca de 45% em peso, baseado no peso total da composição; o segundo componente polimérico está presente na quantidade de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso (por exemplo, de cerca de 20% em peso a cerca de 90 por cento em peso), baseado no peso total da composição; o segundo componente polimérico está presente na quantidade de cerca de 20% em peso a cerca de 45% em peso (por exemplo, de cerca de 20% em peso a cerca de 35 por cento em peso), baseado no peso total da composição; o termoplástico mole inclui um S/LEP tendo uma densidade de cerca de 0,850 a cerca de 0,900 g/cm^3, e um índice de fusão de cerca de 0,2 a cerca de 40 medido de acordo com ASTM D-1238-04 a 190°C, 2,16 kg; o termoplástico mole inclui um S/LEP tendo uma densidade de cerca de 0,860 a cerca de 0,880 g/cm^3, e um índice de fusão de cerca de 0,5 a cerca de 10 medido de acordo com

ASTM D-1238-04 a 190°C, 2,16 kg; o S/LEP está presente numa concentração de cerca de 20 a cerca de 35% em peso, baseada no peso total da composição polimérica; o S/LEP se caracteriza por uma razão de fluxo de matéria fundida, $I_{10}/I_2 \leq 5,63$, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, definida pela equação: $M_w/M_n \leq I_{10}/I_2 - 4,63$, e uma tensão de cisalhamento crítica em início de fratura de fundido bruto maior que cerca de 4×10^6 dina/cm^2, o S/LEP se caracteriza por uma ou qualquer combinação dos seguintes: uma densidade de 0,85-0,92 g/cm^3, uma viscosidade intrínseca [η] de 0,1-10 dL/g medida em decalina a 135°C, uma razão (M_w/M_n) de peso molecular médio ponderal (M_w) para peso molecular médio numérico (M_n) de 1,2-4 medida por GPC, ou uma razão (MFR_{10}/MFR_2) de MFR_{10} sob uma carga de 10 kg para MFR_2 sob uma carga de 2,16 kg de 8-50 medida a 190°C (MFR_{10} e MFR_2 podem ser medidas, por exemplo, usando ASTM D-1238 a 190°C com uma carga de 10 kg e 2,16 kg, respectivamente); o comonômero de α-olefina do S/LEP é um monômero tendo 8 átomos de carbono (por exemplo, 1-octeno); a razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico é de cerca de 10:27 a cerca de 10:2; a composição se caracteriza por (I) um coeficiente de atrito (estático) que varia de cerca de 0,2 a cerca de 0,7 de acordo com ASTM D-1894, (II) um coeficiente de atrito (dinâmico) que varia de cerca de 0,1 a cerca de 0,6 de acordo com ASTM D-1894, ou tanto (I) como (II) para conferir uma sensação de maciez ao toque à composição; o primeiro componente polimérico inclui um homopolímero de polipropileno, um copolímero aleatório de propileno, um copolímero de impacto de polipropileno, ou qualquer combinação dos mesmos; o primeiro componente polimérico tem uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 1 a cerca de 60 g/10 min, medida de acordo com ASTM D-1238 (a 230°C, 2,16 kg); o primeiro componente polimérico inclui um homopolímero de polipropileno presente numa concentração de cerca de 20 a cerca de 50% em peso, baseada no peso total da

composição polimérica; a composição inclui um homopolímero de polipropileno tendo uma taxa der fluxo de matéria fundida entre cerca de 50 e 55 g/10 min, medida de acordo com ASTM D-1238 (a 230°C, 2,16 kg) e uma resistência ao impacto (em entalhe) Charpy entre cerca de 1 e cerca de 5 kJ/m^2 de acordo com ISO 179-1/1eA (a 23°C), ou ambos; o segundo componente polimérico inclui o S/LEP que é um copolímero de etileno/1-octeno tendo de cerca de 50 a cerca de 70% em peso de etileno, baseado no peso total do copolímero de etileno/octeno e o copolímero de etileno/octeno tem uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 1 a cerca de 30 g/10 min, medida de acordo com ASTM D-1238 (a 190°C, 2,16 kg); o segundo componente polimérico tem uma dureza Shore A de cerca de 65 a cerca de 95 de acordo com ASTM D-2240; a composição polimérica tem uma concentração total de etileno de cerca de 4 a cerca de 20% em peso, baseada no peso total do elastômero de propileno; o segundo componente polimérico inclui o elastômero de propileno que tem uma concentração de propileno de cerca de 80% em peso a cerca de 96% em peso, baseada no peso total do elastômero de propileno; o elastômero de propileno é um copolímero de etileno/propileno de baixa elasticidade (copolímero de LEEP); o copolímero de LEEP tem uma ou qualquer combinação das seguintes características: um ponto de fusão variando de um limite superior menor que 110°C a um limite inferior maior que 25°C, uma relação de elasticidade para módulo de tração de 500% tal que elasticidade $\leq 0,935M + 12$, onde a elasticidade está em porcentagem e M é o módulo de tração de 500% em megaPascal (MPa), uma relação de módulo de flexão para módulo de tração de 500% tal que módulo de flexão $\leq 4,2e^{0,27M} = 50$, onde o módulo de flexão está em MPa e M é o módulo de tração de 500% em MPa, um calor de fusão variando de um limite inferior maior que 1,0 J/g a um limite superior menor que 125 J/g, uma taticidade de tríade determinada por ressonância magnética de carbono-

13 (NMR de ^{13}C) maior que 0,5%, uma proporção de unidades de propileno inseridas inversamente baseada em inserção 2,1 de monômero de propileno em todas as inserções de propileno, medida por NMR de ^{13}C maior que 0,05%, uma taticidade intermolecular tal que 75% em peso do copolímero seja solúvel em duas frações adjacentes de temperatura de um fracionamento térmico executado em hexano em incrementos de 8°C, um produto de razão de reatividade, r_1r_2, menor que 1,5, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, variando de um limite inferior de 1,5 a um limite superior de 40, um peso molecular de 15.000-5.000.000, um tempo de relaxação de ressonância magnética nuclear de próton de estado sólido (NMR de ^1H) menor que 18 milissegundos (ms), uma elasticidade menor que 30%, ou menor que 20%, ou menor que 10%, ou menor que 8%, ou menor que 5%, ou um módulo de tração de 500% maior que 0,5 MPa (ou maior que 0,8 MPa, ou maior que 1,0 MPa, ou maior que 2,0 MPa); o elastômero de propileno é um copolímero de etileno/propileno de regio-erro (copolímero de R-EPE) que tem uma ou qualquer combinação das seguintes características: pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso de unidades derivadas de etileno, e tendo picos de NMR de ^{13}C correspondendo a um regio-erro em cerca de 14,6 e cerca de 15,7 ppm, os picos sendo de intensidades aproximadamente iguais, pelo menos cerca de 60 por cento em peso de unidades derivadas de propileno e pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso de unidades derivadas de etileno, e tendo um índice de assimetria, S_{ix}, maior que cerca de -1,20, pelo menos cerca de 60 por cento em peso de unidades derivadas de propileno e pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso de unidades derivadas de etileno, e tendo uma curva de DSC com uma T_{me} que permanece essencialmente a mesma e uma $T_{máx}$ que diminui quando a quantidade de etileno no copolímero aumenta, pelo menos cerca de 60 por cento em peso de unidades derivadas de propileno e pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso de unidades derivadas de etileno, e

tendo um padrão de difração de raios-X exibindo mais cristais de forma gama que um copolímero de propileno/etileno comparável em peso molecular médio ponderal exceto que ele é preparado com um catalisador Ziegler-Natta, cerca de 60 por cento em peso de unidades derivadas de propileno e pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso de unidades derivadas de etileno, e tendo um valor B maior que cerca de 1,4 quando o conteúdo de etileno do copolímero de R-EPE é de pelo menos cerca de 3 por cento em peso; pelo menos um material de reforço inclui fibras de vidro que são selecionadas a fim de que as fibras de vidro na composição resultante tenham um comprimento médio de fibra de cerca de 1 mm a cerca de 2 mm; pelo menos um material de reforço que inclui fibras de vidro presentes numa concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso (por exemplo, de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso), baseada no peso total da composição polimérica; a composição polimérica é livre de carga mineral; a composição polimérica é livre de talco; ou a composição polimérica é livre de peróxido.

Outro aspecto da invenção refere-se a um artigo moldado que contém uma porção tendo a composição polimérica aqui descrita.

Um aspecto de processamento da invenção refere-se a um processo para fabricar um artigo moldado sendo que uma peça do artigo moldado tem uma composição polimérica tal como aqui descrita.

Este aspecto da invenção pode ser descrito ainda por uma ou qualquer combinação das seguintes características: o processo compreende as etapas de prover (por exemplo, alimentar) de cerca de 3 a cerca de 60 partes em peso de um primeiro material que inclui pelo menos uma porção do termoplástico relativamente duro, prover (por exemplo, alimentar) de cerca de 10 a cerca de 70 partes em peso de um segundo material que inclui pelo menos uma porção do termoplástico relativamente mole selecionado do grupo consistindo do elastômero de propileno, do polímero de

etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP), ou de ambos, sendo que o S/LEP compreende uma α-olefina tendo de 4 a 20 átomos de carbono e tendo uma concentração de etileno de cerca de 40% em peso a cerca de 55% em peso, baseada no peso total do S/LEP, e o elastômero de propileno inclui propileno e um ou mais comonômeros de α-olefina tendo de 2, ou 4 a 20 átomos de carbono e tem uma concentração de comonômero menor que cerca de 20% em peso, baseada no peso total do elastômero de propileno, prover (por exemplo, alimentar) de cerca de 20 a cerca de 75 partes em peso de um terceiro material incluindo um concentrado de reforço tendo pelo menos um material de reforço, misturar o primeiro, segundo e terceiro materiais para formar uma mistura, e moldar a mistura numa ferramenta para formar um artigo; o artigo inclui uma material tendo um ou ambos de (a) um coeficiente de atrito (estático) que varia de cerca de 0,2 a cerca de 0,7 medido de acordo com ASTM D-1894 ou um coeficiente de atrito (dinâmico) que varia de cerca de 0,1 a cerca de 0,6 medido de acordo com ASTM D-1894, ou (b) um conteúdo de etileno de cerca de 5 a cerca de 9 partes em peso do artigo resultante, ou uma combinação de (a) e (b) para conferir sensação maciez de toque à composição; o pelo menos um material de reforço inclui fibras de vidro, o um concentrado de reforço inclui ainda um polipropileno; o termoplástico relativamente duro é um homopolímero de polietileno, um copolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, um copolímero de impacto polipropileno, um copolímero aleatório de polipropileno, ou qualquer combinação dos mesmos; o pelo menos um material de reforço inclui fibras de vidro longas tendo um comprimento médio de fibra maior que cerca de 5 mm; o pelo menos um material de reforço inclui fibras de vidro curtas tendo um comprimento médio de fibra menor que cerca de 5 mm (preferivelmente menor que cerca de 2 mm, ou até mesmo menor que cerca de 0,5 mm); a resina poliolefínica está presente numa concentração de cerca de

20% em peso a cerca de 60% em peso, baseada no peso total do concentrado de reforço; o pelo menos um material de reforço está presente numa concentração de cerca de 30% em peso a cerca de 90% em peso (por exemplo, de cerca de 40% em peso a cerca de 80% em peso), baseada no peso total do concentrado de reforço; o pelo menos um material de reforço está presente na quantidade de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso, baseada no peso total do artigo moldado; o termoplástico relativamente mole inclui o S/LEP presente numa concentração de cerca de 10% em peso a cerca de 45% em peso, baseada no peso total do artigo moldado e o S/LEP tem uma densidade de cerca de 0,850 g/cm^3 a cerca de 0,900 g/cm^3 e um índice de fusão de cerca de 0,2 a cerca de 40 g/10 min medido de acordo com ASTM D-1238 (a 190°C, 2,16 kg); o termoplástico relativamente mole é o elastômero de propileno tendo de cerca de 4 a cerca de 20% em peso de etileno, baseado no peso total do elastômero de propileno, e tem uma temperatura de fusão menor que cerca de 120c; o elastômero de propileno tem uma dureza Shore A de cerca de 65 a cerca de 85 de acordo com ASTM D-2240; o elastômero de propileno tem uma cristalinidade menor que cerca de 30% em peso (por exemplo, menor que cerca de 14% em peso); o elastômero de propileno tem uma cristalinidade menor que a cristalinidade do termoplástico relativamente duro; a artigo moldado compreende ainda um agente de acoplamento (por exemplo, um agente de acoplamento que está presente numa concentração menor que cerca de 10% em peso, baseada no peso total do artigo moldado); o processo compreende ainda uma etapa de compor dois ou mais do primeiro material, segundo material, ou terceiro material, antes da etapa de misturação; o processo é substancialmente livre de compor quaisquer dois de primeiro, segundo, e terceiro materiais antes da etapa de misturação; o processo compreende as etapas de: prover um primeiro material incluindo um homopolímero de polipropileno, um

copolímero de impacto de polipropileno, um copolímero aleatório de polipropileno, ou qualquer combinação dos mesmos; prover um segundo material compreendendo um S/LEP, um elastômero de propileno, ou ambos; prover pelo menos um material de reforço; misturar o primeiro material, o segundo material, e o material de reforço para formar uma composição polimérica; e moldar a composição polimérica numa peça; a composição polimérica se caracteriza por um ou ambos de um coeficiente de atrito (estático) que varia de cerca de 0,2 a cerca de 0,7 medido de acordo com ASTM D-1894; um coeficiente de atrito (dinâmico) que varia de cerca de 0,1 a cerca de 0,6 medido de acordo com ASTM D-1894, para conferir sensação de maciez ao toque à composição; a etapa de moldagem inclui uma etapa de moldar por injeção a composição polimérica; a peça se forma por uma moldagem de ciclo único; a etapa de misturação compreende uma etapa de misturar o material de reforço e pelo menos uma porção do primeiro material, pelo menos uma porção do segundo material ou ambos antes da etapa de prover o material de reforço; a etapa de misturação compreende uma etapa de misturar o segundo material com pelo menos uma porção do primeiro material antes da etapa de prover o pelo menos um material de reforço; o material da peça inclui fibras de vidro tendo um comprimento médio de fibra maior cerca de 1 mm (por exemplo, de cerca de 1 mm a cerca de 2 mm); a composição polimérica é livre de carga mineral; a composição polimérica é livre de talco; ou a composição polimérica é livre de partículas de vidro diferentes de fibras de vidro; a composição polimérica é livre de peróxido.

Outro aspecto de processamento da invenção refere-se a um processo para manufaturar um artigo compreendendo as etapas de: prover um primeiro material incluindo um homopolímero de polipropileno, um copolímero de impacto de polipropileno, um copolímero aleatório de polipropileno, ou qualquer combinação dos mesmos; prover

um segundo material compreendendo um S/LEP, um elastômero de propileno, ou ambos; prover pelo menos um material de reforço; misturar o primeiro material, o segundo material, e o material de reforço para formar uma composição polimérica; pelotizar a composição polimérica para formar pelotas ou grânulos capazes de serem alimentados numa máquina de moldagem de termoplástico; e colocar pelo menos 5 kg das pelotas ou grânulos num recipiente.

Este aspecto da invenção pode ser caracterizado ainda por uma ou por qualquer combinação das seguintes características: o processo compreende ainda uma etapa de moldar por injeção a composição polimérica; a etapa de moldagem por injeção inclui uma etapa de formar um artigo por moldagem por injeção de ciclo simples; a etapa de misturação compreende uma etapa de misturar o material de reforço e pelo menos uma porção do primeiro material, pelo menos uma porção do segundo material ou ambos antes da etapa de prover o material de reforço; ou a etapa de misturação compreende uma etapa de misturar o segundo material com pelo menos uma porção do primeiro material antes da etapa de prover o pelo menos um material de reforço.

Já outro aspecto da invenção refere-se a uma composição polimérica com sensação de maciez ao toque compreendendo uma mistura de: um primeiro componente polimérico, um segundo componente polimérico que inclui um conteúdo de etileno presente na quantidade menor ou igual à cerca de 20 por cento em peso do segundo componente polimérico; e pelo menos um material de reforço, sendo que a razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico varia de cerca de 5:1 a cerca de 1:4,2; o primeiro componente polimérico está presente numa quantidade de cerca de 3 a cerca de 50 partes em peso da composição, o segundo componente polimérico inclui um conteúdo de cerca de 4 a cerca de 20 por cento em peso de etileno e está presente na quantidade de cerca de 10 a

cerca de 70 partes em peso da composição, e o segundo componente polimérico tem uma dureza Shore A de cerca de 65 a cerca de 95 de acordo com ASTM D-2240.

Descrição detalhada da invenção

Em geral, a presente invenção refere-se a uma composição polimérica melhorada, a processos para formar a composição assim como a artigos ou peças formadas com a composição polimérica, pelos processos, ou ambos. Vantajosamente, a composição polimérica pode ser empregada para formar peças ou componentes com sensação de maciez ao toque com características desejáveis a um custo relativamente baixo, e assim encontrar aplicação atraente como peças para aplicações automotivas (por exemplo componentes de interiores automotivos que estão sujeitos ao contato de passageiro). Tipicamente, a composição polimérica inclui um primeiro componente polimérico que compreende pelo menos um termoplástico relativamente duro (por exemplo, um polímero termoplástico incluindo pelo menos um polímero tendo uma cristalinidade maior que cerca de 20% em peso, selecionado de homopolímero de polipropileno, um homopolímero de polietileno, um copolímero de propileno, um copolímero de etileno, e qualquer mistura dos mesmos), um segundo componente polimérico que inclui pelo menos um termoplástico relativamente mole (por exemplo, um ou mais elastômeros tais como uma poliolefina termoplástica), pelo menos um material de reforço (por exemplo, fibras de vidro), e opcionalmente um ou mais aditivos que podem incluir, sem limitação, um agente de acoplamento ou de reticulação, um co-agente de reticulação, um retardador de chama, um aditivo resistente à ignição, um estabilizador, um agente de expansão, um ativador de agente de expansão, um colorante, um antioxidante, um agente desmoldante, um agente antiestático, um auxiliar de deslizamento (isto é, um auxiliar de resistência a deslizamento), um melhorador de fluxo, um agente nucleante, um agente clarificador, ou combinações dos

mesmos ou outros. Num aspecto da invenção, a composição polimérica pode ser livre de qualquer agente de acoplamento, agente de reticulação, e agente de expansão. Surpreendentemente, observou-se que se podem obter composições reforçadas tendo uma dureza desejavelmente baixa e/ou baixo módulo de flexão usando uma concentração menor do termoplástico relativamente mole quando comparado com termoplásticos moles usados anteriormente. Adicionalmente, composições reforçadas da presente invenção podem ter melhoramentos surpreendentes em suas propriedades de baixa temperatura (por exemplo, ductibilidade em temperaturas de cerca de -20°C). Inesperadamente, observou-se que composições reforçadas da presente invenção podem ter também uma ou qualquer combinação das seguintes propriedades superficiais: brilho melhorado, resistência ao risco e/ou mutilação melhorada, uma sensação de maciez ao toque mais borrachosa, elevado atrito superficial, ou eliminação/redução de linhas brilhantes contínuas em chapas ou tiras na direção da laminação. Observa-se também que as composições também podem ter inesperadamente propriedades de massa desejáveis, tais como propriedades de amortecimento sonoro, elevada tenacidade, elevada temperatura de distorção térmica, e/ou elevada temperatura de amolecimento Vicat. Estas combinações de propriedades podem permitir que se usem as composições reforçadas para produzir um artigo moldado de ciclo simples em aplicações que podem requerer habitualmente pelo menos dois materiais (por exemplo, um primeiro material para conferir boas propriedades superficiais, e um segundo material para conferir boas propriedades de massa).

Ensinamentos adicionais que podem ser aplicados na prática da presente invenção estão divulgados no pedido de patente U.S. depositado simultaneamente nº 12/256.301, depositado em 22 de outubro de 2008, correspondendo ao documento de procurador nº 1062.098 (67447A), aqui

incorporado por referência em sua totalidade. Sem limitação, mas como exemplo ilustrativo, podem ser aqui empregados métodos para testar os copolímeros olefínicos em blocos (por exemplo, interpolímeros de etileno/α-olefina, ou interpolímeros de propileno/α-olefina) descritos naquele pedido de patente.

Primeiro componente polimérico/termoplástico duro

Voltemos agora, em maiores detalhes, aos componentes individuais da composição total. Aqui, os artigos incluirão, tipicamente, um primeiro componente polimérico que inclui pelo menos um termoplástico duro (que pode ser um polímero termoplástico) que é relativamente forte, rígido, resistente ao impacto, ou qualquer combinação dos mesmos. Por exemplo, o polímero termoplástico pode ser aqui poliolefínico, e mais preferivelmente pode ser um homopolímero poliolefínico. Tipicamente, o primeiro componente polimérico estará presente numa quantidade de pelo menos cerca de 3% em peso, preferivelmente de pelo menos cerca de 10% em peso, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 20% em peso e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 30% em peso, baseado no peso total da composição polimérica. Tipicamente, o primeiro componente polimérico estará presente numa quantidade de pelo menos cerca de 3% em peso, preferivelmente de pelo menos cerca de 10% em peso, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 15% em peso, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 20% em peso (por exemplo, de pelo menos cerca de 30% em peso), baseado no peso total da composição polimérica. A composição polimérica global também inclui, tipicamente, menos que cerca de 70% em peso, mais tipicamente menos que cerca de 60% em peso, mais tipicamente menos que cerca de 45% em peso e muito tipicamente menos que cerca de 40% em peso do primeiro componente polimérico.

Preferivelmente, o polímero termoplástico inclui pelo menos um polímero selecionado de um homopolímero de polipropileno, um homopolímero de polietileno, um

copolímero de propileno, um copolímero de etileno, e qualquer mistura dos mesmos. Sem limitação, divulga-se um exemplo específico de um homopolímero de polipropileno na patente U.S. nº 7.087.680, aqui incorporada por referência para todos os propósitos.

De modo geral, o polipropileno está na forma isotática de polipropileno de homopolímero, embora também se possa usar outras formas de polipropileno de homopolímero tais como polipropileno sindiotático ou polipropileno atático em baixas concentrações (por exemplo, menores que cerca de 15% em peso, ou mesmo menores que cerca de 5% em peso, baseadas no peso total do polipropileno de homopolímero). O polipropileno pode ser também copolímeros de impacto de polipropileno (por exemplo, aqueles nos quais se emprega uma etapa de copolimerização secundária reagindo etileno com propileno) ou copolímeros aleatórios de polipropileno (também modificados em reator e contendo, tipicamente, 2-20% em peso e mais tipicamente contendo 2-7% em peso de etileno copolimerizado com propileno).

O peso molecular e, conseqüentemente, a taxa de fluxo de matéria fundida di termoplástico duro (por exemplo, polipropileno) para uso na presente invenção pode variar dependendo da aplicação. A taxa de fluxo de matéria fundida do termoplástico duro, tal como polipropileno, útil aqui pode ser maior que cerca de 0,1 g/10 min, preferivelmente maior que cerca de 0,5 g/10 min, mais preferivelmente maior que cerca de 3 g/10 min, e muito preferivelmente maior que cerca de 5 g/10 min, medida de acordo com ISO 1133 testada a 230°C/2,16 kg. A taxa de fluxo de matéria fundida do termoplástico duro, tal como polipropileno, útil aqui pode ser menor que cerca de 100 g/10 min, preferivelmente menor que cerca de 80 g/10 min, mais preferivelmente menor que cerca de 60 g/10 min, e muito preferivelmente menor que cerca de 30 g/10 min, medida de acordo com ISO 1133 testada a 230°C/2,16 kg. Como tal, a taxa de fluxo de matéria fundida pode ser de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 100 g/10 min,

preferivelmente de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 80 g/10 min, mais preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 60 g/10 min, e muito preferivelmente de cerca de 5 g/10 min a cerca de 60 g/10 min (por exemplo, de cerca de 30 g/10 min a cerca de 60 g/10 min), medida de acordo com ISO 1133 testada a 230°C com uma carga de 2,16 kg.

Como indicado, é provável que o primeiro componente polimérico será importante para ajudar a conferir rigidez, resistência, e possivelmente até mesmo resistência ao impacto à composição resultante total. Conseqüentemente, o material selecionado exibirá, desejavelmente, resistência ao impacto atraente. Por exemplo, a resistência ao impacto (em entalhe) Charpy (a 23°C) para os termoplásticos duros (por exemplo, o polipropileno) úteis aqui pode ser maior que cerca de 0,8 kJ/m^2, preferivelmente maior que cerca de 1 kJ/m^2, mais preferivelmente maior que cerca de 1,6 kJ/m^2, e muito preferivelmente maior que cerca de 2 kJ/m^2 (por exemplo, maior que cerca de 12,3 kJ/m^2, ou mesmo maior que cerca de 4 kJ/m^2), medida de acordo com ISO 179-1/1eA. Termoplásticos duros apropriados (por exemplo, polipropilenos apropriados) podem ser caracterizados também por uma resistência ao impacto (em entalhe) Charpy (a 23°C) para o polipropileno menor que cerca de 15 kJ/m^2, preferivelmente menor que cerca de 12 kJ/m^2, mais preferivelmente menor que cerca de 8 kJ/m^2, e menor que cerca de 6 kJ/m^2 (por exemplo, menor que cerca de 5 kJ/m^2), medida de acordo com ISO 179-1/1eA (a 23°C). Num segundo aspecto preferido da invenção, o polímero termoplástico inclui um homopolímero de polipropileno tendo uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 40 a cerca de 60 g/10 min (por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 55 g/10 min) medida de acordo com ISO 1133 (a 230°C, 2,16 kg) e uma resistência ao impacto (em entalhe) Charpy de cerca de 1 a cerca de 5 kJ/m^2, medida de acordo com ISO 179-1/1eA (a 23°C). Num terceiro aspecto preferido da invenção, o polímero termoplástico inclui um

copolímero de impacto de polipropileno tendo uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 30 a cerca de 55 g/10 min (por exemplo, de cerca de 37 a cerca de 47 g/10 min), medida de acordo com ISO 1133 (a 230°C, 2,16 kg) e uma resistência ao impacto (em entalhe) Charpy de cerca de 4 a cerca de 12 kJ/m^2 (por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 8 kJ/m^2), medida de acordo com ISO 179-1/1eA (a 23°C).

Considera-se que o primeiro componente polimérico (por exemplo, o polímero termoplástico) útil aqui pode exibir um módulo de flexão, medido de acordo com ISO 178, que varia, tipicamente, de cerca de 1400 a cerca de 1800 MPa, e mais especificamente de cerca de 1500 a cerca de 1700 MPa; uma resistência à tração em escoamento plástico, de acordo com ISO 527-2, que varia, tipicamente, de cerca de 30 a cerca de 40 MPa; uma elongação tensiva em escoamento plástico, de acordo com ISO 527-2, que varia de cerca de 5 a cerca de 20%, mais especificamente de cerca de 7 a cerca de 15% ou uma combinação dos mesmos. Numa incorporação muito preferida, o primeiro componente polimérico inclui um polímero de propileno, preferivelmente um homopolímero de polipropileno, e muito preferivelmente um polipropileno isotático (por exemplo, um polipropileno isotático que contém menos que cerca de 5% em peso de polipropileno atático). Embora, não obstante, ele possa incluir um copolímero aleatório ou mesmo um copolímero de impacto (que já contenha uma fase de borracha). Exemplos de homopolímeros de polipropileno particularmente preferidos para uso aqui incluem um ou ambos de H705-03 ou H734-52, obteníveis de The Dow Chemical Company ou outros tendo características semelhantes. Exemplos de copolímeros de impacto de polipropileno particularmente preferidos para uso aqui incluem C705-44NA, obtenível de The Dow Chemical Company ou outros tendo características semelhantes.

Segundo componente polimérico/termoplástico mole

O segundo componente polimérico caracteriza-se pelo fato

de ser mais mole (por exemplo, baixo durômetro Shore A), mais flexível (por exemplo, menor módulo de flexão), menor cristalinidade que o primeiro componente polimérico duro, ou qualquer combinação dos mesmos. Tipicamente, o segundo componente polimérico inclui um ou mais termoplásticos (relativamente) mais moles. Os termoplásticos moles apropriados incluem um copolímero olefínico em blocos (por exemplo, um interpolímero de α-olefina inferior/α-olefina tal como um interpolímero de etileno/α-olefina ou um interpolímero de propileno/α-olefina), um polímero de etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP), um elastômero de propileno, ou qualquer combinação dos mesmos. Num aspecto da invenção, o segundo componente polimérico inclui ou consiste essencialmente de um interpolímero de etileno/α-olefina. Noutro aspecto da invenção, o segundo componente polimérico inclui ou consiste essencialmente de um S/LEP. Em ainda outro aspecto da invenção, o segundo componente polimérico da invenção inclui ou consiste essencialmente de um elastômero de propileno. Já em outro aspecto da invenção, o termoplástico mole inclui dois ou todos os três polímeros moles mencionados acima.

Como indicado, a composição da presente invenção considera ainda um segundo componente polimérico que pode incluir um conteúdo de etileno, e preferivelmente inclui pelo menos um termoplástico mole contendo etileno (por exemplo, um elastômero contendo etileno que seja semicristalino). Assim, o segundo componente polimérico pode compreender um ou mais termoplásticos mole que incluem, tipicamente, uma ou qualquer combinação de copolímeros incluindo etileno, e pelo menos uma porção do termoplástico mole tem uma transição de fase (por exemplo, uma temperatura máxima de fusão, ou uma temperatura de transição vítrea, mas preferivelmente uma temperatura máxima de fusão) numa temperatura maior que cerca de 40°C (por exemplo, uma porção do elastômero é cristalina).

O segundo componente polimérico, o termoplástico mole, ou ambos têm uma cristalinidade maior que cerca de 2%, preferivelmente maior que cerca de 3%, mais preferivelmente maior que cerca de 5%, e muito preferivelmente maior que cerca de 7% (por exemplo, maior que cerca de 10%) em peso. O segundo componente polimérico, o termoplástico mole, ou ambos têm uma cristalinidade menor que cerca de 44%, preferivelmente menor que cerca de 35% e muito preferivelmente menor que cerca de 30% (por exemplo, menor que cerca de 20%) em peso. Por exemplo, o segundo componente polimérico, o termoplástico mole, ou ambos têm uma cristalinidade de cerca de 2% a cerca de 40%, de cerca de 5% a cerca de 35% e muito preferivelmente de cerca de 7% a cerca de 30% (por exemplo, de cerca de 10% a cerca de 20%) em peso.

O segundo componente polimérico, o termoplástico mole, ou ambos podem estar presentes na quantidade de pelo menos cerca de 10% em peso, preferivelmente de pelo menos cerca de 20% em peso, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 25% em peso, e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 30% em peso, baseada no peso total da composição polimérica global. O segundo componente polimérico, o termoplástico mole, ou ambos podem estar presentes na quantidade menor cerca de 90% em peso, preferivelmente menor cerca de 75% em peso, mais preferivelmente menor cerca de 70% em peso, e muito preferivelmente menor cerca de 50% em peso, baseada no peso total da composição polimérica global.

SLEPs

Aqui, o segundo componente polimérico pode empregar um ou mais termoplásticos α-olefínicos moles (por exemplo, elastômeros α-olefínicos), tais como um ou mais copolímeros de etileno lineares (também conhecidos como "LEPs"), um ou mais copolímeros de etileno substancialmente lineares (também conhecidos como "SLEPs"), ou ambos. Quando aqui usados, os S/LEPs tipicamente incluem os LEPs e/ou SEPs. Copolímeros de

etileno substancialmente lineares e copolímeros de etileno lineares, e seu método de preparação estão descritos completamente nas patentes U.S. n°s 5.272.236, e 5.278.272, que aqui se incorporam integralmente por referência para todos os propósitos.

Quando aqui usado, "um polímero de etileno linear ou substancialmente linear" significa um copolímero de etileno e um ou mais comonômeros alfa-olefínicos tendo uma cadeia principal linear, uma quantidade específica e limitada de ramificação de cadeia longa ou nenhuma ramificação de cadeia longa, uma distribuição estreita de peso molecular, uma distribuição estreita de composição (por exemplo, para copolímeros alfa-olefínicos) ou uma combinação dos mesmos. Discute-se mais explicações de tais polímeros na patente U.S. n° 6.403.692, que aqui se incorpora por referência para todos os propósitos.

Alfa-olefinas ilustrativas incluem propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadodeceno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno, dietil-1-buteno, trimetil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, etil-1-penteno, propil-1-penteno, dimetil-1-penteno, metil-etil-1-penteno, dietil-1-hexeno, trimetil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, metil-etil-1-hepteno, trimetil-1-hepteno, dimetil-octeno, etil-1-octeno, metil-1-noneno, etileno-octeno, vinil-ciclopenteno, vinil-ciclo-hexeno e vinil-norborneno, onde não se especifica a posição de ramificação alquila, geralmente, ela está na posição maior ou igual a 3 do alceno e estireno. Desejavelmente, a alfa-olefina é uma alfa-olefina de C_3-C_{20} ou de C_3-C_{10}. Os copolímeros preferidos incluem polímeros de etileno/propileno (EP), de etileno/buteno (EB), de etileno/1-hexeno (EH) e de etileno/óxido (EO). Terpolímeros ilustrativos incluem um terpolímero de etileno/propileno/octeno assim como terpolímeros de etileno/alfa-olefina de C_3-C_{20}/dieno tais como di-ciclopentadieno, 1,4-hexadieno, piperileno ou 5-

etilideno-2-norborneno.

O SLEP pode incluir uma ou mais alfa-olefinas superiores contendo pelo menos 4 átomos de carbono (por exemplo, pelo menos 8 átomos de carbono). Por exemplo, as alfa-olefinas superiores apropriadas podem incluir uma ou mais alfa-olefinas contendo de cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono (por exemplo, de 8 a cerca de 20 átomos de carbono), mais preferivelmente uma ou mais alfa-olefinas contendo de cerca de 8 a cerca de 12 átomos de carbono. Sem limitação, a alfa-olefina superior pode incluir ou consistir essencialmente de buteno, hexeno, octeno, ou qualquer combinação dos mesmos. A alfa-olefina superior pode incluir ou consistir essencialmente de 1-octeno. Sem limitação, S/LEPs exemplares (por exemplo, S/LEPs que podem ser úteis como os elastômeros de etileno) podem conter mais que cerca de 50% em peso, e preferivelmente mais que cerca de 55% em peso de monômero de etileno, baseado no peso total do S/LEP. SLEPs exemplares podem conter menos que cerca de 85% em peso, preferivelmente menos que cerca de 80% em peso e mais preferivelmente, menos que cerca de 70% em peso de monômero de etileno, baseado no peso total do S/LEP. A concentração da alfa-olefina superior no S/LEP pode ser maior que cerca de 12% em peso, mais preferivelmente maior que 20% em peso, e muito preferivelmente maior que cerca de 30% em peso, baseado no peso total do S/LEP. Por exemplo, o SLEP pode ser um copolímero que contém monômero de etileno numa concentração maior que cerca de 50% em peso e monômero de 1-octeno numa concentração maior que cerca de 12% em peso (por exemplo, maior que cerca de 20% em peso), baseado no peso total do S/LEP. Os S/LEPs apropriados são obteníveis comercialmente de The Dow Chemical Company com a denominação comercial de ENGAGE®.

Sem limitação, descreve-se na patente U.S. nº 5.272.236 (por exemplo, na coluna 2, linhas 41-51 e na coluna 3, linhas 25-30) um S/LEP exemplar que pode ser caracterizado como um polímero olefínico tendo as novas

propriedades seguintes: (a) uma razão de fluxo de matéria fundida, $I_{10}/I_2 \leq 5,63$, (b) uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, definida pela equação: $M_w/M_n \leq I_{10}/I_2 - 4,63$, e (c) tensão crítica de cisalhamento em início de fratura de fundido bruto maior que cerca de 4×10^6 dina/cm^2. Tal polímero, pode ser um interpolímero de etileno com pelo menos uma α-olefina de C_3-C_{20}. A razão de fluxo de matéria fundida, I_{10}/I_2, é razão de "I_{10}" (índice de fluxo de matéria fundida medido de acordo com ASTM D-1238 (190°C/10 kg)) e "I_2" (índice de fluxo de matéria fundida medido de acordo com ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg)). Estes polímeros "substancialmente lineares" podem ter uma cadeia principal polimérica que é não-substituída ou substituída com até 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos (onde uma ramificação de cadeia longa contém pelo menos 6 carbonos). Os polímeros preferidos são substituídos com cerca de 0,01 ramificação de cadeia longa/ 1000 carbonos a cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos, mais preferivelmente de cerca de 0,01 ramificação de cadeia longa/ 1000 carbonos a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos, e especialmente de cerca de 0,3 ramificação de cadeia longa/ 1000 carbonos a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos. Executa-se a medida do índice de polidispersão deste polímero, tal como descrito na patente U.S. n° 5.272.236, na coluna 5, linhas 18-40, de acordo com a seguinte técnica: analisam-se os polímeros por cromatografia de permeação em gel (GPC) numa unidade cromatográfica de alta temperatura de 150°C Waters equipada com três colunas de leito misto linear (Polymer Laboratories (tamanho de partícula de 10 mícrons)), operando numa temperatura de sistema de 140°C. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno, a partir do qual se preparam soluções a cerca de 0,5% em peso das amostras para injeção. A taxa de fluxo é de 1 mililitro/minuto (mL/min) e o volume de injeção é de 100 microlitros. Deduz-se a determinação de peso molecular usando padrões de

poliestireno de distribuição estreita de pelo molecular (de Polymer Laboratories) juntamente com seus volumes de eluição. Determinam-se os pesos moleculares equivalentes de polietileno usando coeficientes de Mark-Houwink para polietileno e polietileno (descritos por Williams e Word em Journal of Polymer Science, Polymer Letters, volume 6, (621) 1968, aqui incorporado por referência) para derivar a equação:

$$M_{polietileno} = (A)(M_{poliestireno})^{b}$$

Nesta equação, a= 0,4316 e b= 1,0. Calcula-se o peso molecular médio ponderal, M_w, de maneira usual de acordo com a fórmula:

$$M_w = (R)(w_i)(M_i)$$

onde w_i e M_i são, respectivamente, a fração ponderal e o peso molecular da i-ésima fração eluindo da coluna de GPC. Mede-se a tensão crítica de cisalhamento em início de fratura de fundido bruto com um reômetro de extrusão de gás (GER) tal como descrito na patente U.S. n° 5.272.236 (por exemplo, na coluna 4, linhas 10-45). O reômetro de extrusão de gás é descrito por M. Shida, R. N. Shroff e L. V. Cancio em Polymer Engineering Science, volume 17, n° 11, página 770 (1977), e em "Rheometers for Molten Plastics" por John Dealy, publicado por Van Nostrand Reinhold Co. (1982) na página 97, ambas as publicações aqui inteiramente incorporadas por referência. Todos os experimentos de GER são executados numa temperatura de 190°C, em pressões de nitrogênio entre 5250 e 500 psig usando um diâmetro de 0,0296 polegada, e L/D de matriz de 20:1. Usa-se um gráfico de tensão de cisalhamento aparente contra taxa de cisalhamento aparente para identificar os fenômenos de fratura de matéria fundida. De acordo com Ramamurthy em Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986, acima de uma determinada taxa crítica de fluxo, as irregularidades de extrudado observadas podem ser classificadas amplamente em dois tipos principais: fratura de fundido superficial e fratura de fundido bruto. A fratura de fundido

superficial ocorre em condições de fluxo aparentemente constantes e varia em detalhes de perda de brilho especular até a forma mais grave de "pele de tubarão" (tipo de tecido lustroso de algodão). A fratura de fundido bruto ocorre em condições de fluxo não constantes e varia em detalhe de regular (alternando áspero e liso, helicoidal, etc.) a distorções aleatórias. Para aceitabilidade comercial, (por exemplo, em produtos de película expandida), os defeitos superficiais devem ser mínimos, se não ausentes. A taxa de cisalhamento crítica em início de fratura de fundido superficial (OSMF) e em início de fratura de fundido bruta (OGMF) serão usadas aqui baseadas nas mudanças de aspereza superficial e configurações de extrudados por um GER. Preferivelmente, a tensão crítica de cisalhamento na OGMF e a tensão crítica de cisalhamento na OSMF para os polímeros de etileno substancialmente lineares aqui descritos são, respectivamente maiores que cerca de 4×10^6 dina/cm^2 e que cerca de $2,8 \times 10^6$ dina/cm^2.

Sem limitação, outro exemplo de S/LEP apropriado está descrito na patente EP n° 0,495099, depositada em 12 de dezembro de 1989, aqui incorporada por referência. A patente EP n° 0,495099 descreve copolímeros de S/LEP tendo (a) unidades estruturais derivadas de etileno e (b) unidades estruturais derivadas de α-olefina de 3-20 átomos de carbono, que se caracterizam pelo fato de terem (I) uma densidade de 0,85-0,92 g/cm^3, (II) uma viscosidade intrínseca [η] de 0,1-10 dL/g medida em decalina a 135°C, (III) uma razão (M_w/M_n) de peso molecular médio ponderal (M_w) para peso molecular médio numérico (M_n) de 1,2-4 medida por GPC, e (IV) uma razão (MFR_{10}/MFR_2) de MFR_{10} sob uma carga de 10 kg para MFR_2 sob uma carga de 2,16 kg de 8-50 medida a 190°C. MFR_{10} e MFR_2 podem ser medidas, por exemplo, usando ASTM D-1238 a 190°C com uma carga de 10 kg e 2,16 kg, respectivamente.

O S/LEP pode ser polimerizado usando qualquer sistema catalítico apropriado. Por exemplo, o elastômero pode ser

polimerizado usando um catalisador contendo um catalisador Ziegler-Natta, um catalisador metalocênico, um catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico, e similares. Também podem ser usadas combinações de catalisadores. Sem limitação, um catalisador exemplar é um catalisador metalocênico. Por exemplo, o S/LEP pode ser polimerizado usando um catalisador que inclui um catalisador metalocênico descrito no pedido de patente EP nº 129368, depositado em 5 de junho de 1984 (Ewen et al.) aqui incorporado por referência. Tal metaloceno pode ser um composto das fórmulas gerais: $(C_5R'_m)_pR''_5(C_5R'_m)MeQ_{3-p}$ e $R''_s(C_5R'_m)MeQ'$ onde Me é um metal de um Grupo 4b, 5b, 6b, $(C_5R'_m)$ é ciclopentadienila ou pentadienila substituído, cada R', que pode ser o mesmo ou diferente, é hidrogênio, um radical alquila, alquenila, arila, alquilarila, ou arilalquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou dois substituintes R' juntos formam um anel de C_4-C_6 fundido, R" é um radical alquileno, um radical dialquil germânio ou silicone, ou um radical alquil fosfina ou amina ligando por ponte dois anéis $(C_5R'_m)$, cada Q, que pode ser o mesmo ou diferente é um radical arila, alquila, alquenila, alquilarila ou arilalquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou halogênio, Q' é um radical alquilideno tendo de 1 a 20 átomos de carbono, s é 0 ou 1, p é 0, 1 ou 2; quando p é 0, s é 0; m é 4 quando s= 1; e m é 5 quando s é 0 e pelo menos um R' é um radical hidrocarbila quando Q é um radical alquila.

O S/LEP pode ter uma transição de fase (por exemplo uma temperatura máxima de fusão) numa temperatura maior que cerca de 40°C (por exemplo, pelo menos uma porção do S/LEP é cristalina). O S/LEP pode ter uma cristalinidade de cerca de 2% a cerca de 14%, mais preferivelmente de cerca de 3% a cerca de 11% e muito preferivelmente de cerca de 4% a cerca de 9%.

Tipicamente, o S/LEP pode estar presente numa quantidade de pelo menos cerca de 10% em peso, mais tipicamente de

pelo menos cerca de 20% em peso, e ainda mais tipicamente de pelo menos cerca de 25% em peso (por exemplo, de pelo menos cerca de 30% em peso), baseada no peso total da composição polimérica total. O segundo componente polimérico também inclui, tipicamente, menos que cerca de 80% em peso, mais tipicamente menos que cerca de 75% em peso, muito tipicamente menos que cerca de 70% em peso, e possivelmente menos que cerca de 45% em peso (por exemplo, menos que cerca de 35% em peso) baseado no peso total da composição polimérica total.

O S/Lep selecionado para o segundo componente polimérico pode exibir uma dureza Shore A de acordo com ASTM D 2240-05 de pelo menos cerca de 25, preferivelmente de pelo menos cerca de 45, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 55, ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 60, e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 65. A dureza Shore A do S/LEP pode ser menor que cerca de 95, preferivelmente menor que cerca de 90, mais preferivelmente menor que cerca de 85, e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 80. Por exemplo, a dureza Shore A do S/LEP pode variar de cerca de 65 a cerca de 95, mais preferivelmente de cerca de 65 a cerca de 85, e ainda mais preferivelmente de cerca de 65 a cerca de 80.

S/LEPs para uso no segundo componente polimérico têm, geralmente, uma densidade entre cerca de 0,8 e 0,9 g/cm^3 (por exemplo, de cerca de 0,855 a cerca de 0,895 g/cm^3) medida de acordo com ASTM D 792-00. S/LEPs apropriados podem ter uma densidade de pelo menos 0,850, preferivelmente de pelo menos 0,855, mais preferivelmente de pelo menos 0,860, muito preferivelmente de pelo menos 0,867 g/cm^3. A densidade do elastômero de etileno pode ser menor que cerca de 0,908, preferivelmente menor que cerca de 0,900, mais preferivelmente menor que cerca de 0,890, e muito preferivelmente menor que cerca de 0,880 g/cm^3. Determinam-se as medidas de densidades por ASTM D 792-00.

Os S/LEPs apropriados podem ser caracterizados por um índice de fusão medido de acordo com ASTM D-1238-04 (a 190°C, 2,16 kg) de pelo menos cerca de 0,2, preferivelmente de pelo menos cerca de 0,5, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 1,0, e ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 5 g/10 min. O índice de fusão pode estar também abaixo de cerca de 60, mais preferivelmente abaixo de cerca de 40, e ainda mais preferivelmente abaixo de cerca de 30, e muito preferivelmente abaixo de cerca de 10 g/10 min. Por exemplo, o índice de fusão pode variar de cerca de 0,2 a cerca de 60, mais preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 40, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 10 g/10 min.

Elastômero de propileno

O segundo componente polimérico também pode incluir ou consistir essencialmente de um elastômero de polipropileno. Os elastômeros de polipropileno apropriados podem conter monômero de propileno numa concentração maior que cerca de 50% em peso, preferivelmente maior que cerca de 65% em peso, mais preferivelmente maior que cerca de 70% em peso, e muito preferivelmente maior que cerca de 80% em peso (por exemplo, pelo menos 85% em peso), baseada no peso do elastômero de polipropileno. O elastômero de polipropileno também pode conter um ou mais comonômeros α-olefínicos de C_{2-12} adicionais (por exemplo, um comonômero incluindo etileno, ou consistindo de etileno, ou incluindo buteno, ou consistindo de buteno) numa concentração maior que cerca de 5% em peso, preferivelmente maior que cerca de 7% em peso, mais preferivelmente maior que cerca de 9% em peso, e muito preferivelmente maior que cerca de 12% em peso, baseada no peso total do elastômero de polipropileno. Por exemplo, o conteúdo de comonômero pode variar de cerca de 5 a cerca de 40 por cento em peso da composição de elastômero de polipropileno, mais preferivelmente de

cerca de 7 a cerca de 30 por cento em peso da composição de elastômero de polipropileno, e ainda mais preferivelmente de cerca de 9 a cerca de 15 por cento em peso da composição de elastômero de polipropileno. O elastômero de polipropileno pode ter alguma cristalinidade ou pode ser amorfo. Os elastômeros de polipropileno apropriados podem ter uma temperatura máxima de fusão menor que cerca de 130°C, preferivelmente menor que cerca de 115°C, e muito preferivelmente menor que cerca de 100°C, medida por calorimetria diferencial de varredura numa taxa de aquecimento de cerca de 10°C/min numa amostra que foi resfriada de cerca de 220°C para cerca de 0°C numa taxa de cerca de 10°C/min.

Preferivelmente, o elastômero de polipropileno contém uma α-olefina selecionada de etileno, buteno, hexeno, e octeno. Mais preferivelmente, o elastômero de polipropileno contém uma α-olefina selecionada de etileno, buteno e octeno. Muito preferivelmente, o elastômero de polipropileno contém uma α-olefina selecionada de etileno e buteno.

O elastômero de polipropileno pode exibir uma dureza Shore A (isto é, durômetro) medida de acordo com ASTM D 2240-05 de pelo menos cerca de 40, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 50, ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 65. A dureza Shore A também pode ser menor que cerca de 97, preferivelmente menor que cerca de 95, mais preferivelmente menor que cerca de 92, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 85 (por exemplo, menor que cerca de 80). Por exemplo, o elastômero de polipropileno pode ter uma dureza Shore A de cerca de 40 a cerca de 97, mais preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 95, e ainda mais preferivelmente de cerca de 65 a cerca de 95 Shore A.

O elastômero de polipropileno apropriado pode ter uma taxa de fluxo de matéria fundida, medida de acordo com ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg de pelo menos 1, preferivelmente de pelo menos cerca de 4, mais

preferivelmente de pelo menos cerca de 7, e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 10 g/10 min. Sem limitação, os elastômeros de propileno, apropriados para uso na composição polimérica, podem ter uma taxa de fluxo de matéria fundida menor que cerca de 1500, preferivelmente menor que cerca de 150, mais preferivelmente menor que cerca de 100, e muito preferivelmente menor que cerca de 60 g/10 min.

Prefere-se que o elastômero de polipropileno exiba pelo menos alguma cristalinidade. A cristalinidade pode ser de pelo menos cerca de 2, preferivelmente de pelo menos cerca de 5, e ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 7 por cento em peso do material de elastômero de polipropileno. Sem limitação os elastômeros de polipropileno apropriados podem ter uma cristalinidade menor que cerca de 50% em peso. Por exemplo, a cristalinidade do elastômero de propileno pode ser menor que cerca de 40, preferivelmente menor que cerca de 35, mais preferivelmente menor que cerca de 28, e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 20 por cento em peso do material de elastômero de polipropileno. Em geral, o elastômero de propileno apropriado pode ter uma cristalinidade de cerca de 2% em peso a cerca de 50% em peso. Por exemplo, a cristalinidade pode variar de cerca de 2 a cerca de 40, mais preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 35, e ainda mais preferivelmente de cerca de 7 a cerca de 20 por cento em peso do material de elastômero de polipropileno.

Se o elastômero de propileno for um copolímero de propileno e etileno (isto é, o comonômero é etileno) então, compreender-se-á do exposto acima que as composições globais preferidas resultantes (isto é, a composição polimérica) que inclui um elastômero de propileno terá, portanto, um conteúdo de etileno (isto é, um conteúdo total de etileno). Por exemplo, num aspecto, o conteúdo total de etileno na composição resultante final pode ser maior que cerca de 2 por cento em peso da

composição resultante total, preferivelmente maior que cerca de 3 por cento em peso da composição resultante total, e mais preferivelmente maior que cerca de 4 por cento em peso da composição resultante total. Entretanto, neste aspecto da invenção, espera-se, geralmente, que a concentração total de etileno na composição resultante total será menor que cerca de 35 por cento em peso da composição total, preferivelmente menor que cerca de 25 por cento em peso da composição total, mais preferivelmente menor que cerca de 20 por cento em peso da composição total, e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 10 por cento em peso da composição resultante total.

Se o elastômero de propileno for um copolímero de propileno e uma α-olefina de C_4-C_{12} (por exemplo, buteno, hexeno, ou octeno), então, compreender-se-á do exposto acima que as composições totais preferidas resultantes (isto é, a composição polimérica) que inclui um elastômero de propileno terá, portanto, uma α-olefina de C_4-C_{12} total. Por exemplo, num aspecto, o conteúdo total de α-olefina de C_4-C_{12} na composição resultante final pode ser maior que cerca de 2 por cento em peso da composição resultante total, preferivelmente maior que cerca de 3 por cento em peso da composição resultante total, e mais preferivelmente maior que cerca de 4 por cento em peso da composição resultante total. Entretanto, neste aspecto da invenção, espera-se, geralmente, que a concentração total de α-olefina de C_4-C_{12} na composição resultante total será menor que cerca de 35 por cento em peso da composição total, preferivelmente menor que cerca de 25 por cento em peso da composição total, mais preferivelmente menor que cerca de 20 por cento em peso da composição total, e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 10 por cento em peso da composição resultante total.

Sem limitação, elastômeros de propileno apropriados que podem ser empregados de acordo com os presentes ensinamentos incluem aqueles divulgados na publicação de

pedido de patente internacional n° WO 03/040201 A1 depositado em 6 de maio de 2002, pedido publicado de patente U.S. n° 2003/0204017 depositado em 5 de maio de 2002, e patente U.S. n° 6.525.157 emitida em 25 de fevereiro de 2003, todos aqui incorporados por referência.

Por exemplo, o elastômero de propileno pode ser um copolímero de α-olefina de baixa elasticidade/propileno de (isto é, um copolímero de LEEP) ensinado na patente U.S. n° 6.525.157, emitida em 25 de fevereiro de 2003, aqui incorporada por referência. Tal LEEP, tal como descrito na patente U.S. n° 6.525.157, emitida em 25 de fevereiro de 2003 da coluna 2, linha 15 até a coluna 3, linha 54 podem ser copolímeros (LEEP) que quando produzidos na presença de um catalisador metalocênico e um ativador, num único reator de estado estacionário, mostram um balanço surpreendente e inesperado de módulo de flexão, resistência à tração e elasticidade. Além disso, estas e outras propriedades dos copolímeros (LEEP) mostram diferenças surpreendentes em relação às misturas poliméricas convencionais, tais como misturas de copolímeros de etileno/propileno e polipropileno isotático.

Numa incorporação, copolímero (LEEP) inclui um limite inferior de 5% ou 6% ou 8% ou 10% em peso a um limite superior de 20% ou 25% em peso de unidades derivadas de etileno, e de um limite inferior de 75% ou 80% em peso a um limite superior de 95% ou 94% ou 92% ou 90% em peso de unidades derivadas de propileno, as porcentagens em peso baseadas no peso total das unidades derivadas de propileno e de etileno. O copolímero é, substancialmente livre de unidades derivadas de dienos.

Em várias incorporações, características dos copolímeros (LEEP) incluem algumas ou todas as seguintes características, onde se consideram faixas de qualquer limite inferior mencionado a qualquer limite superior mencionado: (I) um ponto de fusão variando de um limite

superior menor que 110°C, ou menor que 90°C, ou menor que 80°C, ou menor que 70°C a um limite inferior maior que 25°C, ou maior que 35°C, ou maior que 40°C, ou maior que 45°C; (II) uma relação de elasticidade para módulo de tração de 500% tal que elasticidade ≤ 0,935M + 12, ou elasticidade ≤ 0,935M + 6, ou elasticidade ≤ 0,935M, onde a elasticidade está em porcentagem e M é o módulo de tração de 500% em megaPascal (MPa); (III) uma relação de módulo de flexão para módulo de tração de 500% tal que módulo de flexão ≤ 4,2 $e^{0,27M}$ + 50, ou módulo de flexão ≤ 4,2 $e^{0,27M}$ + 30, ou módulo de flexão ≤ 4,2 $e^{0,27M}$ + 10, ou módulo de flexão ≤ 4,2 $e^{0,27M}$ + 2, onde o módulo de flexão está em MPa e M é o módulo de tração de 500% em MPa; (IV) um calor de fusão variando de um limite inferior maior que 1,0 Joule por grama (J/g) ou maior que 1,5 J/g, ou maior que 4,0 J/g, ou maior que 6,0 J/g, ou maior que 7,0 J/g, a um limite superior menor que 125 J/g, ou menor que 100 J/g, ou menor que 75 J/g, ou menor que 60 J/g, ou menor que 50 J/g, ou menor que 40 J/g, ou menor que 30 J/g; (V) uma taticidade de tríade determinada por ressonância magnética nuclear de carbono-13 (NMR de ^{13}C) maior que 75%, ou maior que 80%, ou maior que 85%, ou maior que 90%; (VI) um índice de taticidade m/r variando de um limite inferior de 4 ou 6 a um limite superior de 8 ou 10 ou 12; (VII) uma proporção de unidades de propileno inseridas inversamente baseada em inserção 2,1 de monômero de propileno em todas inserções de propileno, medida por NMR de ^{13}C, maior que 0,5% ou maior que 0,6%; (VIII) uma proporção de unidades de propileno inseridas inversamente baseada em inserção 1,3 de monômero de propileno em todas inserções de propileno, medida por NMR de ^{13}C, maior que 0,05%, ou maior que 0,06%, ou maior que 0,07%, ou maior que 0,08%, ou maior que 0,085%; (IX) uma taticidade intermolecular tal que pelo menos X% em peso do copolímero é solúvel em duas frações adjacentes de temperatura de um fracionamento térmico executado em hexano em incrementos de 8°C, onde X é 75, ou 80, ou 85,

ou 90, ou 95, ou 97, ou 99; (X) um produto de razão de reatividade r_1r_2 menor que 1,5, ou menor que 1,3, ou menor que 1,0, ou menor que 0,8; (XI) uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, variando de um limite inferior de 1,5 ou 1,8 a um limite superior de 40 ou 20, ou 10, ou 5, ou 3; (XII) um peso molecular de 15.000-5.000.000; (XIII) um tempo de relaxação por ressonância magnética nuclear de próton em estado sólido (NMR de ^1H) menor que 18 milissegundos (ms), ou menor que 16 ms, ou menor que 14 ms, ou menor que 12 ms, ou menor que 10 ms; (XIV) uma elasticidade tal como aqui definida menor que 30%, ou menor que 20%, ou menor que 10%, ou menor que 8%, ou menor que 5%; e (XV) um módulo de tração de 500% maior que 0,5 MPa, ou maior que 0,8 MPa, ou maior que 1,0 MPa, ou maior que 2,0 MPa.

O copolímero de LEEP pode ser preparado na presença de um catalisador metalocênico ligado por ponte num único reator de estado estacionário.

Descrevem-se os métodos de teste para o copolímero de LEEP na patente U.S. nº 6.525.157.

O método de teste para a mensuração da temperatura de fusão e do calor de fusão do copolímero de LEEP está descrito na patente U.S. nº 6.525.157 da coluna 9, linha 12 até a coluna 19, linha 29. O ponto de fusão e o calor de fusão são medidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) como se segue. Removem-se cerca de 6 a 10 mg de uma folha do polímero prensada de aproximadamente 200°C a 230°C com uma matriz perfuradora. Esta é recozida em temperatura ambiente por 24 horas. Ao término deste período, coloca-se a amostra num calorímetro diferencial de varredura (sistema de análise térmica Perkin Elmer série 7) que é resfriada até cerca de -50°C a cerca de -70°C. A amostra é aquecida a 20°C/min para atingir uma temperatura final de cerca de 200°C a cerca de 220°C. A saída térmica é registrada como a área sob o pico de fusão da amostra, que é tipicamente um máximo de cerca de 30°C a cerca de 175°C e ocorre entre as temperaturas de

cerca de 0°C a cerca de 200°C, e é medida em Joules como uma medida do calor de fusão. O ponto de fusão é registrado como a temperatura de máxima absorção de calor dentro da faixa de fusão da amostra.

Os métodos de teste para a medida da elasticidade, o módulo elástico de 500% e o módulo de flexão do copolímero de LEEP estão descritos na patente U.S. nº 6.525.157 da coluna 17, linha 1 até a coluna 18, linha 60.

Incorporações do copolímero de LEEP são elásticas após deformação por tração. A elasticidade, representada pelo aumento parcial no comprimento da amostra, representado como porcentagem do comprimento da amostra, é medido de acordo com o procedimento geral de ASTM D 790. Durante alongamento por tração, a amostra de copolímero é esticada, e o polímero tenta recuperar suas dimensões originais quando se remove a força de estiramento. Esta recuperação não é completa, e o comprimento final da amostra relaxada é ligeiramente maior que aquele da amostra original. Representa-se a elasticidade pelo aumento parcial no comprimento da amostra, expresso como uma porcentagem do comprimento da amostra original não esticada.

O protocolo para medir a elasticidade da amostra consiste em pré-estirar a zona deformável do corpo de prova em forma de halteres, preparado de acordo com o procedimento acima descrito para a medição de elongação e resistência à tração, que é a porção estreita do corpo de prova, para 200% de seu comprimento original para pré-estirar a amostra. Isto é executado numa taxa de deformação de 25 cm (10 polegadas) por minuto. A amostra é relaxada na mesma taxa para formar um corpo de prova analítico que é o corpo de prova pré-estirado da amostra original. Esta amostra ligeiramente orientada ou pré-estirada é permitida relaxar por 48 horas em temperatura ambiente antes da determinação da elasticidade. A medida do comprimento da zona de deformação na amostra é denominada

d_1. Após as 24 horas, deforma-se novamente a amostra a 25 cm por minuto para uma extensão de 200% da zona de deformação da amostra e permite-se a relaxação da amostra na mesma taxa. A amostra é removida e após 10 minutos de relaxação mede-se a amostra que terá um novo comprimento d_2 da zona de deformação. Determina-se a elasticidade da amostra como uma porcentagem dada por $100*(d_2-d_1)/d_1$.

Incorporações do copolímero de LEEP podem ter elasticidade, medida pelo procedimento acima descrito, menor que 30%, ou menor que 20%, ou menor que 10%, ou menor que 8%, ou menor que 5%.

Estes valores da elasticidade por toda a faixa de composição do copolímero variam com a resistência à tração da amostra medida pelo módulo de tração de 500%. Assim, a elasticidade desta família de copolímeros é representada por dois critérios: (a) extensibilidade para elongação de 500% com um módulo mensurável (módulo de tração de 500%) e (b) elasticidade de uma extensão para elongação de 200% numa amostra ligeiramente orientada tal como descrito acima. Primeiro, o copolímero de incorporações do copolímero de LEEP deve ter uma resistência à tração mensurável em elongação de 500% (também conhecida como módulo de tração de 500%) maior que 0,5 MPa, ou maior que 0,75 MPa, ou maior que 1,0 MPa, ou maior que 2,0 MPa; e segundo, o copolímero deve ter a elasticidade descrita acima.

Alternativamente, a relação de elasticidade para módulo de tração de 500% pode ser descrita. Em incorporações do copolímero de LEEP, define-se a elasticidade como uma função de módulo de tração de 500% em MPa por: Elasticidade(%)$\leq$ 0,935M+12; ou Elasticidade(%)$\leq$ 0,935M+6; ou Elasticidade(%)$\leq$ 0,935M, onde M é o módulo de tração de 500% em MPa.

Módulo de flexão

A maciez dos copolímeros de incorporações do copolímero de LEEP pode ser medida por módulo de flexão. Mede-se o módulo de flexão de acordo com ASTM D790, usando um osso

de cachorro Tipo IV em velocidade de êmbolo de 1,3 mm/min (0,05 polegada/min). Os valores do módulo de flexão por toda uma faixa de composição do copolímero pode variar com a resistência à tração da amostra medida pelo módulo de tração de 500%. Assim, o módulo de flexão desta família de copolímeros é representada por dois critérios: (a) extensibilidade para elongação de 500% com um módulo mensurável (módulo de tração de 500%); e (b) módulo de flexão.

O módulo de flexão do copolímero de LEEP em MPa como uma função do módulo de tração de 500% em MPa, é definido por: Módulo de flexão$\leq 4{,}2e^{0{,}27M}+50$; ou Módulo de flexão$\leq 4{,}2e^{0{,}27M}+30$; ou Módulo de flexão$\leq 4{,}2e^{0{,}27M}+10$; ou Módulo de flexão$\leq 4{,}2e^{0{,}27M}+2$.

O método de teste para medir o índice de taticidade co copolímero de LEEP está descrito na patente U.S. nº 6.525.157 da coluna 6, linhas 22 a 36. O índice de taticidade, aqui expresso como "m/r", é determinado por ressonância magnética nuclear (NMR) de ^{13}C. Calcula-se o índice de taticidade m/r tal como definido em H. N. Cheng, Macromolecules, 17, 1950 (1984). A designação "m" ou "r" descreve a estequiometria de pares de grupos propileno contíguos, "m" referindo-se a meso e "r" a racêmico. Uma razão m/r igual a 1,0, descreve, geralmente, um polímero sindiotático, enquanto que uma razão m/r igual a 2,0, descreve, um material atático. Teoricamente, um material isotático pode uma razão se aproximando do infinito, e muitos polímeros atáticos subprodutos têm conteúdo isotático suficiente para resultar em razões maiores que 50. Os copolímeros de LEEP podem ter um índice de taticidade m/r variando de um limite inferior de 4 ou 6 a um limite superior de 8 ou 10 ou 12.

O método de teste para medir o peso molecular e o índice de polidispersão do copolímero de LEEP tal como descrito na patente U.S. nº 6.525.157 da coluna 5 minhas 1 a 57 inclui o seguinte:

A distribuição de peso molecular (MWD) é uma medida da faixa de pesos moleculares dentro de uma dada amostra de polímero. É bem conhecido que a amplitude da MWD pode ser caracterizada pelas razões de várias médias de pesos moleculares, tal como a razão do peso molecular médio ponderal para o peso molecular médio numérico, M_w/M_n, ou a razão do peso molecular médio-Z para o peso molecular médio ponderal, M_z/M_w.

M_z, M_w e M_n podem ser medidos usando cromatografia de permeação em gel (GPC), também conhecida como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Esta técnica utiliza um instrumento contendo colunas acondicionadas com contas porosas, um solvente de eluição, e um detector a fim de separar moléculas poliméricas de diferentes tamanhos. Numa mensuração típica, o instrumento de GPC usado é um cromatógrafo Waters equipado com colunas de gel ULTRASTYRO operadas a 145°C. O solvente de eluição usado é triclorobenzeno. As colunas são calibradas usando dezesseis padrões de poliestireno de pesos moleculares precisamente conhecidos. A correlação de volume de retenção de poliestireno obtida dos padrões, para o volume de retenção do polímero testado fornece o peso molecular do polímero.

Os pesos moleculares médios, M, podem ser calculados da expressão:

$$M = [\Sigma N_i M_i^{n+1}] / [\Sigma N_i M_i^{n}]$$

onde N_i é o número de moléculas tendo um peso molecular M_i. Quando n= 0, Me o peso molecular médio numérico M_n. Quando n= 1, M é o peso molecular médio ponderal M_w. Quando n= 2, M é o peso molecular médio-Z M_z. A função MWD desejada (por exemplo, M_w/M_n ou M_z/M_w) é a razão dos valores de M correspondentes. A medida de M e MWD é conhecida na técnica e está discutida mais detalhadamente, por exemplo, em Slade, P. E. Ed., Polymer Molecular Weights Parte II, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems, 3ª edição, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989)

155-160; patente U.S. n° 4.540.753; Verstrate et al., Macromolecules, volume 21, (1988) 3360; e referências citadas nestas.

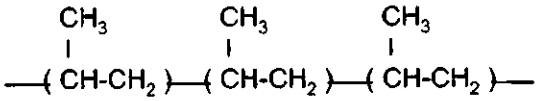
Em incorporações do copolímero de LEEP, inclui-se o copolímero de LEEP tendo um peso molecular médio ponderal (M_w) de 15.000-5.000.000, ou de 20.000 a 1.000.000 e uma distribuição de peso molecular M_w/M_n (algumas vezes referida como "índice de polidispersão" (PDI)) variando de um limite inferior de 1,5 ou 1,8 a um limite superior de 40 ou 20 ou 10 ou 5 ou 3.

O método de teste par medir a tríade do copolímero de LEEP tal como descrito na patente U.S. n° 6.525.157 da coluna 6, linha 7 até a coluna 7, linha 44 é:

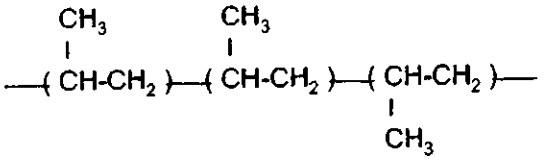
Um procedimento auxiliar para a descrição da taticidade das unidades de propileno do copolímero de LEEP é o uso de taticidade de tríade. A taticidade de tríade de um polímero é a taticidade relativa de uma seqüência de três unidades de propileno adjacentes, uma cadeia consistindo de ligações cabeça-cauda, expressa como uma combinação binária de seqüências m e r. Ela é usualmente expressa para copolímeros dos copolímeros de LEEP presentes como a razão do número de unidades da taticidade especificada para todas as tríades de propileno no copolímero.

A taticidade de tríade (fração MM) de um copolímero de propileno pode ser determinada a partir de um espectro de NMR de ^{13}C do copolímero de propileno e da seguinte fórmula: Fração mm= PPP(mm)/[PPP(mm)+PPP(mr)+PPP(rr)] onde PPP(mm), PPP(mr) e PPP(rr) indicam áreas de pico derivadas dos grupos metila das segunda unidades nas três cadeias de unidade de propileno seguintes consistindo de ligações cabeça-cauda:

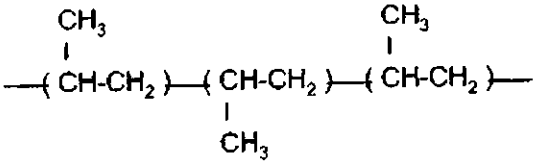
PPP(mm):



PPP(mr):



PPP(rr):



Mede-se o espectro de NMR de ^{13}C do copolímero de propileno tal como descrito na patente U.S. nº 5.504.172. O espectro relativo à região de carbono de metila (19-23 partes por milhão (ppm)) pode ser dividido numa primeira região (21,2-21,9 ppm), numa segunda região (20,3-21,0 ppm) e numa terceira região (19,5-20,3 ppm). Cada pico no espectro foi atribuído com referência a um artigo no jornal Polymer, volume 30 (1989), página 1350.

Na primeira região, o grupo metila da segunda unidade na cadeia de três unidades de propileno representado por ressonâncias PPP(mm).

Na segunda região, o grupo metila da segunda unidade na cadeia de três unidades de propileno representado por ressonâncias PPP(mr), e o grupo metila (grupo metila-PPE) de uma unidade de propileno cujas unidades adjacentes são uma unidade de propileno e ressonâncias de unidade de etileno (nas vizinhanças de 20,7 ppm).

Na terceira região, o grupo metila da segunda unidade na cadeia de três unidades de propileno representado por ressonâncias PPP(rr), e o grupo metila (grupo metila-EPE) de uma unidade de propileno cujas unidades adjacentes são uma unidade de propileno e ressonâncias de unidade de etileno (nas vizinhanças de 19,8 ppm).

Cálculo da taticidade de tríade e erros em inserção de propileno: O cálculo da taticidade de tríade é esboçado nas técnicas mostradas na patente U.S. nº 5.504.172. Pode-se obter subtração das áreas de pico da segunda região e da terceira região, as áreas de pico baseadas

nas cadeias de 3 unidades de propileno (PPP(mr) e PPP(rr)) consistindo de ligações cabeça-cauda. Assim, podem ser avaliadas as áreas de pico de PPP(mm), PPP(mr) e PPP(rr), e daí pode-se determinar a taticidade de tríade da cadeia de unidades de propileno consistindo de ligações cabeça-cauda.

Os copolímeros de LEEP têm uma taticidade de tríade de três unidades de propileno, medidas por NMR de ^{13}C, maior que 75%, ou maior que 80%, ou maior que 82%, ou maior que 85%, ou maior que 90%.

O método de teste para medir os estéreo-erros e regio-erros em inserção de propileno (por exemplo, a proporção de unidades de propileno inseridas inversamente baseada em inserções 1,3 e/ou inserções 2,1 do propileno) para o copolímero de LEEP está descrito na patente U.S. n° 6.525.157 da coluna 7, linha 45 até a coluna 9, linha 29.

A proporção de inserções 2,1 para todas as inserções de propileno no copolímero de LEEP pode ser calculada pela fórmula seguinte com referência ao artigo no jornal Polymer, volume 30 (1989), página 1350:

Proporção de unidade inserida inversamente baseada em inserção 2,1 %)=

$$\frac{0,25I_{\alpha\beta}(\text{estrutura(i)})+0,5I_{\alpha\beta}(\text{estrutura(ii)})}{I_{\alpha\alpha}+I_{\alpha\beta}(\text{estrutura(ii)})+0,5(I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\beta}(\text{estrutura(i)})+I_{\alpha\delta}} \times 100$$

A designação dos picos na fórmula acima foi feita de acordo com um método de Carman, et al. no Jornal Rubber Chemistry and Technology, volume 44 (1971), página 781 onde $I_{\alpha\delta}$ indica uma área de pico do pico de carbono secundário $\alpha\delta^+$. É difícil separar a área de pico de $I_{\alpha\beta}$(estrutura(i))de $I_{\alpha\beta}$(estrutura(ii)) devido À sobreposição dos picos. Portanto, os picos de carbono tendo áreas correspondentes podem ser substituídos.

A medida da inserção 1,3 requer a medida do pico $\beta\gamma$. Duas estruturas podem contribuir para o pico $\beta\gamma$: (1) uma inserção 1,3 de um pico de propileno; e (2) de uma inserção de um monômero de propileno seguido por dois monômeros de etileno. Descreve-se este pico como o pico

de inserção 1,3 e usamos o procedimento descrito na patente U.S. n° 5.504.172, que descreve este pico βγ e que representa uma seqüência de quatro unidades metileno. Determinou-se a proporção (%) da quantidade destes erros dividindo a área do pico βγ (ressonância nas imediações de 27,4 ppm) pela soma de todos os picos de grupos metila e 1/2 da área do pico βγ, e depois multiplicando o valor resultante por 100. Se polimerizarmos uma α-olefina de três ou mais átomos de carbono usando um catalisador de polimerização olefínica, um número de unidades monoméricas inseridas estarão presentes nas moléculas do polímero olefínico resultante. Em poliolefinas preparadas por polimerização de α-olefinas de três ou mais átomos de carbono na presença de um catalisador metalocênico quiral, ocorre inserção 2,1 ou inserção 1,3 além da usual inserção 1,2, tal que se formem unidades inseridas inversamente tal como inserção 2,1 ou inserção 1,3 na molécula de polímero olefínico (vide, Macromolecular Chemistry Rapid Communication, volume 8, página 305 (1987), por K. Soga, T. Shiono, S. Takemura e W. Kaminski).

A proporção de unidades de propileno inseridas inversamente de copolímeros de LEEP, baseada na inserção 2,1 de um monômero de propileno em todas as inserções de propileno, medida por NMR de ^{13}C, é maior que cerca de 0,5%, ou maior que cerca de 0,6%. A proporção de unidades de propileno inseridas inversamente de incorporações de nossos copolímeros de LEEP, baseada na inserção 1,3 de um monômero de propileno, medida por NMR de ^{13}C, é maior que cerca de 0,05%, ou maior que cerca de 0,06%, ou maior que cerca de 0,07%, ou maior que cerca de 0,08%, ou maior que cerca de 0,085%.

O método de teste para medir as razões de reatividade do copolímero de LEEP tal como descrito na patente U.S. n° 6.525.157 da coluna 11, linhas 10-60 usa uma distribuição de seqüência monomérica. Partindo de um polímero tendo uma composição média conhecida, pode-se determinar a

distribuição de seqüência monomérica usando análise espectroscópica. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (NMR de ^{13}C) pode ser usada para este propósito, e pode ser usada para estabelecer distribuição de díade e tríade via a integração de picos espectrais. Descreve-se mais completamente o produto de razão de reatividade em Textbook of Polymer Chemistry, F. W. Billmeyer, Jr., Interscience Publishers, Nova Iorque, página 221 e seguintes (1957).

O produto de razão de reatividade, r_1r_2, onde r_1 é a reatividade de etileno e r_2 é a reatividade de propileno, pode ser calculado da distribuição de díade medida (PP, EE, EP e PE nesta nomenclatura) pela aplicação das seguintes fórmulas:

$r_1r_2 = 4[EE]\{PP][EP]^2$

$r_1 = K_{11}/K_{12} = 2X[EE]/[EP]$

$r_2 = K_{22}/K_{21} = 2X[PP]/[EP]$

$P = [PP]+[EP]/2$

$E = [EE]+[EP]/2$

onde % molar de E= [(E)/(E+P)]*100; X= E/P em reator; K_{11} e K_{12} são constantes de inserção cinética para etileno; e K_{21} e K_{22} são constantes de inserção cinética para propileno.

Como é conhecido dos especialistas na técnica, o produto de razão de reatividade r_1r_2 igual a 0 pode definir um copolímero "alternado", e um produto de razão de reatividade r_1r_2 igual a 1 define um copolímero "estatisticamente aleatório". Em outras palavras, um copolímero tendo um produto de razão de reatividade r_1r_2 entre 0,6 e 1,5 é, geralmente, dito aleatório (em termos teóricos estritos, geralmente apenas um copolímero tendo um produto de razão de reatividade r_1r_2 maior que 1,5 contém seqüências de homopolímeros longas e é dito ser "em blocos"). Os copolímeros de LEEP terão um produto de razão de reatividade r_1r_2 menor que 1,5, ou menor que 1,3, ou menor que 1,0, ou menor que 0,8. A distribuição

substancialmente uniforme de comonômero dentro das cadeias poliméricas do copolímero de LEEP impede, geralmente, a possibilidade de quantidades significativas de seqüências ou unidades de propileno dentro da cadeia polimérica para os pesos moleculares (médios ponderais) aqui divulgados.

Descreve-se o método de teste para medir a taticidade intermolecular do copolímero de LEEP na patente U.S. n° 6.525.157 da coluna 9, linha 42 até a coluna 10, linha 15. Os copolímeros de LEEP podem ter uma diferença intermolecular estatisticamente insignificante de taticidade de propileno polimerizado entre cadeias diferentes (intermolecularmente). Determina-se esta por fracionamento térmico por dissolução controlada geralmente num único solvente, numa série de temperaturas elevadas lentamente. Um solvente típico é um hidrocarboneto saturado tal como hexano ou heptano. Estes procedimentos de dissolução controlada são comumente usados para separar polímeros semelhantes de cristalinidades diferentes devido às diferenças em seqüências de polipropileno isotático, tal como mostrados em Macromolecules, volume 26, página 2064 (1993). Para os copolímeros de LEEP onde a taticidade das unidades de propileno determina a extensão de cristalinidade, esperamos que este procedimento de fracionamento separará as moléculas de acordo com a taticidade do propileno incorporado.

No copolímero de LEEP, pelo menos 75% em peso, ou pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 85% em peso, ou pelo menos 90% em peso, ou pelo menos 95% em peso, ou pelo menos 97% em peso, ou pelo menos 99% em peso do copolímero é solúvel numa única fração de temperatura, ou em duas frações adjacentes de temperatura, com o balanço do copolímero em frações imediatamente precedentes ou sucessivas de temperatura. Estas porcentagens são frações, por exemplo em hexano, em °C e as frações subseqüentes são em incrementos de aproximadamente 8°C

acima de 23°C. Satisfazer tal requisito de fracionamento significa que um polímero tem diferenças intermoleculares estatisticamente insignificantes de taticidade do propileno polimerizado.

Os fracionamentos foram realizados onde se usaram pentano, hexano, heptano e até mesmo éter dietílico em ebulição para o fracionamento. Em tais frações de solvente em ebulição, os copolímeros de LEEP serão totalmente solúveis em cada um dos solventes, não oferecendo nenhuma informação analítica. Por esta razão, o fracionamento deve ser executado tal como acima descrito e aqui detalhado, para encontrar um ponto dentro destes fracionamentos tradicionais para descrever mais completamente o copolímero e as diferenças intermoleculares insignificantes surpreendentes e inesperadas de taticidade do copolímero de propileno polimerizado.

Descreve-se o método de teste para medir o tempo de relaxação magnético nuclear de próton em estado sólido do copolímero de LEEP na patente U.S. n° 6.525.157 da coluna 12, linha 10 até 60 e Tabela I.

O princípio de tempo de relaxação de NMR de próton em estado sólido (T_{1p} de NMR de ^1H) e sua relação com morfologia de polímero foram discutidos em Macromolecules 32 (1999), 1611. Os dados experimentais de relaxação T_{1p} do copolímero de LEEP, e homopolímero de polipropileno (PP) (amostra de controle) são mostrados na patente U.S. n° 6.525.157, Figura 1, cujo gráfico mostra o logaritmo natural da intensidade cristalina contra tempo; descreve-se abaixo o procedimento experimental para coletar estes dados. Para ajustar os dados com função exponencial única, executa-se regressão linear nos dados de ln(I) contra t, onde I é a intensidade do sinal cristalino. Depois, calcula-se a qualidade do ajuste, R^2. R^2 para uma perfeita correlação linear é 1,0. Os valores de R^2 para polipropileno (controle) e para um copolímero de LEEP exemplar são 0,9945 e 0,9967, respectivamente. Portanto,

a relaxação T_{1p} tanto para o homopolímero de polipropileno como para um copolímero de LEEP exemplar pode ser bem ajustada por uma única exponencial. Do ajuste, calcula-se o T_{1p} de polipropileno e de copolímero de LEEP como 25 milissegundos (ms) e 8,7 ms, respectivamente. A grande diferença em T_{1p} reflete sua diferença em morfologia.

As regiões hipotéticas como polipropileno teriam relaxação T_{1p} semelhante àquela do homopolímero de polipropileno. Como um resultado, devem existir tais regiões em incorporações dos copolímeros de LEEP, a relação T_{1p} conteria um componente que tivesse um tempo de relaxação T_{1p} característico de homopolímero de polipropileno (isto é, T_{1p}= 25 ms). Como se observa na Figura 1 da patente U.S. n° 6.525.157, a relaxação do copolímero de LEEP pode somente ser bem ajustada por uma única exponencial. Incorporação de um componente cujo T_{1p}= 25 ms, deterioraria o ajuste. Isto demonstra que os copolímeros não contêm unidades de propileno isotático contínuas longas. Em determinados copolímeros de LEEP, o tempo de relaxação T_{1p} pode ser menor que 18 ms, ou menor que 16 ms, ou menor que 14 ms, ou menor que 12 ms, ou menor que 10 ms.

Medida de T_{1p}: Executam-se os experimentos num espectrômetro de ressonância magnética nuclear (NMR) Bruker DSX-500, com uma freqüência de ^{1}H de 500,13 MHz e freqüência de ^{13}C de 125,75 MHz. A seqüência de pulso foi um pulso (^{1}H) de 90° seguido por bloqueio de giro e polarização cruzada ("CP"; tempo= 0,1 ms). Usa-se uma resistência ao campo de bloqueio de giro de γ_1= 2π*60 kHz. Após bloqueio de giro, transfere-se a magnetização para ^{13}C por CP e depois se detecta o sinal. O sinal de metina cristalino em 26,7 pp é anotado e normalizado e ser logaritmo natural (Ln) é plotado contra tempo de bloqueio de giro.

Pode-se medir a concentração de etileno do copolímero de LEEP de acordo com ASTM D 3900 tal como descrito na

patente U.S. n° 6.525157 da coluna 18, linha 61 até a coluna 19, linha 12 como porcentagem em peso de acordo com ASTM D 3900 como se segue. Uma película homogênea fina do copolímero componente, prensada numa temperatura maior ou igual a 150°C, é montada num espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer PE 1760. Registra-se um espectro completo da amostra de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}, e calcula-se a porcentagem em peso do copolímero componente de: % em peso de etileno= $82,585-111,98X+30,045X^2$, onde X é a razão da altura de pico em 1155 cm^{-1} para altura de pico ou em 722 cm^{-1} ou em 732 cm^{-1}, que sempre é maior.

Outro exemplo de um elastômero de propileno que pode ser usado é um copolímero de propileno/etileno contendo regio-erro (isto é, um copolímero de R-EPE) descrito na publicação de pedido de patente U.S. n° 2003/0204017 (publicada em 30 de outubro de 2003).

Como divulgado na publicação de pedido de patente U.S. n° 2003/0204017 (publicada em 30 de outubro de 2003) parágrafo [0006], os copolímeros de R-EPE podem caracterizar-se pelo fato de compreenderem pelo menos cerca de 60 por cento em peso (% em peso) de unidades derivadas de propileno, de cerca de 0,1 a 35% em peso de unidades derivadas de etileno, e de 0 a cerca de 35% em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros insaturados, com a condição que a porcentagem em peso combinado de unidades derivadas de etileno e do comonômero insaturado não ultrapasse cerca de 40%. Estes copolímeros também se caracterizam pelo fato de terem pelo manos uma das seguintes propriedades: (I) picos de NMR de ^{13}C correspondentes a um regio-erro em cerca de 14,6 e em cerca de 15,7 ppm, os picos de aproximadamente igual intensidade; (II) um valor B maior que cerca de 1,4 quando o conteúdo de comonômero, isto é, das unidades derivadas de etileno e/ou dos comonÔmeros insaturados do copolímero for de pelo menos cerca de 3% em peso; (III) um índice de assimetria, S_{ix}, maior que cerca de -1,20; (IV) uma curva de DSC com uma T_{me} que permanece

essencialmente a mesma e uma $T_{máx}$ que diminui quando a quantidade de comonômero, isto é, das unidades derivadas de etileno e/ou dos comonômeros insaturados no copolímero aumenta; (V) um padrão de difração de raios-X exibindo mais cristais de forma gama que um copolímero comparável preparado com um catalisador Ziegler-Natta (Z-N). Tipicamente, os copolímeros desta incorporação caracterizam-se por pelo menos duas, preferivelmente por pelo menos três, mais preferivelmente pro pelo menos quatro, e ainda mais preferivelmente por todas as cinco destas propriedades.

Descreve-se a medida dos picos de NMR de ^{13}C correspondentes a um regio-erro em cerca de 14,6 e 15,7 ppm na publicação de pedido de patente U.S. nº 2003/0204017 (publicada em 30 de outubro de 2003) parágrafo [128]. Coletam-se os dados usando um espectrômetro de NMR Varian UNITY Plus 400 MHz, correspondentes a uma freqüência de ressonância de ^{13}C de 100,4 MHz. Selecionam-se os parâmetros de aquisição para garantir aquisição quantitativa de dados de ^{13}C na presença do agente de relaxação. Os dados são adquiridos usando desacoplamento de ^{1}H com entrada, 4000 transientes por arquivo de dados, um atraso de repetição de pulso de 7 s, uma largura espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de 32K pontos de dados, com cabeça de sondagem aquecida a 130°C. Prepara-se a amostra adicionando aproximadamente 3 mL de uma mistura 50/50 de tetracloro-etano-d2/orto-diclorobenzeno que é 0,025M em acetil acetonato de cromo (agente de relaxação) para 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. O espaço superior do tubo é purgado de oxigênio por deslocamento com nitrogênio puro. A amostra é dissolvida e homogeneizada aquecendo o tubo e seu conteúdo a 150°C com refluxo periódico iniciado por acendedor.

O índice de assimetria do copolímero de R-EPE relaciona-se com a forma da curva para o teste de fracionamento por eluição com elevação de temperatura e pode ser

determinado usando o método descrito na publicação de pedido de patente U.S. nº 2003/0204017 (publicado em 30 de outubro de 2003) parágrafos 112-116:

A determinação de distribuição de comprimento de seqüência cristalizável pode ser executada numa escala preparativa por fracionamento por eluição com elevação de temperatura (TREF). Pode-se usar a massa relativa de frações individuais como uma base para calcular uma distribuição mais contínua. L. Wild, et al., Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed., 20, 441 (1982), reduziram o tamanho de amostra e adicionaram um detector de massa para produzir uma representação contínua da distribuição como uma função da temperatura de eluição. Esta versão de fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF) em escala reduzida não trata do isolamento real das frações, mas de determinar mais acuradamente a distribuição ponderal das frações.

Embora, originalmente, aplicou-se TREF para copolímeros de etileno e α-olefinas superiores, ele também pode ser usado para a análise de copolímeros de propileno com etileno (ou com α-olefinas superiores). A análise de copolímeros de propileno requer temperaturas mais elevadas para a dissolução e cristalização de polipropileno isotático puro, mas a maioria dos produtos de copolimerização de interesse elui em temperaturas semelhantes às observadas para copolímeros de etileno. A tabela seguinte é um sumário de condições usadas para a análise de copolímeros de propileno. Exceto como notado as condições para TREF são consistentes com aquelas de Wild, et al., ibidem, e Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polymer Symp., 45, 25(1990).

Parâmetros usados para explicação de parâmetro de TREF. Tipo e tamanho de coluna: peso de aço inoxidável com volume intersticial de 1,5 cm^3; detector de massa: detector infravermelho de feixe único a 2920 cm^{-1}; temperatura de injeção: 150°C; dispositivo de controle de temperatura: forno °C; solvente: 1,2,4-triclorobenzeno;

concentração: 0,1 a 0,3% (peso/peso); taxa de resfriamento 1: (140°C a 120°C)@ -6,0°C/min; taxa de resfriamento 2: (120°C a 44,5°C)@ -0,1°C/min; taxa de resfriamento 3: (44,5°C a 20°C)@ -0,3°C/min; taxa de aquecimento: (20°C a 140°C)@ 1,8°C/min; taxa de aquisição de dados: 12/min.

Os dados obtidos de TREF são expressos como um gráfico normalizado de fração ponderal como uma função de temperatura de eluição. O mecanismo de separação é análogo àquele de copolímeros de etileno, através do qual o conteúdo molar do componente cristalizável (etileno) é o fator principal que determina a temperatura de eluição. No caso de copolímeros de propileno, ele é o conteúdo molar de unidades de propileno isotático que determina principalmente a temperatura de eluição. A publicação de pedido de patente U.S. n° 2003/0204017 (publicado em 30 de outubro de 2003) Figura 5 é uma representação do tipo típico de distribuição que se esperaria para um copolímero de propileno/etileno preparado com um polímero metalocênico e um exemplo do copolímero de R-EPE.

A forma da curva de metaloceno na Figura 5 é típica para um copolímero homogêneo. A forma origina-se da incorporação aleatória inerente de comonômero. Uma característica proeminente da forma da curva é a cauda em temperatura de eluição menor comparada com a exatidão ou inclinação da curva em temperaturas de eluição mais elevadas. Uma estatística que reflete este tipo de viés é a assimetria. A Equação 1 representa matematicamente o índice de assimetria, S_{ix}, como uma medida desta assimetria.

$$S_{ix} = \frac{[\sum w_i * (T_i - T_{max})^3]^{1/3}}{[\sum w_i * (T_i - T_{max})^2]^{1/2}}$$

(Equação 1)

Define-se o valor, $T_{máx}$, como a temperatura da fração ponderal máxima eluindo entre 50 e 90°C na curva de TREF. T_i e w_i são, respectivamente, a temperatura de eluição e

a fração ponderal da i-ésima fração arbitrária na distribuição de TREF. As distribuições foram normalizadas (a soma dos w_i é igual a 100%) com respeito à área total da curva eluindo acima de 30°C. Assim, o índice reflete somente a forma do polímero cristalizado e qualquer polímero não cristalizado (polímero ainda em solução numa temperatura menor ou igual a 30°C) foi omitido do cálculo mostrado na Equação 1.

Descreve-se a medida de T_{me} e $T_{máx}$ do copolímero de R-EPE nos parágrafos [0098] a [0100] da publicação de pedido de patente U.S. n° 2003/0204017 (publicado em 30 de outubro de 2003).

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica comum que pode ser usada para examinar a fusão e a cristalização de polímeros semicristalinos. Os princípios gerais de mensurações por DSC e aplicações de DSC para estudar polímeros semicristalinos estão descritos em textos-padrão (por exemplo, E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981). Determinados copolímeros de R-EPE se caracterizam por uma curva de DSC com uma T_{me} que permanece essencialmente a mesma e uma $T_{máx}$ que diminui quando a quantidade de comonômero insaturado no copolímero aumenta. T_{me} significa a temperatura na qual termina a fusão. $T_{máx}$ significa a temperatura máxima de fusão.

Determina-se a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando um DSC modelo Q1000 de TA Instruments, Inc. A calibração do DSC é feita como se segue. Primeiro, obtém-se uma linha de base operando o DSC de -90°C a 290°C sem qualquer amostra na panela de alumínio de DSC. Depois, analisam-se 7 mg de uma amostra de índio nova aquecendo a amostra a 180°C, resfriando a amostra até 140°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min seguido por manter a amostra isotermicamente em 140°C por 1 minuto, seguido por aquecimento da amostra de 140°C para 180°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o início de fusão da amostra de índio são

determinados e checados para estarem dentro dos limites de 0,5°C de 156,6°C para o início de fusão e dentro dos limites de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de fusão. Depois se analisa água desionizada resfriando uma pequena gota de amostra nova na panela de DSC de 25°C até -30°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min. A amostra é mantida isotermicamente em -30°C por 2 minutos de aquecida até 30°C num taxa de aquecimento de 10°C/min. O início de fusão é determinado e checado para estar dentro dos limites de 0,5°C de 0°C.

As amostras de polipropileno são prensadas formando uma película fina numa temperatura de 190°C. Pesam-se cerca de 5 a 8 mg de amostra e se colocam na panela de DSC. A tampa é cravada na panela para garantir uma atmosfera fechada. A panela de amostra é colocada na célula de DSC e aquecida numa taxa elevada de 100°C/min até uma temperatura de cerca de 30°C acima da temperatura de fusão. A amostra é mantida nesta temperatura por cerca de 3 minutos. Depois, a amostra é resfriada numa taxa de 10°C/min até -40°C, e mantida isotermicamente naquela temperatura por 3 minutos. Depois disso a amostra é aquecida numa taxa de 10°C/min até fusão completa. As curvas de entalpias resultantes são analisadas para temperatura máxima de fusão, temperatura de início e máxima de cristalização, calor de fusão e calor de cristalização, T_{me}, e qualquer outra análise por DSC de interesse.

Descreve-se a mensuração de T_{me} e $T_{máx}$ do copolímero de R-EPE nos parágrafos [0102] a [0105] da publicação de pedido de patente U.S. n° 2003/0204017 (publicado em 30 de outubro de 2003).

"Valor B elevado" e termos semelhantes significam que as unidades de etileno de um copolímero de propileno e etileno, ou de um copolímero de propileno, etileno e pelo menos um comonômero insaturado, estão distribuídas através da cadeia polimérica de uma maneira não-aleatória. Os valores B variam de 0 a 2, com 1 indicando

uma distribuição perfeitamente aleatória de unidades de comonômero. Quanto menor o valor B mais blocosa ou agrupada a distribuição de comonômero no copolímero. Os valores B elevados dos copolímeros de R-EPE são tipicamente de pelo menos cerca de 1,3, preferivelmente de pelo menos cerca de 1,4, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 1,5, e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 1,7. Calcula-se o valor B como se segue.

Para um copolímero de propileno/etileno define-se B como:

$$B = f(EP+PE)/2F_EF_P$$

onde f(EP+PE) é igual à soma das frações de díades de EP e PE; e F_E e F_P são, respectivamente, as frações molares de etileno e de propileno no copolímero. Os valores B podem ser calculados de maneira análoga para outros copolímeros por indicação das respectivas díades de copolímeros. Por exemplo, o cálculo do valor B para um copolímero de propileno/1-octeno usa a seguinte equação:

$$B = f(EO+PO)/2F_OF_P$$

Para polímeros de propileno preparados com catalisador metalocênico, tipicamente, os valores B estão entre 1,1 e 1,3. Para polímeros de propileno preparados com catalisador de geometria constrita, tipicamente, os valores B estão entre 0,9 e 1,0. Por outro lado, os valores B para os copolímeros de R-EPE, preparados tipicamente, com um catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico ativado, estão acima de cerca de 1,4, tipicamente, entre cerca de 1,5 e cerca de 1,85. Por sua vez, isto significa que para qualquer copolímero de R-EPE, não é somente o comprimento de bloco de propileno relativamente curto para uma dada porcentagem de etileno mas muito pequeno, se houver, seqüências longas de 3 ou mais inserções de etileno seqüenciais estão presentes no copolímero, salvo se o conteúdo de etileno do polímero for muito elevado.

Num aspecto da invenção, o segundo componente termoplástico pode incluir preferivelmente um copolímero compreendendo propileno de pelo menos uma α-olefina.

Quando aqui usado, salvo se declarado especificamente ao contrário, um copolímero pode incluir duas, três ou mais unidades monoméricas diferentes (isto é, um copolímero inclui terpolímeros, e polímeros contendo quatro ou mais monômeros diferentes). Por exemplo, um copolímero preferido pe um elastômero contendo propileno que inclui pelo menos cerca de 50 por cento em peso do copolímero de unidades derivadas de monômero de propileno e pelo menos cerca de 5 por cento em peso do copolímero de unidades derivadas de um ou mais comonômeros diferentes de propileno, por exemplo, etileno (isto é, o elastômero contendo propileno pode ser um elastômero de etileno que contém pelo menos cerca de 50% em peso de propileno). O elastômero contendo propileno pode ter uma concentração de etileno menor que cerca de 40% em peso, baseada no peso total do elastômero contendo propileno. Preferivelmente, o elastômero contendo propileno inclui um conteúdo de etileno de pelo menos cerca de 5% em peso, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 7% em peso, e ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 9% em peso, baseado no peso total do elastômero contendo propileno. O elastômero contendo propileno também pode ter uma concentração de etileno menor que cerca de 40% em peso, preferivelmente menor que cerca de 30% em peso, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 20% em peso, e muito preferivelmente menor que cerca de 15% em peso, baseada no peso total do elastômero contendo propileno. Por exemplo, a concentração de etileno pode variar de cerca de 5 a cerca de 40% em peso, mais preferivelmente de cerca de 7 a cerca de 30% em peso, mais preferivelmente de cerca de 7 a cerca de 20% em peso, e muito mais preferivelmente de cerca de 9 a cerca de 15% em peso, baseada no peso total do elastômero contendo propileno.

O segundo componente polimérico (por exemplo, o elastômero de etileno, ou mesmo o elastômero contendo propileno) pode conter um polímero tendo uma temperatura

máxima de fusão (medida, por exemplo, por calorimetria diferencial de varredura numa taxa de cerca de 10°C/min numa amostra de 3 mg do polímero que, primeiramente, é resfriado de 230°C a cerca de 0°C numa taxa de -10°C/min) menor que cerca de 105°C, preferivelmente menor que cerca de 100°C, mais preferivelmente menor que cerca de 90°C, e muito preferivelmente menor que cerca de 82°C (por exemplo, a temperatura máxima de fusão pode ser menor que cerca de 65°C).

O elastômero de propileno selecionado para o segundo componente polimérico pode exibir uma dureza Shore A medida de acordo com ASTM D 2240-05 de pelo menos cerca de 45, preferivelmente de pelo menos cerca de 55, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 60, e ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 65. A dureza Shore A também pode ser menor que cerca de 95, preferivelmente menor que cerca de 90, mais preferivelmente menor que cerca de 85, e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 80. Por exemplo, a dureza (medida em unidades de Shore A) do elastômero de polipropileno pode variar de cerca de 65 a cerca de 95, mais preferivelmente de cerca de 65 a cerca de 85, e ainda mais preferivelmente de cerca de 65 a cerca de 80.

Exemplos de elastômeros de propileno apropriados que podem ser usados no segundo componente polimérico incluem termoplásticos moles contendo mais que cerca de 50% em peso (por exemplo, mais que cerca de 60% em peso) de monômero de propileno e mais que cerca de 5% em peso de monômero de etileno e podem caracterizar-se por uma temperatura máxima de fusão de cerca de 35°C a cerca de 130°C (por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 110°C) medida por calorimetria diferencial de varredura, Tais elastômeros são obteníveis comercialmente de The Dow Chemical Company com a denominação comercial de VERSIFY® (por exemplo, incluindo 2400, 3000, 3200, 3300, 3401, e 4301) e de ExxonMobil Chemical Company com a designação comercial VISTAMAXX®.

Copolímero olefínico em blocos/Interpolímero de LAO/α-olefina

Polímero olefínico em blocos/Interpolímero de etileno/α-olefina

Num aspecto da invenção, o segundo componente polimérico pode incluir um polímero em multiblocos tendo uma pluralidade de blocos, incluindo um bloco duro tendo uma cristalinidade relativamente elevada e um bloco mole tendo uma cristalinidade menor que a do bloco duro. O polímero em multiblocos (por exemplo, um polímero olefínico em multiblocos) pode ser um homopolímero incluindo essencialmente um (por exemplo, um) monômero α-olefínico ou copolímero incluindo dois monômeros α-olefínicos, um terpolímero incluindo três ou mais monômeros (que contêm, tipicamente, pelo menos dois monômeros que são α-olefinas e podem conter até mesmo três α-olefinas) ou pode conter quatro ou mais monômeros α-olefínicos. Um homopolímero em multiblocos pode conter blocos duros e moles tendo o mesmo monômero, sendo que as diferenças nos blocos estão na regularidade dos monômeros (por exemplo, o bloco duro pode ter monômeros que são orientados mais regularmente que os do bloco mole, de modo que o bloco duro tem uma cristalinidade maior). Um copolímero olefínico em blocos pode conter blocos tendo diferentes concentrações de monômeros. Por exemplo, um copolímero olefínico em blocos pode ter um ou mais blocos duros contendo uma elevada concentração (por exemplo, maior que cerca de 80% em peso, preferivelmente maior que cerca de 90% em peso, mais preferivelmente maior que cerca de 95% em peso, e muito preferivelmente maior que cerca de 99% em peso, ou até mesmo 100% em peso do copolímero olefínico em blocos) de um primeiro monômero α-olefínico e uma baixa concentração de um segundo monômero α-olefínico e um ou mais blocos moles contendo uma concentração da primeira α-olefina que é menor que no um ou mais blocos duros. Preferivelmente, a α-olefina é uma α-olefina inferior (LAO) que é etileno ou propileno,

tal que o copolímero olefínico em blocos seja um interpolímero de LAO/α-olefina. Sem limitação, o copolímero olefínico em blocos pode ser um interpolímero de etileno/α-olefina ou um interpolímero de propileno/α-olefina. Exemplos de interpolímero de LAO/α-olefina que pode ser usando no segundo componente polimérico estão descritos nas publicações de patente internacional PCT n°s WO2006/102155A2 (depositado em 15 de março de 2006), WO2006/101966A1 (depositado em 15 de março de 2006), e WO2006/101932A2 (depositado em 15 de março de 2006), todas as quais aqui expressa e inteiramente incorporadas por referência.

Interpolímeros de etileno/α-olefina

Os interpolímeros de etileno/α-olefina apropriados para uso no segundo componente polimérico incluem etileno e um ou mais comonômeros α-olefínicos copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), preferivelmente um copolímero em multiblocos.

Sem limitação, interpolímeros de etileno/α-olefina apropriados para uso na composição polimérica da invenção podem ser caracterizados por um ponto de fusão, T_m, que é maior que o ponto de fusão de um copolímero aleatório tendo a mesma densidade, d. Por exemplo, os interpolímeros de etileno/α-olefina podem ter pelo menos um ponto de fusão, T_m, em °C e densidade, d, em g/cm^3, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação: $T_m \geq 1000(d)-800$, e preferivelmente $T_m \geq -2002,9+4538,5(d)-2422,2(d)^2$, e mais preferivelmente $T_m \geq -6288,1+13141(d)-6720,3(d)^2$, e muito preferivelmente $T_m \geq 858,91+1825,3(d)-1112,8(d)^2$.

Preferivelmente, os interpolímeros de etileno/α-olefina apropriados para uso na composição polimérica da invenção podem ter uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m em °C e densidade, d, em

g/cm^3, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação: $T_m \geq 1000(d)-800$, e preferivelmente $T_m \geq -2002,9+4538,5(d)-2422,2(d)^2$, e mais preferivelmente $T_m \geq -6288,1+13141(d)-6720,3(d)^2$, e muito preferivelmente $T_m \geq 858,91+1825,3(d)-1112,8(d)^2$.

Cristalinidade

Compilado desta discussão, uma porção do primeiro componente polimérico, do segundo componente polimérico, ou de ambos, inclui uma porção do material que é cristalina. Preferivelmente, uma porção do primeiro componente polimérico tem uma cristalinidade relativamente elevada, uma porção do segundo componente polimérico tem uma cristalinidade relativamente baixa, ou ambos. Por exemplo, a cristalinidade do primeiro componente polimérico pode ser maior que cerca de 12%, preferivelmente maior que cerca de 15%, mais preferivelmente maior que cerca de 20%, e muito preferivelmente maior que cerca de 24% (por exemplo, maior que cerca de 35% em peso). A cristalinidade do segundo componente polimérico pode ser menor que cerca de 30% em peso, preferivelmente menor que cerca de 14% em peso, mais preferivelmente menor que cerca de 11% em peso, e muito preferivelmente menor que cerca de 9% em peso (por exemplo, menor que cerca de 7% em peso).

Aqui, pode-se medir a porcentagem de cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura, de acordo com ASTM D 3418.03 ou ISO 11357-3. Como exemplo, uma amostra de 1 miligrama de polímero é vedada numa panela de alumínio de DSC. A amostra é colocada numa célula de DSC com uma purga de nitrogênio de 25 cm^3/min e resfriada a −100°C. Estabelece-se uma história térmica padrão para amostra aquecendo a 10°C/min até 225°C. Depois, a amostra é resfriada (a 10°C/min) até −100°C e re-aquecida a 10°C/min até 225°C. Anota-se o calor de fusão observado ($\Delta H_{observado}$) para a segunda varredura. Relaciona-se o calor de fusão observado com o grau de cristalinidade em porcentagem em peso, baseada no peso da amostra pela

seguinte equação:

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{\Delta H_{observado}}{\Delta H_{conhecido}} \times 100$$

onde o valor para $\Delta H_{conhecido}$ é um valor de referência estabelecido informado na literatura para o polímero. Por exemplo, o calor de fusão para polipropileno isotático relatado em B. Wunderlich, Macromolecular Physics, volume 3, Crystal Melting, Academic Press, Nova Iorque, 1980, página 48, $\Delta H_{conhecido}$= 165 Joule/grama (J/g) de polímero de polipropileno; e o calor de fusão para polietileno relatado em F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, 2ª edição, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1982, página 54, é $\Delta H_{conhecido}$= 287 J/g de polímero de polietileno. O valor de $\Delta H_{conhecido}$= 165 J/g pode ser usado para polímeros contendo mais que cerca de 50% molar de monômero de propileno e o valor de $\Delta H_{conhecido}$= 287 J/g pode ser usado para polímeros contendo mais que cerca de 50% molar de monômero de etileno.

Material de reforço

A composição da presente invenção inclui ainda um material de reforço e particularmente um material de reforço, tal como um ou mais materiais fibrosos de vidro (por exemplo, fibras de vidro curtas, fibras de vidro longas, ou ambas), ou outras fibras (por exemplo, de aço, de carbono, similares, ou diferentes), plaquetas (por exemplo, de talco, de volastonita, similares, ou diferentes), ou combinações dos mesmos. Preferivelmente, as fibras estarão de modo substancial uniformemente distribuías por toda a composição final. Entretanto, pode ser possível localizar fibras seletivamente em um ou mais locais pré-determinados dentro das composições.

O material de reforço fibroso, as fibras de vidro, ou ambos, podem estar presentes numa concentração de pelo menos cerca de 5% em peso, preferivelmente de pelo menos cerca de 10% em peso, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 15% em peso, e muito preferivelmente de pelo

menos cerca de 20% em peso, baseada no peso total da composição polimérica. O material de reforço fibroso, as fibras de vidro, ou ambos, podem estar presentes numa concentração menor cerca de 70% em peso, preferivelmente menor cerca de 50% em peso, mais preferivelmente menor cerca de 45% em peso, e muito preferivelmente menor cerca de 40% em peso (por exemplo, menor que cerca de 35% em peso), baseada no peso total da composição polimérica.

Compreender-se-á que na composição final resultante (por exemplo, nas composições resultantes ou nos artigos após uma etapa de moldagem tal como moldagem por injeção), os comprimentos de fibra podem ser reduzidos em relação ao comprimento de fibra inicial. Os comprimentos médios de fibras na composição podem ser maiores que cerca de 0,5 mm, preferivelmente maiores que cerca de 1 mm, e mais preferivelmente maiores que cerca de 2 mm. Por exemplo, o comprimento médio de fibra pode variar de cerca de 0,5 a cerca de 5 mm, ou de cerca de 1 mm a cerca de 3 mm. Na composição final, as fibras de vidro também podem ter um comprimento de fibra mais curto, por exemplo, as fibras de vidro podem ter um comprimento médio de cerca de 1 mm a cerca de 2 mm, ou até mesmo menor. Preferivelmente, pelo menos 50 por cento em peso das fibras serão mais longas que 1 mm, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 65 (ou mesmo cerca de 75) por cento em peso das fibras serão mais longas que cerca de 1 mm. Os diâmetros de fibras variarão, tipicamente, de cerca de 3 a cerca de 100 mícrons, e mais especificamente de cerca de 5 a cerca de 25 mícrons (por exemplo, cerca de 17 mícrons). Sem limitação, o vidro pode ser um ou mais de vidro-E, vidro-S, vidro-T, vidro-AR, vidro-C, vidro-R, ou diferente.

Considera-se também que a composição polimérica pode incluir, opcionalmente, um ou mais aditivos tais como um tensoativo, um flexibilizador, um agente de acoplamento, um retardador de chama, um aditivo resistente à ignição, um estabilizante, um colorante, um antioxidante, um agente desmoldante, um agente antiestático, um auxiliar

de deslizamento (isto é, auxiliar de resistência ao deslizamento), um melhorador de fluxo, um agente nucleante, um agente clarificador, ou qualquer combinação dos mesmos. Por exemplo, pode-se adicionar um ou mais pigmentos ou corantes na composição polimérica tal que partes ou componentes são "moldados em cores". Como exemplo, podem ser adicionados corantes no material de reforço fibroso. Um aditivo preferido é um colorante, que quando incluído, está presente numa porcentagem em peso relativamente pequena da composição resultante total (por exemplo, menos que cerca de 5 por cento em peso ou ainda menos que cerca de um por cento em peso). Por exemplo, usa-se o colorante para se atingir uma aparência de preto, uma aparência de flanela cinza, ou diferente. Exemplos preferidos de aditivos são aditivos de resistência à ignição, tais como, mas não limitados a hidrocarbonetos halogenados, oligômeros de carbonatos halogenados, diglicidil éteres halogenados, compostos orgânicos de fósforo, olefinas fluoradas, óxido de antimônio e sais metálicos de enxofre aromático, ou uma mistura dos mesmos podem ser usados. Adicionalmente, podem ser usados compostos que estabilizam composições termoplásticas contra degradação causada por, mas não limitado a calor, luz, e oxigênio, ou uma mistura dos mesmos. Um aditivo preferido é antioxidante que, quando incluído, está presente tipicamente numa porcentagem em peso relativamente pequena da composição polimérica total (por exemplo, menos que cerca de 1 ou 2 por cento). Um exemplo de um antioxidante preferido obtenível comercialmente é o antioxidante IRGANOX B225 obtenível comercialmente de Ciba Specialty Chemical Corporation. O antioxidante IRGANOX B225 é uma mistura de uma parte do antioxidante IRGANOX 1010 (tetraquis(metileno(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi-hidrocinamato))metano) e uma parte de IRGAFOS 168 (fosfito de tris(2,4-terciobutil fenila)). Outro aditivo preferido é um agente desmoldante (por exemplo, uma cera, um alívio de molde, auxiliar de

deslizamento, similares, ou diferentes). Um agente desmoldante preferido é um composto contendo grupo nitrogênio ou amônia tal como uma amina ou uma amida. Um composto preferido contendo amida é etileno bis-estearamida (EBS). Outra categoria preferida de agentes desmoldantes é a dos "estearatos" tal como mono-estearato de glicerol obtenível comercialmente de Danisco ou Ciba Specialty Chemicals sob a denominação comercial ATMER. Um composto contendo nitrogênio preferido, que é uma cera, é uma erucamida vendida com a denominação comercial KENAMIDE ULTRA E, obtenível comercialmente de Chemtura Corporation, Middlebury, Connecticut.

Um aditivo preferido é um agente de acoplamento, por exemplo, um agente de acoplamento de polipropileno enxertado tal como agente de acoplamento de polipropileno enxertado com anidrido maleico (por exemplo, POLYBOND 3200 de Chemtura ou OREVAC CA-100 de Arkema). Opcionalmente, a composição polimérica da presente invenção pode incluir um agente de acoplamento ou estar livre de um agente de acoplamento. Quando incluído, o agente de acoplamento estará presente na composição total resultante numa quantidade menor que cerca de 5 por cento em peso, e mais preferivelmente menor que cerca de 2 por cento em peso. Por exemplo, ele pode estar presente, numa quantidade menor que 0,01 por cento em peso ou até mesmo de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso da composição total.

Tal como aqui discutido, a composição polimérica da presente invenção inclui um primeiro componente polimérico, um segundo componente polimérico, e um material fibroso de reforço. Compreender-se-á que uma razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico não ultrapassa 10:42, e mais especificamente não ultrapassa 10:27.

Aqui, as composições poliméricas resultantes podem ser preparadas de acordo com qualquer técnica apropriada para atingir as propriedades desejadas num composto misturado.

Podem ser compostas combinações de dois ou mais ingredientes (por exemplo, primeiro componente polimérico e material de reforço) antes de carregar os materiais no equipamento de processamento (por exemplo, antes da introdução num aparelho de moldagem por injeção). Alternativamente, ou além disso, é possível combinar dois ou mais dos ingredientes entre si enquanto dentro do equipamento de processamento. Por exemplo, os componentes poliméricos da composição resultante não se misturam sob fusão até estarem no equipamento de processamento (por exemplo, dentro de um conjunto de rosca e barril, um bocal de misturação, máquina de injeção, similares ou diferentes). Pode-se executar a preparação das composições desta invenção usando qualquer meio de misturação apropriado, incluindo misturar a seco dois ou mais dos componentes individuais, misturar sob fusão, ou ambos quer diretamente num aparelho usado para fabricar o artigo acabado (por exemplo, uma peça automotiva), quer num aparelho separado (por exemplo, pré-misturação num misturador Banbury). Misturas secas das composições também podem ser diretamente moldadas por injeção sem a etapa de pré-misturação sob fusão. Numa incorporação preferida, a formação da composição polimérica inclui misturar pelo menos dois componentes (por exemplo, o segundo componente polimérico e o concentrado de reforço) ou misturar pelo menos três componentes (por exemplo, o primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico, e o material de reforço) na máquina de moldagem, (por exemplo, misturação na prensa). Opcionalmente, ou além disso, dois ou mais ingredientes podem ser pré-compostos numa unidade de composição antes de misturá-los na máquina de moldagem.

Como acima discutido, os ingredientes na composição polimérica também podem ser compostos ou misturados sob fusão num misturador tal como um misturador Banbury, ou numa extrusora tal como um amassador, uma extrusora de composição de uma só rosca, uma extrusora de duas roscas,

um laminador de dois cilindros aquecidos, e similares. Num aspecto da invenção, após compor os ingredientes, o material polimérico misturado pode ser pelotizado para formar grânulos ou pelotas que sejam capazes de ser alimentados numa máquina de moldagem. Uma quantidade das pelotas ou grânulos (por exemplo, maior que 5 kg, preferivelmente maior que 20 kg, ou até mesmo maior que 250 kg) pode ser colocada num recipiente, e armazenada ou transportada antes de moldar um artigo.

Quando amolecidas ou fundidas pela aplicação de calor, as composições poliméricas desta invenção podem ser fabricadas em artigos usando técnicas convencionais tais como moldagem por compressão, moldagem por injeção, moldagem por injeção assistida por gás, calandragem, formação a vácuo, termoformação, extrusão, moldagem por sopro, sozinhas ou em combinação. As composições poliméricas também podem ser formadas, fiadas, ou estiradas em películas, fibras, laminado de multicamadas ou folhas extrudadas, ou podem ser compostas com uma ou mais substâncias orgânicas ou inorgânicas, em qualquer máquina apropriada para tal propósito. Numa incorporação particularmente preferida, as composições poliméricas da presente invenção são preferivelmente moldadas por injeção para formar um artigo moldado resultante, com ou sem um inserto de acompanhamento (por exemplo, como parte de um processo de moldagem por inserto), ou como parte de um artigo sobremoldado.

Numa incorporação preferida, considera-se que o primeiro componente polimérico e o segundo componente polimérico (por exemplo, o elastômero) não são pré-compostos entre si num estado fundido antes de alimentá-los num aparelho para preparar um artigo moldado. Na verdade eles são misturados uns aos outros, e primeiramente submetidos a misturação sob fusão, somente após serem introduzidos no aparelho (por exemplo, durante misturação num conjunto de rosca e barril de uma máquina de moldagem por injeção).

É possível que o material de reforço possa ser adicionado

num estado individual solto, ou até mesmo como feixes de materiais (por exemplo, fibras). Preferivelmente, o material de reforço se incorpora na mistura como parte de uma forma coesiva de concentrado que inclui o material de reforço disperso numa matriz do mesmo material polimérico ou que seja compatível com os outros componentes poliméricos (por exemplo, primeiro componente polimérico) da composição total resultante. Como exemplo, considera-se que um concentrado de reforço fibroso (por exemplo, fibras de vidro) pode ser utilizado, sendo que a fase fibrosa está distribuída numa fase de matriz polimérica, tal como uma fase de matriz que inclui um ou mais dos materiais poliméricos aqui discutidos, tal como um homopolímero de polipropileno. A fase fibrosa está presente numa quantidade de pelo menos 20 por cento em peso, e mais preferivelmente maior que 50 por cento em peso (por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso, tal como cerca de 60 por cento em peso) do concentrado. Discute-se um exemplo de tal concentrado de material de reforço fibroso no pedido de patente U.S. serial nº 60/890.002, depositado em 16 de agosto de 2007, que aqui se incorpora por referência para todos os propósitos.

Numa incorporação exemplar, considera-se que a composição polimérica pode incluir o primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico tendo um conteúdo de etileno, e o concentrado de reforço tendo o material de reforço e a matriz polimérica que inclui material polimérico adicional. Noutra incorporação exemplar, a composição polimérica pode incluir o segundo componente polimérico tendo um conteúdo de etileno, e o concentrado de reforço tendo uma matriz polimérica que inclui o primeiro componente polimérico.

Uma abordagem é empregar fibras que são pré-aquecidas ou modificadas diferentemente para melhorar uma ou mais de suas características. Por exemplo, um abordagem é revestir as fibras com um agente químico (por exemplo, um

agente de acoplamento, um modificador de propriedade de superfície, um estabilizador, ou outro agente apropriado). Como exemplo específico, as fibras podem ser tratadas com um agente de dimensionamento para melhorar fisicamente, quimicamente, ou ambos, a tenacidade da ligação interfacial subseqüente com uma matriz polimérica, para proteger a superfície das fibras de danos ou ambos. Tipicamente, o dimensionamento incluirá um agente formador de película apropriado, um agente de acoplamento (por exemplo, um silano tal como um alcoxissilano), e opcionalmente um lubrificante ou outro agente. Pode ser possível incluir pelo menos parte do dimensionamento um agente de acoplamento descrito anteriormente (por exemplo, incluindo um agente de acoplamento de polipropileno enxertado com anidrido maleico).

As fibras podem ser providas como fibras individuais, por exemplo, fibras contínuas e/ou cortadas, que são orientadas aleatoriamente umas em relação às outras, alinhadas axialmente umas em relação às outras, tecidas ou qualquer combinação dos mesmos, e que podem ser dispersas, posteriormente, na matriz polimérica (por exemplo, uma matriz polimérica termoplástica, tal como uma incluindo um homopolímero ou copolímero de polipropileno). Considera-se também que as fibras serão providas num feixe, no qual as fibras estão geralmente alinhadas axialmente.

Aqui, o material concentrado de reforço fibroso pode ser de qualquer tamanho ou forma. Em geral, ele pode ser alongado (por exemplo, como uma haste), granular, de forma substancialmente simétrica em relação a pelo menos um eixo, de forma substancialmente assimétrica em relação a pelo menos um eixo, substancialmente sólido, poroso, ou qualquer combinação dos mesmos. Partículas individuais do material concentrado de reforço fibroso podem ter sua dimensão máxima (por exemplo, comprimento, diâmetro, altura, largura, espessura ou outra dimensão) maior ou

igual à cerca de 5 mm, mais especificamente maior ou igual à cerca de 8 mm, e ainda mais especificamente maior ou igual à cerca de 10 mm. Igualmente, também são possíveis tamanhos menores, tais como menores que cerca de 1mm, e mais especificamente menores que cerca de 0,5 mm.

Uma abordagem para a fabricação do concentrado de reforço fibroso é impregnar um feixe de fibras com o polímero tal como por métodos de pultrusão divulgado na técnica. Vide, por exemplo, a patente U.S. nº 5.834.056 "Process and Apparatus for Fiber Bundle Impregnation", que aqui se incorpora por referência para todos os propósitos.

Em geral, a invenção considera aqui a fabricação de um artigo moldado, correspondente ao qual o primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico, e o concentrado de reforço são alimentados provenientes de fontes individuais (por exemplo, funis de carga) num conjunto de rosa e barril de um aparelho de processamento. Quando o material passa pelo conjunto, ele é submetido a cisalhamento e calor para fazer com que os ingredientes se misturem sob fusão. Os ingredientes misturados fundidos resultantes são introduzidos numa ferramenta que molda o material (por exemplo, uma matriz, um molde, ou outra estrutura para conferir uma forma ao material introduzido).

Vantajosamente, descobriu-se de modo surpreendente que propriedades desejadas (por exemplo, baixo brilho e resistência à mutilação melhorada, resistência ao risco, ductibilidade em baixa temperatura, e estabilidade dimensional, ou outras) podem ser atingidas pelas proporções divulgadas do concentrado de reforço fibroso, do primeiro componente polimérico, do segundo componente polimérico. Como exemplo, artigos formados com as composições da presente invenção atingirão um artigo tendo uma superfície com sensação de maciez ao toque com reprodução de granulação superior (por exemplo, baixo brilho) e resistência à mutilação melhorada comparado com

artigos formados com composições conhecidas na técnica. Mais especificamente, descobriu-se que o artigo, formado usando uma ferramenta com uma textura N111 (por exemplo, uma textura Opel N111) de composições da presente invenção, pode atingir características melhoradas de brilho (por exemplo, brilho medido numa textura N111 com micro-fosco) de acordo com ASTM D-542 que varia de cerca de 0,6 a cerca de 1,7 GU, mais especificamente de cerca de 0,9 a cerca de 1,4 GU. Além disso, descobriu-se que o artigo usando as composições da presente invenção pode atingir características melhoradas de resistência à mutilação (por exemplo, mutilação em 6N de acordo com GMW 14688 menor que cerca de 2 GU, e possivelmente entre cerca de 0,05 e cerca de 1 GU); resistência ao risco (por exemplo, risco em 10N medido num artigo tendo uma textura N111 com micro-fosco de acordo com PV3952 menor que cerca de 1 dL, mais tipicamente menor que cerca de 0,5 dL); risco em 10N (artigo formado tendo uma textura Audi K43) de acordo com PV3952 menor que cerca de 0,4 dL, estabilidade dimensional (por exemplo, contração menor que cerca de 5% e possivelmente entre 0,1% e cerca de 1%); coeficiente de expansão linear (CLTE) em fluxo de acordo com ASTM D-696 variando de cerca de 40 a cerca de 70 mm/mm°C e mais especificamente de cerca de 45 a cerca de 65 mm/mm°C, ou combinações dos mesmos. Preferivelmente, atingem-se resultados vantajosos onde a composição polimérica é livre de copolímeros enxertados, livre de carga mineral (por exemplo, talco), livre de partículas de vidro outras que não fibras de vidro, livre de peróxidos, ou qualquer combinação dos mesmos.

A composição polimérica da presente invenção fornece muitas aplicações vantajosas. Conseqüentemente, a presente invenção considera artigos confeccionados com a presente composição e métodos que incluem uma ou mais etapas de moldagem das composições para formar artigos. Tipicamente, os artigos serão moldados. Eles podem ter um perfil substancialmente constante ao longo de seus

comprimentos (por exemplo, de extrusão). Eles podem ter formas que variam por todo o artigo (por exemplo, para incluir uma ou mais superfícies que são planas, contornadas, ou uma combinação dos mesmos). Aqui os artigos podem ser artigos compósitos. Eles podem ser artigos que são moldados por inserto, sobremoldados, ou ambos. Por exemplo, a presente invenção pode ser empregada como parte de uma variedade de artigos de manufatura, entretanto, ela já se mostrou particularmente apropriada para uso em artigos moldados tais como uma bandeja, uma mesa, uma placa, mobília de gramado e jardim, calçado, bota, ou similares. A composição polimérica também pode ser usada para formar peças automotivas tais como painel de instrumentos, consoles, descansos de braços, cobertura do contato, alavancas de freio, câmbios, maçanetas, puxadores, botões de controle, painéis de moldura, cobertura de assento traseiro, caixas de instrumentos, suportes de copos, painel, viseira contra luz solar, caixa de espelho retrovisor, lâmina (por exemplo, lâmina de pára-choque) estofamento automotivo, capô automotivo, consolo (por exemplo, cobertura central, conjuntos de piso, ou ambos), painel de instrumentos, conjuntos de porta-luva incluindo portas, conjuntos de reforço de joelho ou conjuntos de retenção de painel de instrumentos ou componentes estruturais.

Materiais resultantes dos ensinamentos daqui terão qualquer combinação de pelo menos uma, duas (e mais especificamente pelo menos três ou todas) das seguintes propriedades, a saber: um módulo de flexão em fluxo de acordo com ISO 178 que varia de cerca de 200 a cerca de 4000 MPa e mais especificamente de cerca de 350 a cerca de 3500 MPa; módulo de flexão em fluxo cruzado de acordo com ISO 178 que varia de cerca de 50 a cerca de 2500 MPa e mais especificamente de cerca de 150 a cerca de 1950 MPa; módulo de flexão médio de acordo com ISO 178 que varia de cerca de 50 a cerca de 3000 MPa e mais

especificamente de cerca de 150 a cerca de 2000 MPa; RT (em entalhe) de impacto Charpy de acordo com ISO 179-1eU que varia de cerca de 5 a cerca de 50 kJ/m^2 e mais especificamente de cerca de 11 a cerca de 45 kJ/m^2; impacto Charpy em entalhe a -20°C de acordo com ISO 179-1eU que varia de cerca de 1 a cerca de 35 kJ/m^2 e mais especificamente de cerca de 4 a cerca de 28 kJ/m^2; coeficiente de atrito (estático) de acordo com ASTM D-1894 que varia de cerca de 0,2 a cerca de 0,7 e mais especificamente de cerca de 0,1 a cerca de 0,6; e coeficiente de atrito (dinâmico) de acordo com ASTM D-1894 que varia de cerca de 0,5 a cerca de 0,75 e mais especificamente de cerca de 0,2 a cerca de 0,5. Deve-se compreender que o módulo de flexão médio é a média do módulo de influxo e de fluxo cruzado. Como exemplo, o módulo de flexão médio pode ser obtido cortando barras de teste de uma placa moldada tendo um orifício de entrada de película num lado. As barras de teste que são cortadas ao longo da direção do orifício de entrada de película são usadas para determinar o módulo de influxo e as barras de teste que são cortadas perpendicularmente ao fluxo são usadas para determinar o módulo de fluxo cruzado.

Exemplos

Exemplos 1-6

Preparam-se os Exemplos 1 a 6 moldando por injeção as composições da Tabela 1. O primeiro componente polimérico (um homopolímero de polipropileno), o segundo componente polimérico (um elastômero de propileno/etileno), e o concentrado de reforço (contendo fibras de vidro longas e primeiro componente polimérico de polipropileno adicional) são misturados secos e depois introduzidos numa máquina de moldagem por injeção DEMAG 100, na qual eles são misturados sob fusão (isto é, pelotas sólidas misturadas secas, após serem introduzidas na rosca da máquina de moldagem por injeção fundem e se misturam) antes de injetar numa cavidade de molde para formar as

amostras de teste. Os dados na Tabela 1 ilustram os resultados esperados.

Tabela 1

Ingrediente			Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Concentrado de reforço A			42	42	42	42	42	42
Elastômero A			44,9	25	15			
Elastômero B						58	42	
Elastômero C								58
PP-A			13,1					
PP-B				33	43		16	
Total			100	100	100	100	100	100
Propriedade	Método	Unidade						
Conteúdo de etileno no elastômero (%)			15	15	15	9	9	5
Módulo de flexão médio	ISO 178	MPa	1228	2252	2673	1609	1794	1861
RT Charpy	ISO 179-1eU	kJ/m^2	39	23	24	29	20	17
Charpy -20°C	ISO 179-1eU	kJ/m^2	25	12	13	14	12	10
Ponto de amolecimento Vicat - 50/5	ISO 6603-3	°C		80	116		87	97
Ponto de amolecimento Vicat - 50/5	ISO 6603-3	°C	120	162	164	126	160	160
Brilho (textura N111 com micro-fosco)	ASTM D-542	GU	1,0	1,1	1,1	0,9	1,0	1,0
Mutilação (textura N111 com micro-fosco)	GMW 14688	dGU	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2

Exemplos 7-15

Preparam-se os Exemplos 7 a 15 usando o mesmo procedimento dos Exemplos 1-6, usando a formulação dada na Tabela 2. Além do primeiro componente polimérico, do segundo componente polimérico e do material de reforço, os Exemplos 7 a 15 incluem também um concentrado de cor que é misturado seco com os outros ingredientes e depois

todos introduzidos na máquina de moldagem por injeção DEMAG. Os dados na Tabela 2 ilustram os resultados esperados.

Tabela 2

	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12	Ex 13	Ex 14	Ex 15
Concentrado de reforço A	42	42	42	42	42	42	42	42	42
Elastômero A	43,1	44,9	44,9	46,7					
Elastômero B								46,7	54
Elastômero D					43,1	44,9	44,9		
PP-A	10,9	9,1		7,3	10,9	9,1		7,3	
PP-B			9,1				9,1		
CC-A	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propriedade, Método (unidade)									
Conteúdo de etileno no elastômero (%peso)	15	15	15	15	12	12	12	9	9
Módulo de flexão em direção de fluxo, ISO178 (MPa)	955	1225	1225	888	1986	1684	1561	2044	1836
Coeficiente de atrito estático, ASTM D-1894	0,43	0,38	0,43	0,42	0,37	0,38	0,38	0,32	0,32
Coeficiente de atrito dinâmico, ASTM D-1894	0,35	0,33	0,38	0,37	0,31	0,34	0,33	0,25	0,28
Dureza, ASTM D-2250 (Shore D)	45	44	44	42	53	52	52	59	56
Brilho (textura N111 com microfosco), ASTM D-542 (GU)	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	1,2	1,2
Mutilação 6N (textura N111 com microfosco), ASTM D-542 (GU)	0,4	0,4					0,6		0,5
Risco 10N (textura Audi K42), PV3952 (dL)		0,2			0,16		0,15	0,27	0,11
Ponto de amolecimento Vicat- 120/10, ISO 6603-3 (°C)		88	84	80	104	105	112	135	119
Charpy em RT, ISO 179-1Eu (kJ/m^2)				28			15		11
Charpy em -20°C, ISO 179-1eU (kJ/m^2)				14			7		6

Exemplos (Ex) 16-23 e Exemplo Comparativo (CE) 24

Preparam-se peças moldadas moldando por injeção as composições da Tabela 3 usando o mesmo método empregado no Exemplo 7 a 15. Nos Exemplos 16-22, o segundo componente polimérico é S/LEP, e especificamente um copolímero de etileno/octeno. O Exemplo 23 usa um elastômero de propileno/etileno como o segundo componente polimérico. O CE 24 é um exemplo comparativo que inclui talco em vez do concentrado de reforço contendo fibras de vidro longas.

S/LEP-A é um copolímero contendo cerca de 59% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 41% em peso de unidades monoméricas de octeno. Este elastômero de etileno tem uma densidade relativa de cerca de 0,868 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de cerca de 70 Shore A medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão de cerca de 55°C medida por calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 14,4 MPa medido de acordo com ASTM D790 (usando amostras moldadas por compressão e testadas em elasticidade de 2%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 0,5 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 190°C/2,16 kg, uma resistência à tração em deformação de 100% de cerca de 2,6 MPa medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, uma resistência à tração em ruptura de cerca de 9,5 MPa medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, uma elongação tensiva em ruptura de cerca de 810% medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 46°C medido de acordo com ASTM D1525.

S/LEP-B é um copolímero contendo cerca de 59% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 41% em peso de unidades monoméricas de octeno. Este elastômero de etileno tem uma densidade relativa de cerca de 0,870 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de cerca de 66 Shore A medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura

máxima de fusão de cerca de 59°C medida por calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 10,8 MPa medido de acordo com ASTM D790 (usando amostras moldadas por compressão e testadas em elasticidade de 2%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 5,0 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 190°C/2,16 kg, uma resistência à tração em deformação de 100% de cerca de 2,3 MPa medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, uma resistência à tração em ruptura de cerca de 5,7 MPa medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, uma elongação tensiva em ruptura de cerca de 1100% medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 37°C medido de acordo com ASTM D1525.

S/LEP-C é um copolímero contendo cerca de 59% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 41% em peso de unidades monoméricas de octeno. Este elastômero de etileno tem uma densidade relativa de cerca de 0,870 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de cerca de 72 Shore A medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão de cerca de 60°C medida por calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 12,1 MPa medido de acordo com ASTM D790 (usando amostras moldadas por compressão e testadas em elasticidade de 2%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 30 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 190°C/2,16 kg, uma resistência à tração em deformação de 100% de cerca de 3,3 MPa medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, uma elongação tensiva em ruptura de cerca de 1000% medida de acordo com ASTM D638 numa taxa de deformação de 510 mm/min, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 41°C medido de acordo com ASTM D1525.

O elastômero A é um copolímero de propileno/etileno contendo cerca de 15% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 85% em peso de unidades monoméricas de

propileno. O elastômero A tem uma densidade relativa de cerca de 0,876 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de durômetro de cerca de 72 Shore A e de cerca de 19 Shore D medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão esperada entre cerca de 30°C e cerca de 50°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade de cerca de 14% medida por calorimetria diferencial de varredura (@10°C/min), um módulo de flexão de cerca de 8 MPa medido de acordo com ISO 178 (usando amostras moldadas por injeção e testadas em elasticidade de 1%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 8 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 1,5 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma tensão interna resistente à tração em ruptura de cerca de 2,05 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, e uma elongação tensivà em ruptura de cerca de 250% medida de acordo com ISO 527-1,-2.

O elastômero B é um copolímero de propileno/etileno contendo cerca de 9% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 91% em peso de unidades monoméricas de propileno. O elastômero B tem uma densidade relativa de cerca de 0,863 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de durômetro de cerca de 95 Shore A e de cerca de 43 Shore D medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão esperada entre cerca de 85°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade de cerca de 30% medida por calorimetria diferencial de varredura (@10°C/min), um módulo de flexão de cerca de 105 MPa medido de acordo com ISO 178 (usando amostras moldadas por injeção e testadas em elasticidade de 1%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 8 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 7,0 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma tensão interna resistente à tração em ruptura de cerca de 15,5 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma

elongação tensiva em ruptura de cerca de 640% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 64°C medido de acordo com ASTM D1525.

O elastômero C é um copolímero de propileno/etileno contendo cerca de 5% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 95% em peso de unidades monoméricas de propileno. O elastômero C tem uma densidade relativa de cerca de 0,888 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de durômetro de cerca de 96 Shore A e de cerca de 54 Shore D medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão esperada entre cerca de 115°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade de cerca de 44% medida por calorimetria diferencial de varredura (@10°C/min), um módulo de flexão de cerca de 400 MPa medido de acordo com ISO 178 (usando amostras moldadas por injeção e testadas em elasticidade de 1%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 8 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 16 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma tensão interna resistente à tração em ruptura de cerca de 23 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura de cerca de 630% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 98°C medido de acordo com ASTM D1525.

O elastômero D é um copolímero de propileno/etileno contendo cerca de 12% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 88% em peso de unidades monoméricas de propileno. O elastômero D tem uma densidade relativa de cerca de 0,864 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de durômetro de cerca de 70 Shore A medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão esperada entre cerca de 50°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade de cerca de 14% medida por calorimetria diferencial de varredura (@10°C/min), um módulo de flexão de cerca de 32 MPa medido de acordo com ISO 178 (usando amostras moldadas por injeção e testadas

em elasticidade de 1%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 25 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 2,8 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura maior que cerca de 67% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat menor que cerca de 30°C medido de acordo com ASTM D1525.

O elastômero E é um copolímero de propileno/etileno contendo cerca de 9% em peso de unidades monoméricas de etileno e cerca de 91% em peso de unidades monoméricas de propileno. O elastômero E tem uma densidade relativa de cerca de 0,876 medida de acordo com ASTM D792, uma dureza de durômetro de cerca de 94 Shore A e de cerca de 42 Shore D medida de acordo com ASTM D2240, uma temperatura máxima de fusão esperada entre cerca de 80°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade de cerca de 29% medida por calorimetria diferencial de varredura (@10°C/min), um módulo de flexão de cerca de 108 MPa medido de acordo com ISO 178 (usando amostras moldadas por injeção e testadas em elasticidade de 1%), uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 25 g/10 min medida de acordo com ASTM D1238 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 7 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma tensão interna resistente à tração em ruptura de cerca de 12 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura maior que cerca de 630% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 30°C medido de acordo com ASTM D1525.

PP-A é um homopolímero de polipropileno que contém pelo menos 95% de polipropileno isotático. PP-A tem uma densidade de cerca de 0,900 g/cm^3 medida de acordo com ISO 1183, uma resistência ao impacto em entalhe Charpy a 23°C de cerca de 2,5 kJ/M^2 medida de acordo com ISO 179/eA, uma temperatura máxima de fusão maior que cerca de 160°C medida por calorimetria diferencial de

varredura, uma cristalinidade esperada maior que cerca de 50% medida por calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 1650 MPa medido de acordo com ISO 178, uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 52 g/10 min medida de acordo com ISO 1133 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 37,0 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura maior que cerca de 9% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 156°C medido de acordo com ASTM D1525.

PP-B é um homopolímero de polipropileno que contém pelo menos 95% de polipropileno isotático. PP-B tem uma densidade de cerca de 0,90 g/cm^3 medida de acordo com ISO 1183, uma resistência ao impacto em entalhe Charpy a 23°C de cerca de 2,5 kJ/M^2 medida de acordo com ISO 179/eA, uma temperatura máxima de fusão maior que cerca de 156°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade esperada maior que cerca de 50% medida por calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 1650 MPa medido de acordo com ISO 178, uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 52 g/10 min medida de acordo com ISO 1133 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 37 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura maior que cerca de 9% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 152°C medido de acordo com ASTM D1525.

PP-C é um copolímero de impacto de polipropileno que contém uma fase de polipropileno isotático e uma fase de copolímero elastomérico. PP-C tem uma densidade de cerca de 0,900 g/cm^3 medida de acordo com ISO 1183, uma resistência ao impacto em entalhe Charpy a 23°C de cerca de 24 kJ/M^2 medida de acordo com ISO 179/eA, uma temperatura máxima de fusão maior que cerca de 152°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade esperada maior que cerca de 45% medida por

calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 1450 MPa medido de acordo com ISO 178, uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 44 g/10 min medida de acordo com ISO 1133 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 28,0 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura maior que cerca de 7% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 152°C medido de acordo com ASTM D1525.

PP-D é um copolímero de impacto de polipropileno que contém pelo menos 80% em peso de polipropileno isotático e uma fase de copolímero elastomérico. PP-D tem uma densidade de cerca de 0,90 g/cm^3 medida de acordo com ISO 1183, uma resistência ao impacto em entalhe Charpy a 23°C de cerca de 10 kJ/m^2 medida de acordo com ISO 179-1/1eA, uma temperatura máxima de fusão maior que cerca de 156°C medida por calorimetria diferencial de varredura, uma cristalinidade esperada maior que cerca de 45% medida por calorimetria diferencial de varredura, um módulo de flexão de cerca de 1450 MPa medido de acordo com ISO 178, uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 12 g/10 min medida de acordo com ISO 1133 a 230°C/2,16 kg, uma tensão interna resistente à tração em escoamento plástico de cerca de 28 MPa medida de acordo com ISO 527-1,-2, uma elongação tensiva em ruptura de cerca de 8% medida de acordo com ISO 527-1,-2, e um ponto de amolecimento Vicat de cerca de 152°C medido de acordo com ASTM D1525.

CC-A é um concentrado de cor. CC-B e CC-C são concentrados de cor contendo um colorante, um estabilizador de UV e um agente de deslizamento num transportador de polipropileno.

O concentrado de reforço A é um concentrado contendo cerca de 60% em peso de fibras de vidro longas e cerca de 40% em peso de PP-B.

O concentrado de reforço B, concentrado de reforço C, e concentrado de reforço D incluem, cada um, cerca de 60%

em peso de fibras de vidro longas, cerca de 2% em peso de agente de acoplamento, cerca de 36% em peso de polipropileno tendo uma taxa de fluxo de matéria fundida maior que cerca de 40 g/10 min (testada de acordo com ISO 1133 a 230°C/2,16 kg, tal como PP-B), e estabilizadores térmicos numa concentração menor que cerca de 2% em peso. O primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico, e o concentrado de reforço são misturados secos e introduzidos numa máquina de moldagem por injeção Demag 100, na qual eles são misturados sob fusão antes da injeção numa cavidade de molde para formar as amostras de teste. Os dados na Tabela 3 ilustram os resultados esperados. CE 24 que não contém as fibras de vidro longas tem uma baixa temperatura de distorção térmica e um baixo ponto de amolecimento Vicat, assim como propriedades inferiores de brilho, resistência ao risco, e resistência à mutilação.

D9100.05, D8507.15, e D9530.05 são interpolímeros de etileno/α-olefina que são em blocos tendo pelo menos um bloco duro e pelo menos pluralidade de blocos moles. Estes copolímeros em blocos são obteníveis comercialmente de Dow Chemical Company com denominação comercial INFUSE™ e contêm monômeros de etileno e de octeno. As propriedades destes interpolímeros são dadas na Tabela 4 abaixo.

Tabela 3

Composições	Me-todo	Unidade	Ex 16	Ex 17	Ex 18	Ex 19	Ex 20	Ex 21	Ex 22	Ex 23	Ex 24
Concentrado de reforço B		% peso	42	42	42	42	34	42	42		
Concentrado de reforço C		% peso								42	
Talco		% peso									20
S/LEP-A		% peso	27	30							
S/LEP-B		% peso			34	34	35				
S/LEP-C		% peso						27	27		
Elastômero B		% peso								25	
PP-C (cop)		% peso		24	20				27		56
PP-B (homo)		% peso	27			20	37	27		33	
CC-B		% peso	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Total		% peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propriedades											
Cont.etileno em S/LEP ou elastômero B		% peso	58,7	58,7	58,8	58,8	58,8	58,6	58,6	15	58,8
Resist. ao impacto Charpy em entalhe 23°C	ISO 179-1eU	kJ/m^2	24	30	23	19	12	8,8	36	23	35
Módulo de flexão médio	ISO 178	MPa	2128	1929	2185	1569	2132	1995	1739	2252	1500
Temperatura de distorção térmica 1.82	ISO 75	°C	112	96	90	81	117	100	80	80	53
Ponto de amolec.Vicat	ISO 306A	°C	156	144	146	123	157	147	137	162	115
Brilho 60° (textura N111 com micro-fosco)	ASTM D542	GU	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1,4
Brilho 85° (textura N111 com micro-fosco)	ASTM D542	GU	0,8	0,8	0,7	0,7	0,9	0,9	1	0,8	1,2
Brilho 85° (granulVolvo MT 10407	ASTM D542	GU	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,5	1,6	1,5	1,9
Mutilação 6N 60° (textura N111 com micro-fosco)	GMW 14688	dGU	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,8
Mutilação 6N 85° (textura N111 com micro-fosco)	GMW 14688	dGU	0,9	0,8	0,9	0,8	1,1	0,8	0,7	0,8	1,1
Risco - 18N (MT 10407)	PV3952	dL	-0,1	-0,1	0	0	0	1,9	1,2	0,2	0,3

Tabela 4

Interpolímero de etileno/α-olefina-Copolimero em blocos	D9100.05	D9507.15	D9530.05
Propriedade, Método de teste (unidade)			
Taxa de fluxo de matéria fundida @ 190°C/2,16 kg (g/10 min)	1	5	5
Dureza de durômetro,ASTM D2240(ShoreA)	75	59	86
Concentração de blocos duros (% peso)	27,3	12,4	40,8
Tipo de comonômero	Octeno	Octeno	Octeno
Densidade, ASTM D792 (g/cm^3)	0,88	0,87	0,89
Módulo de flexão elasticidade de 2%, ASTM D790 (MPa)	19	14	56
Temperatura de fusão, DSC@10°C/min (°C)	120	119	119
Elongação tensiva final, ASTM D638 (%)	2510	1607	701

Exemplos 25 a 31

Peças moldadas são preparadas moldando por injeção as composições da Tabela 5 usando o mesmo método empregado nos Exemplos 7 a 15. Nos Exemplos 25-31, o segundo componente polimérico é um elastômero de propileno/etileno.

O primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico, e o concentrado de reforço são misturados secos e introduzidos numa máquina de moldagem por injeção Demag 100, na qual eles são misturados sob fusão antes da injeção numa cavidade de molde para formar as amostras de teste. Os dados na Tabela 5 ilustram os resultados esperados.

Exemplos 32 a 35

Preparam-se peças moldadas moldando por injeção as composições da Tabela 6 usando o mesmo método empregado nos Exemplos 7 a 15. O Exemplo 32 inclui um elastômero de propileno/etileno; o Exemplo 33 inclui um S/LEP; o Exemplo 34 inclui um copolímero em blocos; e o Exemplo 35

inclui o elastômero NORDEL™ IP4770P obtenível comercialmente de The Dow Chemical Company.

NORDEL™ IP4770P é um polímero de etileno/propileno/dieno (borracha de EPDM) contendo cerca de 70% em peso de etileno, cerca de 25% em peso de propileno e cerca de 5% em peso de um dieno (tal como etilideno norborneno). NORDEL™ IP4770P é um copolímero aleatório e tem uma viscosidade Mooney de cerca de 70, medida de acordo com ASTM D1646 a ML1-4 @ 125°C (e um índice de fusão esperado medido de acordo com ISO 1133 a 190°C/2,16 kg menor que cerca de 0,2 g/10 min).

O primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico, e o concentrado de reforço são misturados secos e introduzidos numa máquina de moldagem por injeção Demag 100, na qual eles são misturados sob fusão antes da injeção numa cavidade de molde para formar as amostras de teste. Os dados na Tabela 6 ilustram os resultados esperados.

Tabela 5

Ingrediente	Ex 25	Ex 26	Ex 27	Ex 28	Ex 29	Ex 30	Ex 31
Concentrado de reforço D	42	42	42	42	42	42	42
D9500.01	30	40					
D9507.15			30	40			
D9530.05					30	30	40
PP-B	24	14	24	14	24		14
PP-C						24	
CC-B	4	4	4	4	4	4	4
Total, % em peso	100	100	100	100	100	100	100
Propriedade, método (unidade)							
Resistência ao impacto Charpy em entalhe em cerca de 23°C, ISO 179 1eU (kJ/m^2)	16	25	22	22	20	26	21
Resistência ao impacto Charpy em entalhe a -20°C, ISO 179 1eU (kJ/m^2)	12	19	19	19	9	12	10
Módulo de flexão médio, ISO 178 (MPa)	2017	1254	1947	1196	2078	1644	1483
Temperatura de distorção térmica @ 1,8 MPa, ISO 75 (°C)	95,2	72,3	99,9	63,5	108	104	93
Ponto de amolecimento Vicat, ISO 306A (°C)	139,1	98,7	144	99	142	129	118
Risco 18N MT 10407, ASTM D-542 (dL)	0,0	-0,5	0,4	0,1	0	0	-0,4
Mutilação 7N N111 @ 85°, ASTM D-542 (dGU)	0,7	0,5	0,7	0,4	0,4	0,4	0,4
Brilho N111 @ 85°, ASTM D-542 (GU)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8

Exemplos 36 a 39 e Exemplo Comparativo 40

Preparam-se peças moldadas moldando por injeção as composições da Tabela 7 usando o mesmo método empregado nos Exemplos 7 a 15. O Exemplo 36 inclui um elastômero de propileno/etileno, e os Exemplos 37 a 39 incluem um S/LEP. O Exemplo Comparativo (CE) 40 contém SOFTELL CA02A, que é um copolímero borrachoso de C_2-C_3 tendo um conteúdo de C_2 de cerca de 40% e um conteúdo de C_3 de

cerca de 60% em peso e é obtenível de Bassel, Itália. Estes exemplos incluem também um concentrado de cor (CC-C), OREVAC CA® 100 que é polipropileno enxertado com anidrido maleico obtenível de Arkema Inc. (Filadélfia, PA, EUA), e CMPP 13.00 é um concentrado de um pacote de aditivos incluindo um estabilizador térmico num transportador termoplástico.

Tabela 6

Ingrediente	Ex 32	Ex 33	Ex 34	Ex 35
Concentrado de reforço D	42	42	42	42
S/LEP B (etileno/octeno)		34		
Elastômero B (propileno/etileno)	54			
INFUSE D9100.05 (copolímero em blocos de etileno/propileno)			30	
NORDEL IP 4770P (EPDM)				40
PP-B (homopolímero de PP, MFR de 52)		20	24	14
CC-B (concentrado de cor)	4	4	4	4
Total, % em peso	100	100	100	100
Propriedade, método (unidade)				
Resistência ao impacto Charpy em RT, ISO 179 1eU (kJ/m^2)	29	19	16	20
Módulo de flexão médio, ISO 178 (MPa)	1559	1569	2017	1825
Temperatura de distorção térmica @ 1,8 MPa, ISO 75 (°C)	66	81	95	84
Ponto de amolecimento Vicat, ISO 306A (°C)	124	123	139	127
Brilho N111 @ 85°, ASTM D-542 (GU)	0,6	0,7	0,8	0,6
Mutilação 7N N111 @ 85°, ASTM D-542 (dGU)	0,5	0,8	0,7	0,3
Risco 18N MT 10407, ASTM D-542 (dL)	0,1	0,0	0,1	0,8

O primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico, as fibras de vidro, o PP enxertado com anidrido maleico, o concentrado de cor e o concentrado de pacote de aditivos são combinados numa extrusora de duas roscas para misturar sob fusão os materiais, que são depois extrudados em pelotas ou grânulos. As pelotas ou grânulos são então introduzidos numa máquina de moldagem por injeção Demag 100, na qual eles são fundidos antes da injeção numa cavidade de molde para formar as amostras de

teste.

Os dados da Tabela 8 ilustram os resultados esperados para os Exemplos 36-39 e Exemplo Comparativo 40. O Exemplo Comparativo 40 requer uma concentração elevada de SOFTELL CA02A para atingir um módulo de flexão comparável ao módulo de flexão das amostras contendo o elastômero de propileno ou o S/LEP. O Exemplo Comparativo 40 tem também uma taxa de fluxo de matéria fundida indesejavelmente baixa. Para estar composições poliméricas, preferem-se as mais elevadas taxas de fluxo de matéria fundida dos Exemplos 36-39.

Entenda-se que vários ingredientes podem ser substituídos, adicionados, ou removidos das formulações acima sem se afastar da abrangência da presente invenção. Além disso, considera-se que as porcentagens em peso dos ingredientes acima e os valores listados das propriedades podem variar até ou mais que 5%, 10%, 25%, ou 50% dos valores listados. Por exemplo, um valor de 10 pode variar em 10%, o que pode resultar numa faixa de cerca de 9 a cerca de 11.

Tabela 7

Ingrediente	Ex 36	Ex 37	Ex 38	Ex 39	CE 40
CS EC 13 636, fibras de vidro	24,96	24,96	24,96	20,16	24,96
Elastômero A	24,96				
S/LEP-C		23,04			
S/LEP-B			28,80	30,72	
SOFTELL CA02A					33,60
PP-B	43,78				
PP-D		46,66	40,90		36,10
PP-C				43,78	
OVERAC® CA100	1,92	0,96	0,96	0,96	0,96
CMPP 13.00	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
CC-C	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Total, % em peso	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 8

Propriedade, método (unidade)	Ex 36	Ex 37	Ex 38	Ex 39	CE 40
Densidade, g/cm^3		1,08			
Taxa de fluxo de matéria fundida, ISO 1133 230°C/2,16 kg (g/10 min)	13,9	8,9	6,1	14	2,3
Impacto Charpy n. @ RT, ISO 179 1eU (kJ/m^2)	24	30	37	30	27
Módulo de flexão médio, ISO 178 (MPa)	1630	1630	1301	1124	1455
Temperatura de distorção térmica @ 1,8 MPa, ISO 75 (°C)	57	53	48	51	52
Ponto de amolecimento Vicat, ISO 306A (°C)	154	131	126	114	142
Brilho antes de mutilação @ 85°, ASTM D-542 (GU)	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0
Mutilação 7N N111 @ 85°, ASTM D-542 (dGU)	0,5	0,3	0,3	0,4	0,6
Brilho N111 MM @85°, ASTM D-542 (GU)	1,2	1,3	1,3	1,2	1,1
Brilho MT10407 @85°, ASTM D-542 (GU)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3
Risco 18N MT10407, ASTM D-542 (GU)	0,0	-0,5	-0,7	-0,2	0,2

Quaisquer valores numéricos aqui mencionados incluem todos os valores desde o valor inferior até o valor superior em incrementos de uma unidade contanto que haja uma separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor menor e qualquer valor maior. Como um exemplo, se for declarado que a quantidade de um componente ou um valor de uma variável de processo tais como, por exemplo, temperatura, pressão, tempo e similares, for, por exemplo, de 1 a 90, preferivelmente de 20 a 80, mais preferivelmente de 30 a 70, pretende-se que valores tais como 15 a 85, 22 a 68, 43 a 51, 30 a 32, etc., estejam expressamente enumerados neste relatório. Para valores que são menores do que um, considera-se, quando apropriado, uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo

enumerado serão consideradas como expressamente declaradas neste pedido de patente de maneira semelhante. Como se observa aqui, o ensinamento de quantidades expressas como "partes em peso" considera também as mesmas faixa expressas em termos de porcentagem em peso. Assim, uma expressão na descrição detalhada da invenção de uma faixa em termo de "x partes em peso da composição de mistura polimérica resultante" considera também um ensinamento de faixas da mesma quantidade mencionada de "x por cento em peso da composição de mistura polimérica resultante".

Salvo se declarado diferentemente, todas as faixas incluem ambos os seus pontos extremos e todos os números entre os pontos extremos. Ouso de "cerca de" ou "aproximadamente" juntamente com uma faixa se aplica a ambas as extremidades da faixa. Assim, "de cerca de 20 a 30" pretende abranger "de cerca de 20 a cerca de 30", inclusive os pontos extremos especificados.

As divulgações de todos os artigos e referência, incluindo publicações e pedidos de patente, aqui são incorporadas por referência para todos os propósitos. O termo "consistindo essencialmente de" para descrever uma combinação incluirá os elementos, ingredientes, componentes ou etapas identificadas, e outros elementos, ingredientes, componentes ou etapas desde que não afetem materialmente as novas e básicas características da combinação. O uso dos termos "compreendendo" ou "incluindo" para aqui descrever combinações de elementos, ingredientes, componentes ou etapas considera também incorporações que consistam essencialmente dos elementos, ingredientes, componentes ou etapas.

O plural de elementos, ingredientes, componentes ou etapas podem ser providos por um único elemento, ingrediente, componente ou etapa integrada. Alternativamente, único elemento, ingrediente, componente ou etapa integrada pode ser dividido em elementos, ingredientes, componentes ou etapas plurais separadas. A

divulgação de "um" ou "uma" para descrever um único elemento, ingrediente, componente ou etapa não pretende excluir elementos, ingredientes, componentes ou etapas adicionais. Aqui, todas as referências a elementos e metais pertencentes a um determinado Grupo referem-se à Tabela Periódica dos Elementos publicada e com direitos autorais registrados por CRC Press, Inc., 1989. Qualquer referência a Grupo ou Grupos será ao Grupo ou Grupos revelados nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar grupos.

Quando aqui usados, os termos "polímero" e "polimerização" são genéricos, e podem incluir qualquer um ou ambos dos casos mais específicos de "homopolímero" e "copolímero", e "homopolimerização" e "copolimerização", respectivamente.

Entenda-se que a descrição acima pretende ser ilustrativa e não restritiva. Muitas incorporações bem como muitas aplicações além das providas pelos exemplos tornar-se-ão óbvias para aqueles especializados na técnica após a leitura da descrição acima. Portanto, a abrangência da invenção deve ser determinada não com referência à descrição acima, mas em vez disso deve ser determinada com referência às reivindicações anexas, juntamente com a abrangência total de equivalente aos quais tais reivindicações têm o direito. Incorporam-se por referência para todos os propósitos, as divulgações de todos os artigos e referências, incluindo publicações e pedidos de patentes. Nas reivindicações seguintes, a omissão de qualquer aspecto de assunto que está aqui divulgado não é uma declaração em que se nega conhecimento de tal assunto, nem deve ser considerado que os inventores não consideraram tal assunto como sendo parte do assunto inventivo divulgado.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica, com sensação de maciez ao toque, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de: (a) um primeiro componente polimérico incluindo um termoplástico relativamente duro; (b) um segundo componente polimérico que inclui um termoplástico relativamente mole quando comparado com o primeiro componente polimérico, e o segundo componente polimérico é selecionado do grupo consistindo de um elastômero de propileno, um polímero de etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP), ou ambos, sendo que o S/LEP compreende um comonômero de α-olefina tendo de 4 a 20 átomos de carbono e tendo uma concentração de etileno de cerca de 40% em peso a cerca de 85% em peso baseado no peso total do S/LEP, e o elastômero de propileno inclui propileno e um ou mais comonômeros de α-olefina tendo de 2, ou 4 a 20 átomos de carbono e tem uma concentração de comonômero menor que cerca de 20% em peso baseado no peso total do elastômero de propileno; (c) fibras de vidro; e (d) um agente de acoplamento; sendo que a composição polimérica tem uma aparência de baixo brilho e uma elevada durabilidade superficial.

2. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o agente de acoplamento ser um agente de acoplamento de polipropileno enxertado, o agente de acoplamento estar presente numa quantidade de pelo menos 0,01 por cento em peso baseado no peso total da composição polimérica; e o primeiro componente polimérico estar presente na quantidade de cerca de 3% em peso a cerca de 70% em peso baseado no peso total da composição, o segundo componente polimérico estar presente numa quantidade de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso baseado no peso total da composição, e as fibras de vidro estarem presentes numa concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso baseado no peso total da composição polimérica.

3. Composição polimérica, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o segundo componente polimérico incluir um polímero de etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP).

4. Composição polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de o segundo componente polimérico incluir o elastômero de propileno, e o elastômero de propileno ser um copolímero de propileno/etileno tendo uma concentração de etileno de cerca de 4% em peso a cerca de 20% em peso e uma concentração de propileno de cerca de 80% em peso a cerca de 96% em peso, baseadas no peso total do elastômero de propileno.

5. Composição polimérica com sensação de maciez ao toque, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de: (a) um primeiro componente polimérico incluindo um termoplástico relativamente duro; (b) um segundo componente polimérico que inclui um termoplástico relativamente mole quando comparado com o primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico incluindo tanto um elastômero de propileno como um polímero de etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP), sendo que o S/LEP compreende um comonômero de α-olefina tendo de 4 a 20 átomos de carbono e tendo uma concentração de etileno de cerca de 40% em peso a cerca de 85% em peso baseado no peso total do S/LEP, e o elastômero de propileno inclui propileno e um ou mais comonômeros de α-olefina tendo de 2 ou 4 a 20 átomos de carbono e tem uma concentração de comonômero menor que cerca de 20% em peso baseado no peso total do elastômero de propileno; e (c) pelo menos um material de reforço incluindo fibras de vidro; sendo que a composição polimérica tem uma aparência de baixo brilho e uma elevada durabilidade superficial.

6. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o S/LEP ter uma cristalinidade de cerca de 2% a cerca de 14%, e o S/LEP ser um copolímero de etileno e uma ou mais α-olefinas

superiores contendo pelo menos 4 átomos de carbono.

7. Composição polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 ou 6, caracterizada pelo fato de incluir um agente de acoplamento; e o primeiro componente polimérico estar presente na quantidade de cerca de 3% em peso a cerca de 70% em peso baseado no peso total da composição, o segundo componente polimérico estar presente numa quantidade de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso baseado no peso total da composição, e as fibras de vidro estarem presentes numa concentração de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso, baseadas no peso total da composição polimérica.

8. Composição polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 5 a 7, caracterizada pelo fato de o segundo elastômero de propileno ser um copolímero de propileno/etileno tendo uma concentração de etileno de cerca de 4% em peso a cerca de 20% em peso e uma concentração de propileno de cerca de 80% em peso a cerca de 96% em peso, baseadas no peso total do elastômero de propileno.

9. Composição polimérica com sensação de maciez ao toque, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de: (a) um primeiro componente polimérico incluindo um termoplástico relativamente duro; (b) um segundo componente polimérico que inclui um termoplástico relativamente mole quando comparado com o primeiro componente polimérico, o segundo componente polimérico selecionado do grupo consistindo de um elastômero de propileno, um polímero de etileno substancialmente linear ou linear (S/LEP), ou ambos, sendo que o S/LEP compreende um comonômero de α-olefina tendo de 4 a 20 átomos de carbono e tendo uma concentração de etileno de cerca de 40% em peso a cerca de 85% em peso baseado no peso total do S/LEP, e o elastômero de propileno inclui propileno e um ou mais comonômeros de α-olefina tendo de 2 ou 4 a 20 átomos de carbono e tem uma concentração de comonômero menor que cerca de 20% em peso baseado no peso total do

elastômero de propileno; e (c) pelo menos um material de reforço incluindo fibras tendo um diâmetro de cerca de 3 a cerca de 100 μm, e um comprimento médio de fibra maior que cerca de 0,5 mm, sendo que a composição polimérica tem uma aparência de baixo brilho e uma elevada durabilidade superficial.

10. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de as fibras de vidro terem um diâmetro de cerca de 5 a cerca de 25 μm, e a razão do primeiro componente polimérico para o segundo componente polimérico variar de cerca de 10:42 a cerca de 10:2.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA".

A presente invenção refere-se a um artigo polimérico compreendendo uma mistura de: (a) um primeiro componente polimérico; (b) um segundo componente polimérico incluindo um elastômero de propileno ou um polímero de etileno substancialmente linear ou linear; e (c) pelo menos um material de reforço. Os artigos poliméricos têm, desejavelmente, uma ou mais das seguintes características: sensação de maciez ao toque, uma aparência de baixo brilho, ou uma elevada durabilidade superficial.