



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

**(11) BR 112014019935-3 B1**



**(22) Data do Depósito:** 04/03/2013

**(45) Data de Concessão:** 09/03/2021

---

**(54) Título:** ESTRUTURA EM MULTICAMADA

**(51) Int.Cl.:** C08L 23/14; C08L 53/00; B32B 27/32; D06M 15/227; E04D 5/10.

**(30) Prioridade Unionista:** 07/03/2012 US 61/608,089.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

**(72) Inventor(es):** STEFAN ULTSCH.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2013028786 de 04/03/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/134083 de 12/09/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 12/08/2014

**(57) Resumo:** FORMULAÇÃO E ESTRUTURA EM MULTICAMADA A invenção provê formulações à base de poliolefina flexíveis com retardante de chama livre de halogênio.

## "ESTRUTURA EM MULTICAMADA"

### Campo técnico

[0001] A presente invenção se refere a formulações de uma composição à base de poliolefina que é preenchida com retardantes de chama livre de halogênio.

### Técnica anterior

[0002] Formulações de poliolefina termoplástica (TPO) de misturas elastoméricas à base de polipropileno/propileno são comumente utilizadas em TPO para a extrusão de membranas para cobertura de telhado e impermeáveis. Em geral, são preenchidas com 30 a 45% em peso de retardantes de chama livres de halogênio como o triidrato de alumínio (ATH) ou hidróxido de magnésio  $[Mg(OH)_2]$ , e possuem módulo flexural na faixa de 80 a 100 MPa. Atendem aos requisitos padrão de resistência à chama, como por exemplo, Euroclass D e E de acordo com EN 119256-2, bem como os ensaios ASTM e sistema-EN, como por exemplo, ENV 1187 t1 a t4. As formulações de TPO estão em uso para membranas mais grossas como coberturas de telhado em camada única, quando instaladas sobre substratos, ou quando se aplicam requisitos de resistência à chama reduzida. Até o presente momento, os níveis de resistência à chama Euroclass A2, de acordo com EN 11925-2, ou os similares e exigentes ensaios de chama vertical podem não ser compatíveis com formulações olefínicas livres de halogênio. A Tabela 1 oferece uma visão geral das normas europeias contra incêndio.

Tabela 1 – Normas e Classes Europeias Contra Incêndio e para  
Membranas de Infraestrutura

Euro-class	Testes Lab.			Ale-manha DIN 4102	Reino Unido	França	Nórdico
	Queim. pq.	SBI (EN13823)	Outro				
A1			EN1182 EN1716		Não-com bustível	Não-com bustível	Não-com bustível
A2		Figra <sub>0,2MJ</sub> =<120 WS THR <sub>600s</sub> =<7,5MJ	EN1182 EN1716	A2	Não-com bustível	M0/M1	
B	EN11925-2 (30s/30s)	Figra <sub>0,2MJ</sub> =<120 WS THR <sub>800s</sub> =<7,5MJ	BS7837	B1	BS476 parte 6 e 7 B-S1-d0	M1	Classe 1
C	EN11925-2 (30s/30s)	Figra <sub>0,4MJ</sub> =<250 WS THR <sub>600s</sub> =<15 MJ		B1	Classe 1	M2	Classe 2
D	EN11925-2 (30s/30s)	Figra <sub>0,4MJ</sub> =<750 WS		B2 ENV 1187 t1	Classe 3 ENV 1187 t4	M3/M4 ENV 1187 t3	Classe 3 ENV 1187 t2
E	EN11925-2 (15s/20s)			B2 ENV 1187 t1		M4	não permitido
F				B3			

[0003] Tecidos revestidos para aplicações como materiais têxteis arquitetônicos, banners, encerados ou couro artificial podem requerer cargas mais altas de retardantes de chama para que atendam a requisitos rígidos de teste como o EN 11925-2 (ensaio em queimador pequeno) de acordo com Euroclass B ou BS7837. O EN 13823 (ensaio de objeto isolado em combustão) precisa passar por uma classificação de B-S1-d0.

[0004] Tecidos revestidos flexíveis para aplicações que exijam resistência à chama ao nível de Euroclass B são geralmente preparados com polímeros com resistência ao fogo intrínseca, como o cloreto de polivinila, poliuretanos, fluoroelastômeros ou silicones.

[0005] Ao mesmo tempo, os compostos para tais aplicações devem demonstrar processabilidade no revestimento por extrusão, e boa penetração e adesão em tecido. Na aplicação final, geralmente precisam atender a várias propriedades tais como flexibilidade (a meta comum é um módulo de flexibilidade inferior a  $< 30$  MPa), soldabilidade, resistência à abrasão, resistência mecânica, printabilidade, resistência ao intemperismo e UV, e resistência ao fogo. Para atender a essas combinações de requisitos exigentes, cloreto de polivinila, fluoropolímeros ou até mesmo silicones, são comumente utilizados atualmente. As TPOs não foram empregadas por não atenderem aos exigentes requisitos de propriedade. Em particular, falta-lhes flexibilidade em combinação com suficiente resistência à chama.

[0006] WO 2005/090427 descreve um copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, dito copolímero contendo dois ou mais segmentos ou blocos que diferem quanto ao teor de comonômero, cristalinidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea.

[0007] A patente WO 2006/101924 descreve misturas de pelo menos duas poliolefinas com interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina (multibloco) com compatibilidade melhorada.

[0008] A patente WO 2006/101932 descreve composições compreendendo interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina (multibloco) e cargas.

[0009] A patente WO/2011/008336 descreve uma estrutura em multicamada compreendendo uma camada de pele superior compreendendo um copolímero de propileno/alfa-olefina misturado com pelo menos outro componente; uma camada

intermediária de espuma compreendendo um copolímero de propileno/alfa-olefina; e uma camada inferior de tecido compreendendo um material não-tecido, polimérico ou de fiação contínua ("spunbond").

#### Sumário da Invenção

[0010] A invenção provê uma formulação compreendendo (A) copolímero olefínico em bloco, (B) interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina, e (C) retardante de chama livre de halogênio.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[0011] A Figura 1 mostra exemplos de não-tecidos (tela);

[0012] A Figura 2 mostra a preparação da amostra para teste de solda;

[0013] A Figura 3 mostra o padrão apropriado para corte de tiras para teste de solda;

[0014] A Figura 4 mostra o teste de qualidade de solda: rasgo com alicates até falha da amostra;

[0015] A Figura 5 mostra falha da amostra dentro da junta de solda ("delaminação da junta"); e

[0016] A Figura 6 mostra um exemplo esquemático de uma estrutura em multicamada.

#### Descrição Detalhada

[0017] A presente invenção provê formulações à base de poliolefina compreendendo copolímeros olefínicos em bloco (OBC) e interpolímeros de propileno- $\alpha$ -olefina incorporando retardantes de chama livres de halogênio em quantidades maiores que 60% em peso, mantendo ao mesmo tempo boa processabilidade, propriedades mecânicas, soldabilidade térmica e excelente resistência ao fogo. Além disso, tais compostos não termofixos e livres de halogênio mostram

excelente reciclabilidade. As formulações são uma alternativa ecológica, livre de halogênio, econômica e de alto desempenho ao PVC, poliuretanos, fluoropolímeros, silicones e similares.

[0018] Tais formulações podem ser aplicadas a vários substratos através de métodos convencionais diferentes. Esses métodos convencionais incluem, embora não se restrinjam a processo de calandragem, laminação, extrusão, extrusão direta, chapa fundida, ou suas combinações.

[0019] A invenção provê formulações de OBC/interpolímero de propileno- $\alpha$ -olefina que possuem baixo módulo na faixa de 50 MPa, mesmo quando preenchidas com retardantes de chama. Sua alta flexibilidade/baixo módulo facilita seu manuseio durante a confecção, instalação e soldagem. As formulações de OBC/interpolímero de propileno- $\alpha$ -olefina exibem excelentes propriedades de absorção de enchimento/carga e de fusão, com baixo teor de oligômeros, o que gera bom processamento e bom desempenho de soldagem.

[0020] As misturas da presente invenção soldam tão bem quanto as TPOs mais rígidas e baseadas em PP (módulo > 80 MPa), tais como as comumente utilizados para membranas de telhado padrão de camada única. Essa propriedade permite soldagem térmica de produtos rígidos com produtos moles, como por exemplo, de perfis moles, tais como juntas verticais na camada única de TPO, ou soldagem de rebordos vedantes em perfis de PP. Podem ser utilizados dispositivos e processos comuns de soldagem térmica. Uma vantagem adicional de misturas de OBC/interpolímero de propileno- $\alpha$ -olefina é seu ponto de amolecimento/fusão relativamente alto que provê alto nível de resistência ao calor.

[0021] A formulação pode também compreender um ou mais

polímeros termoplásticos que incluem, embora não se restrinjam a polipropileno, copolímero de propileno aleatório e copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina homogeneamente ramificado.

[0022] Além disso, pré-misturas de dispersões poliolefínicas com retardantes de chama, corantes e estabilizantes podem ser usadas para revestimento de tecidos utilizando métodos tais como lâmina, rolo de contato superior, prensa de colagem, cortina ou spray.

#### Definições

[0023] "Polímero" significa um composto preparado polimerizando-se monômeros, sejam eles de tipo igual ou diferente. O termo genérico polímero abrange então o termo homopolímero, geralmente empregado para se referir a polímeros preparados com apenas um tipo de monômero e o termo interpolímero, conforme abaixo definido.

[0024] "Interpolímero" e termos similares significa um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Interpolímero se refere tanto a polímeros preparados com dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados com mais de dois tipos diferentes de monômeros, por exemplo, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

[0025] "Camada" e termos similares significam uma espessura ou revestimento simples de um composto, polímero ou composição espalhada ou revestindo uma superfície.

[0026] "Estrutura multicamada" e termos similares significam uma estrutura que compreende duas ou mais camadas. As estruturas multicamada da presente invenção compreendem uma camada inferior de tecido e pelo menos uma camada superior de revestimento.

[0027] "Calandragem/calandrar" e termos similares significam, no contexto da presente invenção, um processo mecânico no qual um polímero fundido é convertido em folha passando-se o polímero fundido por uma série de cilindros/rolos para coalescer, achatar e alisar o polímero, transformando-o em folha ou filme.

[0028] "Laminação/laminar" e termos similares significam um processo no qual um filme, tipicamente de plástico ou material similar, é aplicado a um substrato que pode ser outro filme. O filme pode ser aplicado ao substrato com ou sem adesivo. Se for sem adesivo, o filme e/ou substrato pode ser aquecido para executar a laminação por calor ou fusão. Laminações são produtos de um processo de laminação, sendo esses produtos apresentados em multicamada, ou seja, compreendem pelo menos duas camadas, uma camada de filme em contato com uma camada base ou substrato.

[0029] "Não-tecido" e termos similares significam um tecido ou material similar preparado com fibras longas, unidos através de tratamento químico, mecânico, térmico ou por solvente. O termo é usado para designar tecidos como feltro, que não são tecidos e nem trabalhados em ponto de malha.

[0030] "Tecido de fiação contínua" e termos similares significam um tecido ou material similar preparado depositando-se filamentos extrudados e fiados sobre uma cinta coletora de maneira uniforme e aleatória, seguido por união dessas fibras.

[0031] "Tecidos Fiados" ou tecidos de malha são comumente utilizados para membranas flexíveis. Vide exemplos ilustrativos na Figura 1.

[0032] O termo "polipropileno" inclui homopolímeros de



propileno, tais como polipropileno isotático, polipropileno sindiotático e copolímeros de propileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas  $C_{2,4,8}$  nas quais o propileno compreende pelo menos 50 moles por cento.

[0033] O termo "cristalino" se refere a um polímero ou bloco de polímero que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalina ( $T_m$ ), conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado concomitantemente com o termo "semicristalino".

Copolímero Olefínico em Bloco (OBC)

[0034] O termo "copolímero olefínico em bloco" ou "OBC" significa um copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina em multibloco e inclui etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados concomitantemente na presente invenção. Em algumas concretizações, o copolímero em multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



[0035] onde  $n$  é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou maior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente em forma de estrela. Em outras concretizações, os blocos A e os blocos B

são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:

AAA-AA-BBB-BB

[0036] Em outras concretizações ainda, os copolímeros em bloco não possuem geralmente um terceiro tipo de bloco, que compreende diferentes comonômero(s). Em outras concretizações ainda, cada bloco A e bloco B possui monômeros ou comonômeros substancialmente aleatoriamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A e nem o bloco B compreende dois ou mais subsegmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento terminal, que possua uma composição substancialmente diferente da do restante do bloco.

[0037] Preferivelmente, o etileno compreende a maioria da fração molar do copolímero em bloco total, ou seja, o etileno compreende pelo menos 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, o etileno compreende pelo menos 60 moles por cento, pelo menos 70 moles por cento, ou pelo menos 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total compreendendo pelo menos outro comonômero que é preferivelmente uma  $\alpha$ -olefina contendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros em bloco de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que 80 moles por cento do polímero total e um teor de octeno de 10 a 15, preferivelmente de 15 a 20 moles por cento do polímero total.

[0038] O copolímero olefínico em bloco inclui várias quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" se referem a blocos de unidades polimerizadas em que o

etileno está presente numa quantidade maior que 95 por cento em peso ou maior que 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) nos segmentos duros é inferior a 5 por cento em peso ou inferior a 2 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todas ou substancialmente todas as unidades derivadas de etileno. Segmentos "moles" são blocos de unidades polimerizadas nos quais o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso ou maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso ou maior que 15 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso, maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior 60 por cento em peso.

[0039] Os segmentos moles podem estar presentes em OBC de 1 por cento em peso a 99 por cento em peso do peso total do OBC, ou de 5 por cento em peso a 95 por cento em peso, de 10 por cento em peso a 90 por cento em peso, de 15 por cento em peso a 85 por cento em peso, de 20 por cento em peso a 80 por cento em peso, de 25 por cento em peso a 75 por cento em peso, de 30 por cento em peso a 70 por cento em peso, de 35 por cento em peso a 65 por cento em peso, de 40 por cento em peso a 60 por cento em peso, ou de 45 por cento em peso a 55 por cento em peso do peso total do OBC. Os segmentos duros, pelo contrário, podem estar presentes em faixas similares. A

porcentagem em peso de segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro podem ser calculadas com base nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são descritos, por exemplo, no pedido de patente americana No. 7.608.668, intitulado "Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers", depositada em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et.al. e cedido à Dow Global Technologies, Inc., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em particular, as porcentagens em peso de segmento duro e mole e o teor de comonômero podem ser determinados conforme descrito na Coluna 57 à Coluna 63 da patente americana 7.608.668.

[0040] O copolímero olefínico em bloco é um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (designados "blocos") preferivelmente unidos de forma linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas, que são unidas de extremidade a extremidade com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de na forma pendente ou enxertada. Em uma concretização preferida, os blocos diferem quanto à quantidade ou tipo de comonômero nele incorporado, densidade, quantidade de cristalinidade, tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), regioregularidade ou regioirregularidade, quantidade de ramificação (inclusive ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação), homogeneidade ou qualquer outra propriedade química ou física. Em comparação com os interpolímeros em bloco do estado da técnica, inclusive interpolímeros produzidos através de adição sequencial de monômero, catalisadores

fluxionais, ou técnicas de polimerização aniônica, o OBC da presente invenção é definido por distribuições incomuns tanto de polidispersidade de polímero (PDI ou  $M_w/M_n$  ou MWD), distribuição de extensão de bloco, e/ou distribuição de número de blocos, devido, em uma concretização, ao efeito do(s) agente(s) de traslado, em combinação com catalisadores múltiplos utilizados em sua preparação.

[0041] Em uma concretização, o OBC é produzido em um processo contínuo e possui um índice de polidispersidade, PDI, de 1,7 a 3,5, ou de 1,8 a 3, ou de 1,8 a 2,5, ou de 1,8 a 2,2. Quando produzido em um processo em batelada ou semibatelada, o OBC possui PDI de cerca de 1,0 a 3,5, ou 1,3 a 3, ou de 1,4 a 2,5, ou de 1,4 a 2.

[0042] Além disso, o copolímero olefínico em bloco possui um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. O OBC da presente invenção possui tanto uma distribuição polidispersa de blocos, bem como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco. Isso resulta na formação de produtos poliméricos com propriedades físicas melhoradas e distinguíveis. Os benefícios teóricos de uma distribuição polidispersa de blocos foram previamente modelados e discutidos em Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), pág. 6902-6912 e Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107 (21), págs. 9234-9238.

[0043] Em uma concretização, o copolímero olefínico em bloco da presente invenção possui uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Em uma concretização, o copolímero olefínico em bloco é definido como tendo:

a)  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro

cúbico, onde os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ e/ou}$$

b)  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, sendo definido por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definidos como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico de fracionamento por análise de cristalização ("CRYSTAF") mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

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

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de  $30^\circ\text{C}$ ; e/ou

c) Recuperação elástica,  $Re$ , em percentual, a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com um filme moldado por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, possuindo uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de fase reticulada:

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

d) Possui uma fração de peso molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração possuir um teor de comonômero molar igual ou maior que a quantidade  $(-0,2013)T + 20,07$ , mais preferivelmente igual ou maior que a quantidade  $(-0,2013)T + 21,07$ , onde  $T$  é o valor numérico da temperatura de eluição

pico da fração TREF, medida em °C; e/ou,

(e) tem um módulo de armazenamento a 25°C,  $G'(25^\circ\text{C})$ , e um módulo de armazenamento a 100°C,  $G'(100^\circ\text{C})$ , onde a relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  está na faixa de 1:1 a 9:1.

O copolímero olefínico em multibloco pode também ter:

f) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração tem um índice de bloco de pelo menos 0,5 e de até 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que 1,3; e/ou

g) um índice médio de bloco maior que zero e de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que 1,3. Fica entendido que o copolímero olefínico em bloco pode ter uma, algumas, todas ou qualquer combinação das propriedades (A)-(G). O índice de blocos pode ser determinado conforme descrito detalhadamente na patente americana No. 7.608.668, aqui incorporada por referência para essa finalidade. Métodos analíticos para determinar as propriedades de (A) a (G) são descritos, por exemplo, na patente americana 7.608.668, coluna 31, linha 26 à coluna 35, linha 44, aqui incorporada por referência para essa finalidade.

[0044] Monômeros apropriados para uso na preparação do OBC da presente invenção incluem etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno. Exemplos de comonômeros apropriados incluem  $\alpha$ -olefinas de cadeia linear ou ramificada de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno; ciclo-olefinas de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tais como

ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octaidronaftaleno; di e poliolefinas, tais como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidenonorborneno, vinil norborneno, diciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, e 5,9-dimetil-1,4,8-decatríeno; e 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno, e 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

[0045] O copolímero olefínico em bloco tem uma densidade de 0,850 g/cc a 0,925 g/cc ou de 0,860 g/cc a 0,88 g/cc ou de 0,860 g/cc a 0,879 g/cc. O OBC tem um valor Shore A de 40 a 70, preferivelmente de 45 a 65 e mais preferivelmente de 50 a 65. Em uma concretização, o copolímero olefínico em bloco tem um índice de fusão (MI) de 0,1 g/10 min a 30 g/10, ou de 0,1g/10 min a 20g/10 min, ou de 0,1g/10 min a 15g/10 min, conforme medido através ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg). O copolímero olefínico em bloco está presente em uma quantidade de 5% em peso a 45% em peso, preferivelmente de 10% em peso a 30% em peso, mais preferivelmente de 10% em peso a 25% em peso. A composição pode compreender mais que copolímero olefínico em bloco.

[0046] Os copolímeros olefínicos em bloco são produzidos através de processo de traslado de cadeia, tais como os descritos na patente americana No. 7.858.706, aqui incorporado por referência. Em particular, agentes de traslado de cadeia apropriados e informações relacionadas



estão listados na coluna 16, linha 39 à coluna 19, linha 44. Catalisadores apropriados são descritos na coluna 19, linha 45 à coluna 46, linha 19 e cocatalisadores adequados na coluna 46, linha 20 à coluna 51, linha 28. O processo é descrito em todo o documento, porém particularmente na coluna 51, linha 29 à coluna 54, linha 56. O processo é também descrito, por exemplo, nas seguintes patentes americanas Nos. 7.608.668; 7.893.166; e 7.947.793.

#### Interpolímero de Propileno- $\alpha$ -Olefina

[0047] O interpolímero de propileno-alfa-olefina é definido por ter sequências de propileno substancialmente isotáticas. Os interpolímeros de propileno-alfa-olefina incluem elastômeros à base de propileno (PBE). "Sequências de propileno substancialmente isotáticas" significa que as sequências possuem uma tríade isotática (mm) medida através de  $^{13}\text{C}$  NMR maior que 0,85; alternativamente, maior que 0,90; alternativamente, maior que 0,92; e alternativamente, maior que 0,93. Tríades isotáticas são bastante conhecidas no estado da técnica, e descritas, por exemplo, na patente americana No. 5.504.172 e publicação internacional No. WO 00/01745, que se referem à sequência isotática em termos de uma unidade triádica na cadeia molecular de copolímero determinada através de espectros  $^{13}\text{C}$  NMR.

[0048] O interpolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,1 a 500g/10 minutos (g/10 min), medida de acordo com ASTM D-1238 (a 230°C/2,16 kg). Todos os valores e subfaixas individuais de 0,1 a 500g/10 minutos estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a taxa de fluxo de fundido pode variar de um limite mínimo de 0,1g/10 minutos, 0,2g/10 minutos ou 0,5g/10 minutos

até um limite máximo de 500g/10 minutos, 200g/10 minutos, 100g/10 minutos ou 25g/10 minutos. Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,1 a 200g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,2 a 100g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,2 a 50g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,5 a 50g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 1 a 50g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 1 a 40g/10 minutos; ou alternativamente, o interpolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 1 a 30g/10 minutos.

[0049] O interpolímero de propileno/alfa-olefina tem uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão (Hf) de pelo menos 2 Joules/grama) a 30 por cento em peso (um Hf menor que 50 Joules/grama). Todos os valores e subfaixas individuais de 1 por cento em peso (um Hf menor que 2 Joules/grama) a 30 por cento em peso (um Hf menor que 50 Joules/grama) estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a cristalinidade pode variar de um limite mínimo de 1 por cento em peso (um Hf de pelo menos 2 Joules/grama), 2,5 por cento (um Hf de pelo menos 4 Joules/grama) ou 3 por cento (um Hf de pelo menos 5 Joules/grama) até um limite máximo de 30 por cento em peso (um Hf menor que 50 Joules/grama), 24

por cento em peso (um Hf menor que 40 Joules/grama), 15 por cento em peso (um Hf menor que 24,8 Joules/grama) ou 7 por cento em peso (um Hf menor que 11 Joules/grama). Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 Joules/grama) a 24 por cento em peso (um calor de fusão de menos que 40 Joules /grama); ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 Joules/grama a 15 por cento em peso (um calor de fusão de menos que 24,8 Joules/grama); ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 Joules/grama) a 7 por cento em peso (um calor de fusão menor que 11 Joules/grama); ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma cristalinidade na faixa de Hf menor que 8,3 J/g). A cristalinidade é medida através de calorimetria diferencial exploratória (DSC), conforme descrito na patente SP 7.199.203. O copolímero de propileno/alfa-olefina compreende unidades derivadas de propileno e unidades poliméricas derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefina. Comonômeros representativos utilizados na fabricação do copolímero de propileno/alfa-olefina são alfa-olefinas C<sub>2</sub>, e C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>; por exemplo, alfa-olefinas C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub>.

[0050] O interpolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 1 a 40 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina. Todos os valores e subfaixas individuais de 1 a 40 por cento em peso estão aqui incluídos

e descritos; por exemplo, o teor de comonômero pode variar de um limite mínimo de 1 por cento em peso, 3 por cento em peso, 4 por cento em peso, 5 por cento em peso, 7 por cento em peso, ou 9 por cento em peso, até um limite máximo de 40 por cento em peso, 35 por cento em peso, 30 por cento em peso, 27 por cento em peso, 20 por cento em peso, 15 por cento em peso, 12 por cento em peso, ou 9 por cento em peso. Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 1 a 35 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 1 a 30 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 3 a 27 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 3 a 20 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 3 a 15 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina.

[0051] O interpolímero de propileno/alfa-olefina tem uma densidade tipicamente menor que  $0,895 \text{ g/cm}^3$ ; ou alternativamente menor que  $0,890 \text{ g/cm}^3$ ; ou alternativamente, menor que  $0,880 \text{ g/cm}^3$ ; ou alternativamente, menor que  $0,870 \text{ g/cm}^3$ . O interpolímero de propileno/alfa-olefina tem uma densidade tipicamente maior que  $0,855 \text{ g/cm}^3$ ; ou alternativamente, maior que  $0,860 \text{ g/cm}^3$ ; ou alternativamente, maior que  $0,865 \text{ g/cm}^3$ .

[0052] O interpolímero de propileno/alfa-olefina tem uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) tipicamente menor que  $120^\circ\text{C}$ ; ou alternativamente,  $< 100^\circ\text{C}$ ; ou alternativamente,  $< 90^\circ\text{C}$ ; ou

alternativamente,  $< 80^{\circ}\text{C}$ ; ou alternativamente,  $< 70^{\circ}\text{C}$ ; e um calor de fusão ( $H_f$ ) tipicamente menor que 70 Joules por grama ( $\text{J/g}$ ) medido através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) conforme descrito em USP 7.199.203.

[0053] O interpolímero de propileno/alfa-olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD), definida como peso molecular médio ponderal dividida pelo peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de 3,5 ou menos; ou de 3,0 ou menos; ou de 1,8 a 3,0.

[0054] Tais interpolímeros de propileno/alfa-olefina são também descritos em detalhes nas patentes americanas Nos. 6.960.635 e 6.525.157. Tais interpolímeros de propileno/alfa-olefina estão disponíveis no mercado, fornecidos pela The Dow Chemical Company, sob o nome comercial de VERSIFY<sup>TM</sup> ou pela ExxonMobil Chemical Company, sob o nome comercial de VISTAMAXX<sup>TM</sup>.

[0055] Em uma concretização, os interpolímeros de propileno/alfa-olefina são ainda caracterizados como compreendendo: (A) entre 60 e menos que 100, preferivelmente entre 80 e 99 e mais preferivelmente entre 85 e 99 por cento em peso de unidades derivadas de propileno, e (B) entre mais que zero e 40, preferivelmente entre 1 e 20, mais preferivelmente entre 4 e 16, e ainda mais preferivelmente entre 4 e 15 por cento em peso de unidades derivadas de pelo menos um de etileno e/ou de uma  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_{4-10}$ ; e contendo uma média de pelo menos 0,001, preferivelmente uma média de pelo menos 0,005 e mais preferivelmente uma média de pelo menos 0,01 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos totais. O número máximo de ramificações de cadeia longa no copolímero de propileno/alfa-olefina não é crítico, embora tipicamente

não exceda 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos totais. O termo ramificação de cadeia longa, conforme aqui utilizado em relação a copolímeros de propileno/alfa-olefina, refere-se a uma extensão de cadeia de pelo menos um (1) carbono a mais do que uma ramificação de cadeia curta, e ramificação de cadeia curta, conforme aqui utilizado em relação a copolímeros de propileno/alfa-olefina refere-se a uma extensão de cadeia de dois (2) carbonos a menos que o número de carbonos no comonômero. Por exemplo, um interpolímero de propileno/1-octeno tem cadeias principais com ramificações de cadeia longa com pelo menos sete (7) carbonos de extensão, embora essas cadeias principais também tenham ramificações de cadeia curta com apenas seis (6) carbonos de extensão. Tais copolímeros de propileno/alfa-olefina são também descritos em detalhes na publicação de patente americana No. 2010-0285253 e publicação de patente internacional No. WO 2009/067337.

#### Copolímero de Polipropileno Aleatório

[0056] Os polímeros de propileno aleatório tipicamente compreendem 90 ou mais unidades em moles por cento derivadas de propileno. O restante das unidades no copolímero de propileno é derivado de unidades de pelo menos uma  $\alpha$ -olefina. No contexto da presente invenção, copolímero de polipropileno aleatório não são interpolímeros de propileno/alfa-olefina.

[0057] O componente alfa-olefina do copolímero de propileno é preferivelmente etileno (considerado uma  $\alpha$ -olefina para fins da presente invenção) ou uma  $\alpha$ -olefina C<sub>4-20</sub> linear, ramificada ou cíclica. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas C<sub>4-20</sub> incluem 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-

dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, e 1-octadeceno. As  $\alpha$ -olefinas também podem conter uma estrutura cíclica tal como ciclohexano ou ciclopentano, resultando em uma  $\alpha$ -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) e vinil ciclohexano. Embora não sejam  $\alpha$ -olefinas no sentido clássico do termo, para fins da presente invenção, certas olefinas cíclicas, tais como norborneno e olefinas relacionadas, particularmente 5-etileno-2-norborneno, são  $\alpha$ -olefinas e podem ser usadas em lugar de algumas ou de todas as  $\alpha$ -olefinas acima descritas. De forma similar, estireno e suas olefinas relacionadas (por exemplo,  $\alpha$ -metilestireno, etc.) são  $\alpha$ -olefinas para fins da invenção. Copolímeros de propileno aleatórios ilustrativos incluem, embora não se restrinjam a propileno/etileno, propileno/1-butenos, propileno/1-hexeno, propileno/1-octeno e similares. Terpolímeros ilustrativos incluem monômero de etileno/propileno/1-octeno, de etileno/propileno/1-butenos e de etileno/propileno/dieno (EPDM).

[0058] Em uma concretização, o copolímero de polipropileno aleatório tem uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) determinada através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) que é maior que a  $T_m$  do copolímero de propileno/alfa-olefina. Um procedimento DSC aceitável para determinar a temperatura de fusão do copolímero de polipropileno aleatório e do copolímero de propileno/alfa-olefina é descrito em USP 7.199.203. Em uma concretização, o copolímero de polipropileno aleatório tem uma  $T_m$  maior que 120°C, e/ou um calor de fusão maior que 70 J/g (ambos medidos através de DSC) e preferivelmente, porém não necessariamente, preparados através de catálise Ziegler-Natta.

#### Homopolímero de Polipropileno

[0059] O componente de polímero de polipropileno pode ser homopolímero de propileno. Não há restrição específica quanto ao método para preparar o polímero de propileno. Porém, em geral, o polímero é obtido através da homopolimerização de propileno em reator de estágio único ou de estágios múltiplos. Métodos de polimerização incluem alta pressão, pasta, gás, em massa ou em solução, ou uma combinação destes, utilizando um catalisador tradicional Ziegler-Natta ou um sistema catalítico de local único ou metalocênico. O catalisador utilizado é preferivelmente um que possua alta isoespecificidade. A polimerização pode ser conduzida através de processo contínuo ou em batelada e pode incluir o uso de agentes de transferência de cadeia, varredores/eliminadores, ou outros aditivos conforme julgados aplicáveis.

#### Copolímero de Etileno/Alfa-olefina Homogeneamente Ramificado

[0060] Os copolímeros de etileno/alfa-olefina homogeneamente ramificados úteis na prática da presente invenção podem ser preparados com catalisador de local único, tal como o catalisador metalocênico ou catalisador de geometria constrita e tipicamente possuem um ponto de fusão menor que 105, preferivelmente menor que 90, mais preferivelmente menor que 85, ainda mais preferivelmente menor que 80, e ainda mais preferivelmente menor que 75°C. O ponto de fusão é medido através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) conforme descrito, por exemplo, em USP 5.783.638. Tais copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina com baixo ponto de fusão frequentemente exibem flexibilidade e propriedades termoplásticas desejáveis úteis na fabricação das estruturas multicamada da presente invenção.



[0061] A  $\alpha$ -olefina é preferivelmente uma  $\alpha$ -olefina  $C_{3-20}$  linear, ramificada ou cíclica. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas  $C_{3-20}$  incluem propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, e 1-octadeceno. As  $\alpha$ -olefinas também podem conter uma estrutura cíclica tal como ciclohexano ou ciclopentano, resultando em uma  $\alpha$ -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) e vinil ciclohexano. Embora não sejam  $\alpha$ -olefinas no sentido clássico do termo, para fins da presente invenção, certas olefinas cíclicas, tais como norborneno e olefinas relacionadas, são  $\alpha$ -olefinas e podem ser usadas em lugar de algumas ou de todas as  $\alpha$ -olefinas acima descritas. De forma similar, estireno e suas olefinas relacionadas (por exemplo,  $\alpha$ -metilestireno, etc.) são  $\alpha$ -olefinas para fins da invenção. Copolímeros de etileno/alfa-olefina homogeneamente ramificados ilustrativos incluem etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, e similares. Terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno e etileno/buteno/estireno. Os copolímeros podem ser aleatórios ou em bloco.

[0062] Exemplos mais específicos de interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogeneamente ramificados úteis na presente invenção incluem copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineares homogeneamente ramificados (ex: TAFMER® de Mitsui Petrochemicals Company Limited e EXACT® da Exxon Chemical Company) e polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina homogeneamente ramificados, substancialmente lineares (ex: polietileno AFFINITY® e ENGAGE® da The Dow Chemical Company). Os copolímeros de etileno substancialmente lineares são

especialmente preferidos e mais amplamente descritos nas patentes americanas Nos. 5.272.236, 5.278.272 e 5.986.028. Misturas de qualquer um desses interpolímeros podem também ser usadas na prática da presente invenção. No contexto da presente invenção, interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogeneamente ramificados não são copolímeros olefínicos em bloco.

#### Carga/Enchimento-Retardante de Chama Livre de Halogênio

[0063] Um retardante de chama livre de halogênio é utilizado nas formulações para conferir propriedades de resistência à chama. Por "livre de halogênio" entende-se que as moléculas do retardante de chama não contêm átomos de halogênio, conforme se entende geralmente no estado da técnica química. As formulações de polímero carregado com retardante de chama aqui providas são capazes de manter características de fabricação desejáveis com altos níveis de carga/enchimento. A obtenção de cargas de enchimento de aproximadamente 50 por cento em volume e maiores, enquanto ao mesmo tempo mantêm propriedades mecânicas adequadas, é favorável à formulação de composições econômicas. Além disso, as composições aqui providas, em certas concretizações, podem manter propriedades mecânicas desejáveis, em relação a uma ampla gama de níveis de carga/enchimento.

[0064] Cargas úteis nas composições incluem, embora não se restrinjam a alumina, óxido de magnésio, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio, polifosfatos, aminas impedidas, fibras de vidro, nanoargilas, óxido de zinco, silicato de alumínio, silicato de cálcio, dióxido de titânio, titanatos, microesferas de vidro e giz. Compostos particularmente preferidos são triidrato de alumínio ou

hidróxido de magnésio. Em certas concretizações, a carga é selecionada de carbonato de cálcio e de sulfato de bário. Cargas resistentes à combustão que podem ser usadas nas composições incluem óxido de antimônio, triidrato de alumínio, hidróxido de magnésio e boratos. A quantidade da carga depende de sua densidade; quanto maior a densidade da carga, maior a quantidade a ser adicionada à formulação sem afetar apreciavelmente a fração volumétrica daquela carga. O nível de carga em uma composição de mistura pode ser descrito em peso ou volume. A porcentagem volumétrica da carga pode ser estimada pela equação:

$$\% \text{ vol } F = [(\% \text{ peso } F / pF) \times 100\%] / [(\% \text{ peso } F / pF) + \sum (\% \text{ peso } i / p_i)]$$

[0065] onde % vol F é igual à porcentagem volumétrica da carga na composição final, % peso F é igual a 5 por cento em peso da carga; pF é a densidade da carga medida em gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>); % peso i é a porcentagem em peso do componente ith; pi é a densidade do componente ith em gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>).

[0066] Consequentemente, o nível da carga é aqui discutido em termos de porcentagem em peso de carga, com base no peso total da composição. O tamanho de partícula da carga tem algum efeito sobre a quantidade de carga utilizada nas composições. Cargas com tamanho de partícula fino geralmente têm a tendência de resultar em viscosidades de mistura mais altas, embora proporcionando resistência física melhorada. Também são mais caras. O uso de carga fina, especialmente em alto carregamento de enchimento/carga, resulta em uma superfície de extrudado mais lisa quando a mistura fundida é extrudada através de um orifício de matriz. Os atuais benefícios de se utilizar carga com tamanho de partícula fino

em composições poliméricas carregadas são descritos na patente americana No. 4.263.196, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Nas composições representativas aqui providas, o hidróxido de magnésio utilizado tem um tamanho de partícula entre cerca de 0,65 micron e 0,95 micron.

[0067] Em certas concretizações, o uso de muitos tipos de cargas ou suas combinações é possível sem alterar as propriedades das composições poliméricas carregadas. Por exemplo, a inclusão de triidrato de alumínio (ATH,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ou de hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) é altamente desejável quando o retardante de chama ou as composições com tendência à baixa emissão de fumaça são desejados. Finalmente, cargas com relações de aspecto variadas, tais como talco, mica, de altamente aciculares (wolastonita, por exemplo) a redondas (esferas de vidro, por exemplo) podem também ser empregadas para alterar relações, tais como resistência à tração ou alongamento. A carga está presente em uma quantidade variando de 30% a 95% em peso total das composições poliméricas carregadas aqui providas. Em certas concretizações, a carga está presente em uma quantidade variando de 40% a 90%, de 45% a 85%, de 50% a 85%, de 60% a 81% em peso total da composição.

#### Aditivos

[0068] Uma variedade de aditivos adicionais pode ser usada nas formulações da presente invenção. Os aditivos incluem, embora não se restrinjam a antioxidantes; modificadores tensoativos; agentes antibloqueio; plastificantes; óleos de processamento, agentes reticuladores, dispersantes, agentes de sopro, estabilizantes UV, agentes antimicrobianos, tais

como organometálicos, isotiazolonas, organoenxofres e mercaptanos; antioxidantes, tais como fenólicos, aminas secundárias, fosfitos e tioésteres; agentes antiestáticos, tais como compostos de amônio quaternário, aminas e compostos etoxilados, propoxilados ou de glicerol; estabilizantes hidrolíticos; lubrificantes, tais como ácidos graxos, alcoóis graxos, ésteres, amidas graxas, estearatos metálicos, ceras parafínicas e microcristalinas, silicones e ésteres de ácido ortofosfórico; neutralizantes ácidos ou varredores de halogênio, tais como óxido de zinco; agentes de desmoldagem, tais como sólidos de partícula fina ou em pó, sabões, ceras, silicones, poliglicóis e ésteres complexos, tais como triestearato de trimetilol propano ou tetraestearato de pentaeritritol; pigmentos, tinturas e corantes; estabilizantes de calor, tais como mercaptídeos de organoestanho, um octil éster de ácido tioglicólico e um carboxilato de bário ou cádmio; estabilizantes de luz ultravioleta, tais como amina impedida, um o-hidroxifenilbenzotriazol, um 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona, um salicilato, um cianoacrilato, um quelato de níquel e um malonato de benzilideno e oxalanilida; varredores de ácido; e zeólitas, crivos moleculares e outros desodorizantes conhecidos.

[0069] Outros aditivos incluem aditivos para melhorar a resistência a arranhões/riscos, tais como polidimetil siloxano (PDMS), ou polidimetil siloxano funcionalizado, ou IRGASURF®SR 100 (da Ciba Specialty Chemicals) ou formulações para melhorar a resistência a arranhões/riscos contendo erucamida. Polidimetil siloxanos funcionalizados incluem, porém não se restringem a polidimetil siloxano funcionalizado

com hidroxila, polidimetil siloxano funcionalizado com amina, polidimetil siloxano funcionalizado com vinila, polidimetil siloxano funcionalizado com arila, polidimetil siloxano funcionalizado com alquila, polidimetil siloxano funcionalizado com carboxila, polidimetil siloxano funcionalizado com mercaptano, e derivados dos mesmos. Um habilitado na técnica pode prontamente determinar as quantidades de aditivos necessários, com base na aplicação envolvida.

[0070] Aditivos antioxidantes e antiozonizantes para uso na invenção incluem fenóis, bisfenóis e tiobisfenóis impedidos; hidroquinonas substituídas; tris(alquilfenil)fosfitos; dialquiltiodipropionatos; fenilnaftilaminas; difenilaminas substituídas; p-fenilenodiaminas substituídas com dialquila, alquil arila e diarila; diidroquinolinas monoméricas e poliméricas; 2-(4-hidroxi-3,5-t-butilanilina)-4,6-bis(octiltio)1,3,5-triazina, hexaidro-1,3,5-tris- $\beta$ -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionil-s-triazina, 2,4,6-tris(n-1,4-dimetilpentilfenileno-diamino)-1,3,5-triazina, tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil)isocianurato, dibutilditiocarbamato de níquel, 2-mercaptotolilimidazol e suas ceras de sal de zinco, petróleo e similares.

[0071] Os aditivos podem ser usados em quantidades de 0,01% em peso ou menos a 10% em peso ou mais com base no peso da composição.

[0072] A formulação pode ainda compreender um ou mais polímeros termoplásticos inclusive, embora não restritos a graus funcionais de poliolefinas, sejam enxertados ou copolímeros, com porções tais como ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido acrílico e metacrílico, acetato de vinila,

ou como ionômeros. Grupos funcionais tendem a aumentar a aceitação de carga e podem também aumentar a resistência ao fogo.

[0073] Para alimentar aditivos altamente concentrados na composição final, alguns aditivos podem ser pré-combinados com matriz poliolefínica na forma de ligante. Para certos exemplos,  $\text{TiO}_2$  adicional é adicionado aos compostos existentes através de um lote padrão de 50% em peso em um portador de PP de baixa viscosidade a 40% em peso.

[0074] As formulações podem ter uma Relação Orgânico/Inorgânico específica. Isso é definido como: polímero(s) + aditivos orgânicos (A/O, UV, etc.) dividido por  $\text{TiO}_2$  + carga inorgânica, todos em porcentagem em peso. Os termos "orgânica" e "inorgânica" têm significados conforme compreendidos no estado da técnica. O  $\text{TiO}_2$  não tem desempenho como retardante de chama (não libera água), mas também não contribui para carga de combustível das formulações, podendo, por isso, fazer diferença na resistência ao fogo. A relação orgânica/inorgânica é preferivelmente menor que 0,35 e pode também ser de 0,200 a 0,340, 0,220 a 0,330 ou de 0,230 a 0,320.

[0075] As formulações podem também ter uma Relação de Polímero/Retardante de Chama. Isso é definido como polímero(s) + aditivos orgânicos (A/O, UV, etc.) dividido pela carga inorgânica (não incluindo  $\text{TiO}_2$ , todos em porcentagem em peso). O retardante de chama livre de halogênio não contribui para carga de combustível e libera água acima de seu ponto de decomposição ( $270^\circ\text{C}$  para  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). A relação polímero/retardante de chama é preferivelmente menor que 0,35 e pode também ser de 0,20 a 0,34, 0,22 a 0,33,

ou de 0,23 a 0,32.

#### Dispersão

[0076] Um método alternativo para preparar um revestimento resistente ao fogo sobre um substrato de não-tecido ou de tecido consiste em utilizar uma dispersão de poliolefina como matriz polimérica. Dispersões de poliolefina podem ser preparadas pelo processo de amassar sob fusão o produto de um ou mais polímeros termoplásticos e de um ou mais agentes estabilizantes na presença de água e de um ou mais agentes neutralizantes, sendo que a dispersão aquosa tem um tamanho médio volumétrico de partícula na faixa de 0,05 a 5µm, um pH na faixa de 8 a 11, um teor total de sólidos na faixa de 35 a 65 por cento em peso de um ou mais polímeros termoplásticos e de um ou mais agentes estabilizantes, e/ou de 35 a 65 por cento em peso de água, com base no peso da dispersão aquosa. O método para produzir a dispersão aquosa compreende as etapas de (1) amassar sob fusão um ou mais polímeros termoplásticos e um ou mais agentes estabilizantes na presença de água e um ou mais agentes neutralizantes para formar uma mistura emulsificada; (2) diluir também dita mistura emulsificada com água adicional, enquanto opcionalmente, remove calor de dita mistura emulsificada; (3) formar assim partículas poliméricas sólidas dispersadas em água, (4) produzir desta forma dita dispersão aquosa. O teor de água inicial para formar a mistura emulsificada é tipicamente menor que 5 por cento; por exemplo, de 1 a 3 por cento em peso de água com base no peso da mistura emulsificada. A etapa adicional de diluição aumenta o teor de água da dispersão até uma faixa de 35 a 65 por cento em peso de água com base no peso da dispersão. Os polímeros descritos



no presente pedido de patente podem ser convertidos em dispersões estáveis à base de água através dos processos de dispersão mecânica descritos em US7803865, US7763676 e US7935755, na medida em que descrevem o processo para tais dispersões. São tipicamente fabricados com sólidos na faixa de 40 a 60% com um pH na faixa de 8 a 11. Podem ser usados com uma ampla gama dos aditivos utilizados para formular revestimentos líquidos. Esses ingredientes incluem, embora não se restrinjam a espessantes, dispersantes, agentes molhantes, solventes, cargas, pigmentos, corantes, estabilizantes UV, antiespumantes, e aditivos retardantes de chama, tal como hidróxido de magnésio. O revestimento formulado, incluindo a dispersão polimérica e o retardante de chama, pode ser aplicado a um não-tecido ou a um tecido através de métodos de revestimento, inclusive lâmina, rolo de contato superior, prensa de colagem, cortina ou spray. A água excedente é então removida em um processo de secagem (ar aquecido por convecção e/ou combinado com aquecedores infravermelhos) e o item revestido é recuperado. O item revestido pode também ser tratado para aumentar o desempenho e adaptar o item final para diferentes aplicações (primer para printabilidade, por exemplo). Em geral, as temperaturas de secagem necessárias ficam ligeiramente acima do ponto de fusão do polímero utilizado na dispersão poliolefínica. Isso permite o uso de fibras no não-tecido ou tecido que tenha menor resistência térmica. Assim, as fibras de polipropileno podem ser usadas com revestimentos à base de água de dispersões poliolefínicas, ao passo que fibras de poliéster são preferidas para sistemas em que o revestimento é aplicado através de extrusão de fundido ou calandragem.

#### Camada de Tecido (Substrato)

[0077] A formulação pode ser usada sobre um substrato de uma camada de tecido compreendendo um material polimérico que pode ser tecido fiado, não-tecido, malha, filamentado, fiação contínua, etc., podendo compreender fibra natural e/ou sintética. Em uma concretização, a camada de tecido é um material não-tecido, polimérico, de fiação contínua com um peso de 50-500, mais tipicamente de 150-400 e ainda mais tipicamente de 200-350 gramas por metro quadrado ( $\text{g/m}^2$ ). Tecidos que podem ser usados na prática da presente invenção incluem, embora não se restrinjam a algodão, seda, e vários sintéticos baseados em poliolefinas (ex: polietileno, polipropileno, etc.), poliamida, poliéster, poliuretano (ex: material spandex), fibras de vidro, aramidas ou fibras de carbono, fibras metálicas, e similares. Em uma concretização, o tecido preferido é preparado com poliéster, polietileno ou polipropileno. O tecido pode ser submetido a um tratamento de pré-laminação, por exemplo, tratamento de superfície por efeito corona, impregnação, etc., ou não, e a espuma ou camada superior de pele é finalmente laminada a quente sobre ele.

[0078] "Calandragem" e termos similares significam, no contexto da presente invenção, um processo mecânico no qual um polímero fundido é convertido em folha, passando-se o polímero fundido por uma série de cilindros para coalescer, achatar e alisar o polímero, transformando-o em folha ou filme. "Laminação/laminar" e termos similares significam um processo no qual um filme, tipicamente de plástico ou material similar, é aplicado a um substrato que pode ser outro filme. O filme pode ser aplicado ao substrato com ou

sem adesivo. Se for sem adesivo, o filme e/ou substrato pode ser aquecido para executar a laminação por calor ou fusão. Laminações são produtos de um processo de laminação, sendo esses produtos apresentados em multicamada, ou seja, compreendem pelo menos duas camadas, uma camada de filme em contato com uma camada base ou substrato.

[0079] Estruturas multicamada compreendendo a formulação podem ser fabricadas, por exemplo, utilizando os mesmos processos convencionais de calandragem e laminação utilizados para couro artificial à base de PVC. Resinas à base de propileno-etileno podem ser facilmente utilizadas neste processo pelo fato de sua pegajosidade à superfície do cilindro ser pequena em comparação com outros copolímeros à base de etileno/propileno. A temperatura de transição vítrea de copolímero de propileno-etileno é relativamente mais alta que a do copolímero de etileno/alfa-olefina que possui um módulo elástico e pegajosidade altos.

[0080] Um dos fatores importantes no processo de calandragem consiste em otimizar a condição de inclinação lateral do cilindro ("roll banking"), condição bastante conhecida no estado da técnica. Isso indica boa mistura sob fusão das resinas. Geralmente uma alta tensão de fundido requer resina com alto peso molecular, embora resinas com peso molecular alto não sejam facilmente fundidas na mistura em cilindro. Para boas condições de inclinação lateral, é necessário equilíbrio entre tensão de fundido e fusão de fundido.

#### Impressão/Revestimento

[0081] Os artigos em multicamada podem receber impressões sobre sua superfície. A ativação de superfície pode ser

obtida através de vários meios conhecidos no estado da técnica, tais como corona, plasma ou tratamento com chama, ou através de fluoração para gerar superfícies de membrana com energia de ativação suficiente. Em seguida, a impressão é realizada com as tintas e processos de impressão do estado da técnica.

#### Métodos

[0082] A densidade é medida de acordo com ASTM D 792-03, Método B, em isopropanol.

Índice de fusão - ASTM 1238, 2,16 kg @ 190°C (I<sub>2</sub>); ISO 1133, 2,16 kg @ 190°C; ISO 1133, 5 kg@190°C

[0083] Taxa de fluxo de fundido - ASTM 1238, 2,16 kg @ 230°C; 2,16 kg @ 230°C; ISO 1133, 5 kg@190°C

[0084] Método GPC - O sistema cromatográfico de permeação pode ser instrumentos tais como os modelos PL-210 ou modelo PL-220 da Polymer Laboratories. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 140°C. São utilizadas três colunas Mistas-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo de 1,0 ml/minuto. A calibração do conjunto de coluna GPC é conduzida com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas tipo "coquetel" com pelo menos uma dezena de separações entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de

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

$$M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}}), \text{ ou } M_{\text{polipropileno}} = 0,645 (M_{\text{poliestireno}})$$

[0085] Os cálculos de peso molecular equivalente de polipropileno são realizados utilizando a versão 3.0 de software TriSEC Viscotek.

[0086] Polidispersidade (PDI) ou Distribuição de Peso Molecular (MWD) - a polidispersidade dos polímeros utilizados na presente invenção é tipicamente descrita como "estreita". "Polidispersidade estreita", "distribuição de peso molecular estreito", "MWD estreito" e termos similares significam uma relação ( $M_w/M_n$ ) de peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) para peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) medido através de GPC.

[0087] Os resultados de Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados em um DSC Q1000 da TA Instruments equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. Utiliza-se um fluxo de gás de purga de nitrogênio a 50 ml/min. A amostra é prensada em um filme fino e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada ao ar até temperatura ambiente (25°C). Cerca de 3-10 mg de

material é então cortado em um disco de 6 mm de diâmetro, pesado com precisão, e colocado em um recipiente leve de alumínio (ca 50 mg) que é posteriormente fechado por compressão. O comportamento térmico da amostra é investigado com o seguinte perfil de temperatura: a amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica por 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada a -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra é então aquecida a 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. São registradas as curvas de resfriamento e a segunda curva de aquecimento.

[0088] O pico de fusão DSC, ou temperatura de fusão ( $T_m$ ) é medido como o máximo na taxa de fluxo térmico (W/g) com respeito à linha de base linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão, utilizando uma linha de base linear. A calibração do DSC é realizada conforme a seguir descrito. Primeiramente, uma linha de base é obtida operando-se um DSC a partir de -90°C sem amostra no recipiente de alumínio DSC. Então 7 miligramas de amostra de índio fresca é analisada aquecendo-se a amostra a 180°C, resfriando-se a amostra para 140°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min, e em seguida mantendo-se a amostra isotermicamente a 140°C por 1 minuto, e então aquecendo-se a amostra de 140°C para 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O calor de fusão e o início da fusão da amostra de índio são determinados e verificados para que se situem na faixa de 0,5°C de 156,6°C para o início da fusão e na faixa de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o final da fusão. Então água

deionizada é analisada resfriando-se uma gotícula da amostra fresca no recipiente do DSC de 25°C para -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C por minuto. A amostra é mantida isotermicamente a -30°C por 2 minutos e aquecida a 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O início da fusão é determinado e verificado para que se situe na faixa de 0,5°C de 0°C.

[0089] Cristalinidade - O fator utilizado para converter calor de fusão específico,  $\Delta H_f$ , % em peso nominal de cristalinidade é de 165 J/g (para polímeros à base de propileno) e 292 J/g (para polímeros à base de etileno) = 100% em peso de cristalinidade. (Uso de um fator de conversão diferente poderia mudar os detalhes dos resultados, mas não conclusões substantivas). Com esse fator de conversão, a cristalinidade total de uma amostra (unidades: % peso de cristalinidade) é calculada como 100% vezes  $\Delta H_f$  dividida por 165 ou 292 J/g. E, com esse fator de conversão, 1% de cristalinidade residual corresponde a 1,65 J/g (baseado em P) ou 2,92 J/g (baseado em E).

[0090] Resistência à tração - EN ISO 527-1 a 100 mm/min.

[0091] Módulo - ISO 527-3, módulo secante a 2%

[0092] Alongamento - EN ISO 527-1 a 100 mm/min

[0093] Teste de solda - A soldagem de polímeros descreve o processo de combinar (ligar) superfícies de material sob pressão e temperatura, geralmente requerendo fusão total ou parcial de componentes para combinar. A soldagem de polímeros requer compatibilidade de pares de material para combinação. A selagem térmica aqui descrita é um tipo de soldagem. Fontes térmicas para soldagem ou selagem podem ser providas por ar quente, condução de calor, irradiação infravermelha, atrito

mecânico, exposição ultrassônica, ou alta frequência. Os sistemas de soldagem a quente, por exemplo, sistemas manuais tais como TRIAC-S da LEISTER (Suíça) são comumente utilizados para a soldagem de membranas para edifícios e construção. Para olefinas termoplásticas, temperaturas de consolidação na faixa de 280 a 400°C são consideradas para soldagem a quente. O método comum de teste para olefinas consiste em limpar as superfícies da amostra com acetona e então soldar as amostras ao longo de uma largura de 5cm. Tiras de amostra com "1,5cm de largura por 150 mm de comprimento" foram cortadas perpendicularmente em relação à junta de soldagem, e ao longo da junta (membranas unidas - fluxo sobreposto no centro da tira). Após 24 horas de armazenamento em condições ambientais, foram conduzidos os testes de tração/rasgamento sobre as tiras soldadas. O requisito no setor de edificação e construção é que a falha da amostra ocorra na área laminar e não na junta de solda. A delaminação da junta não é tolerada. As Figuras ilustrando vários aspectos do teste são mostradas na Figura 2 - Figura 5.

[0094] Inflamabilidade - EN 11925-2; BS 7837; EN 13823.

#### Exemplos



Tabela 2 - Descrição de Materiais

Material	Descrição
OBC	INFUSE™9100-Densidade 0,877 g/cc, 1,0 I <sub>2</sub> g/10 min (ASTM D-1238; 2,16 kg@190°C) - da The Dow Chemical Company
Copolímero de propileno/alfa-olefina	VERSIFY™ 4200 - Densidade 0,876 g/cc, 25 MFR g/10 min (ASTM D-1238; 2,16 kg@230°C); cristalinidade 29% em peso, T <sub>m</sub> 84°C - da The Dow Chemical Company
Portador	PP baixo fluxo como portador para aditivos
Antioxidante	IRGANOX®B225 - mistura 50/50 de IRGAFOS 168 (2,4-di-ter-butilfenil)fosfito) e IRGANOX 1010 (pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil]propionato]) fenólico impedido da Ciba, agora associada BASF
Estabilizante de luz amina impedida (HALS)	CHIMASSORB™2020 - da Ciba, agora associada BASF - polímero 1,6-hexanodiamina,N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) com 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, produtos de reação com N-butil-1-butanamida e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina
Corante	TiO <sub>2</sub> - KRONOS™ 2220 - da Kronos
Mg(OH) <sub>2</sub>	MAGNIFIN™H10MV da Albermarle/Martinswerk

[0095] As amostras destes compostos são produzidas utilizando um amassador interno. Em princípio, pode-se utilizar qualquer processo de combinação contínuo ou descontínuo para a preparação dos compostos, tais como misturadores Banbury, calandras, extrusoras de dupla rosca corrotativas, coamassadores, conhecidos no estado da técnica.

[0096] Numa segunda etapa, os compostos são extrudados utilizando uma extrusora monorrosca de 80 mm em condições de extrusão de olefina com um perfil de temperatura progressivo iniciando a 80°C no funil e terminando com um ajuste de flange de 210°C. Em princípio, qualquer processo padrão de extrusão direta, extrusão ou calandragem de fundido para olefinas pode ser usado para prover um fundido homogêneo para moldagem ou revestimento de tecidos.

[0097] Após a extrusora, o fundido é moldado a temperaturas de massa na faixa de 210°C a 240°C através de uma matriz plana em fenda e alimentado por uma calandra de três cilindros. Na abertura entre cilindros ("nip") do primeiro espaço da calandra, o fundido é revestido sobre uma tela (encerado) de malha resistente.

[0098] Os dados específicos da tela são: 3,5x3,5 ponto circular; 2200 PET x 2200 PET; 165g/m<sup>2</sup>; tração da urdidura: 260 daN/5cm; tração da trama: 260 daN/5cm.

[0099] Em princípio, qualquer tela com resistência mecânica e dimensional suficiente para atender aos requisitos de uso final, e com suficiente adesão às camadas de polímero pode ser utilizada. Podem também ser usadas as telas de fibras de carbono, fibras de vidro, PP ou PE, até mesmo metálicas.

[0100] Esse revestimento por extrusão pode ser realizado em etapas separadas, de acordo com o desenho de produto final desejado. Para os exemplos:

[0101] Etapa 1: Extrusão da camada inferior: revestimento de primeira passagem da tela.

[0102] Etapa 2: Extrusão da camada superior, revestimento de segunda passagem e final.

[0103] Conforme necessário, camadas adicionais podem ser extrudadas ou colaminadas, tais como camadas de bloqueio, camadas superiores coloridas, etc.

[0104] Para os Exemplos, a espessura total das membranas situa-se entre 0,55 e 0,65 mm.

[0105] O desenho da membrana resultante é ilustrado na Figura 6.

[0106] As propriedades físicas das membranas revestidas foram então determinadas de acordo com EN ISO 527-1 em

aparelho de teste de tração. A resistência à tração e o alongamento na ruptura foram medidos a uma velocidade de estiramento de 100 mm/min. O módulo secante foi determinado no início do teste de tração a 2% alongamento (2% módulo secante).

[0107] Além disso, as amostras termossoldadas foram preparadas com um sistema manual Leister Triac de acordo com as Figuras 2-5. Para as amostras soldadas, a resistência à delaminação foi testada em um aparelho de teste de tração para tiras com 50mm de largura sob velocidade de estiramento de 100 mm/min. A Tabela 3 relaciona os resultados do teste mecânico e dos ensaios de soldagem.

[0108] É evidente que os tecidos revestimentos atendem aos requisitos comuns de resistência física e flexibilidade. Os ensaios de soldagem produziram excelentes resultados de resistência à delaminação, com as amostras para todas as formulações quebrando fora da junta de solda.

[0109] Após a caracterização física dos tecidos revestidos, a retardância de chama e a reação ao fogo são testadas de acordo com as normas europeias comuns para membranas para edifícios e construção. Foram conduzidos os testes seguintes:

- . EN 11925-2 - Ensaio em queimador pequeno, combustão na borda e na superfície
- . BS (Norma Britânica 7837), combustão na borda
- . EN 13823 (ensaio de objeto isolado em combustão).

Tabela 3 – Formulações

Ex. #	Polímeros			Aditivos			FR	Total	Relações	
	OBC	PBE	Por-ta-dor	Anti-Oxi-dante	HALS	TiO <sub>2</sub>	Mg (OH) <sub>2</sub>		Relação org/inorg.	Relação Polímero/ret.chama
	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso		% peso	% peso
A	24,6	8,2	--	0,10	0,25	1,3	66	100	0,495	0,51
B	21,7	7,2	--	0,09	0,22	1,2	70	100	0,414	0,42
C	19,2	6,4	--	0,08	0,19	1,0	73	100	0,350	0,35
1	17,0	5,7	--	0,07	0,17	2,3	75	100	0,297	0,31
2	14,9	5,0	1,7	0,06	0,16	5,8	72	100	0,279	0,30
3	14,1	4,7	--	0,06	0,14	1,9	79	100	0,235	0,24
4	15,1	5,0	--	0,06	0,15	7,1	73	100	0,256	0,28
5	14,9	5,0	1,7	0,06	0,15	5,8	72	100	0,279	0,30

D (aditivo FR baixo Br à base de PVC)

E (aditivo FR alto Br à base de PVC)

Tabela 4: Propriedades Físicas e Resultados de Soldagem

Ex. #	MFI (ASTM 1238) 190°C/ 10min	Densidades/ pesos		Mecânicos (sobre tecidos reforçados com tela)				Soldagem	
		Compo- sto [g/cm <sup>3</sup> ]	Peso Mem- brana [g/m <sup>2</sup> ]	Espes- sura [mm]	Resist. tração máx. [Mpa]	Módu- lo [Mpa]	Along. Ruptu- ra (%)	Resist. Des- casc. médio [N/50mm]	Quebra fora junta [-]
Req. comuns		na	na		>20	<500	>10	n.s.	sim
A	2,95	1,55	695	0,54	38	387	24	2,1	sim
B	1,89	1,62	671	0,53	33	438	33	1,64	sim
C	1,40	1,68	840	0,62	29	450	25	1,96	sim
1	0,70	1,75	900	0,6	26	544	26	1,5	sim
2	0,50	1,79	1046	0,61	25	387	16	1,9	sim
3	0,23	1,83	940	0,64	18	411	23	0,67	sim
4	0,07	1,84	930	0,58	--	--	15	--	--
5	0,50	1,79	1211	0,78	22	400	17	--	--
D				0,52	27	602	10	--	--
E				0,52	27	602	10	--	--

Tabela 5 - Resultados de Testes de Inflamabilidade

	Ensaio fogo EN 11925-2							Ensaio fogo BS 7837														
	Combustão borda			Combustão superf.				Combustão borda			Combustão superfície				EN 13823 (SBI - requisitos para classe B-s1-d0)							
Ex. #	Tempo queima[s]	Comp.queima [mm]	Tempo a 150 mm[s]	Got. Queima [-]	Tempo queima [s]	Comp.queima [mm]	Tempoa 150 mm[s]	Got. Queima [-]	Duração chama [s]	Extensão dano, comp.[mm]	Extensão dano, larg.[mm]	Got. Queima [-]	Duração chama [s]	Extensão dano, comp.[mm]	Extensão dano, larg.[mm]	Got. Queima [-]	Form. orif.[-]	Lib.calor total THR <sub>600</sub> [kW]	FIGRA(taxa cresc. fogo) [W/s]	SMOGRA(taxa cresc.fumaça) [m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]	TSP (prod.total fumaça [m <sup>2</sup> ]	Got. queima [-]
Req.	n.s.	<150		não	n.s.	<150		não	<5	-	-	-	-	-	<147	não	não	<7,5	<120	<30	<50	não
A	>30	>150	26	não	>30	>150	23	não	50	>147	>147	não	--	--	--	-	-	1,3	93	0	17,6	não
B	>30	>150	33	não	>30	>150	40	não	50	>147	>147	não	2	20	10	não	sim	0,5	82	0	16,1	não
C	>30	110	na	não	>30	140	na	não	50	140	30	não	0	10	10	não	sim	-	-	-	-	-
1	27	115	na	não	>30	140	na	não	6	40	20	não	0	10	5	não	não/sim	-	-	-	-	-
2	30	122	na	não	3	25	na	não	3	10	10	não	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	12	70	na	não	0	50	na	não	0	10	10	não	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	18	110	na	não	0	60	na	não	4	25	15	não	2	15	10	não	sim	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	>30	>150	20	sim	-	-	-	-	50	130	110	sim	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H	0	65	na	não	0	140	na	não	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0	0	23,6	não

[0110] A aprovação no teste EN 11925-2 em combinação com EN 13823 na classificação B-s1-d0 classificam as membranas de acordo com EN 13501-5 na classe B que é nova para tecidos e membranas livres de halogênio revestidos com TPO. Conforme se pode observar na Tabela 3 e 5, todas as amostras com relação orgânico/inorgânico inferior a 0,35 e relação polímero/FR inferior a 0,35 atendem essas classificações.

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura em multicamada, caracterizada pelo fato de compreender uma camada tendo uma formulação compreendendo:
  - (i) um copolímero em bloco de olefina compreendendo um teor de etileno de pelo menos 50 moles por cento de todo o polímero, o copolímero em bloco de olefina tendo uma polidispersidade de 1,7 a 3,5, uma densidade de 0,850 g/cm<sup>3</sup> a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, e um índice de fusão de 0,1 g/10 min a 30 g/10 (de acordo com ASTM D-1238, a 190°C/2,16 kg), o copolímero em bloco de olefina sendo um copolímero em bloco de etileno/octeno e estando presente em uma quantidade de 10% em peso a 25% em peso, com base no peso total da formulação;
  - (ii) um copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina compreendendo entre 60 e menos que 100 por cento em peso de unidades derivadas de propileno e entre mais que 0 e 40 por cento de unidades derivadas de pelo menos um etileno e uma  $\alpha$ -olefina C<sub>4-10</sub>, o copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina tendo uma densidade maior que 0,855 g/cm<sup>3</sup> e menos que 0,895 g/cm<sup>3</sup> e taxa de fluxo de fundido de 0,1 a 500 g/10 min (de acordo com ASTM D-1238 a 230°C/2,16 kg), e
  - (iii) um retardante de chamas livre de halogênio, uma razão de polímero para retardante de chamas sendo menor que 0,35, e o retardante de chamas livre de halogênio estando presente em uma quantidade maior que 60% em peso com base no peso total da formulação.
2. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma razão em peso de orgânico/inorgânico inferior a 0,35.
3. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o retardante de chamas livre de halogênio

incluir hidróxido de magnésio.

4. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o teor de etileno ser maior que 80 moles por cento de todo o copolímero em blocos de etileno/octano.

5. Estrutura, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o índice de fusão do copolímero em bloco de olefina ser de 0,1 g/10 min (de acordo com ASTM D-1238 a 190°C/2,16 kg).

6. Estrutura, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a taxa de fluxo de fundido do copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina ser de 0,1 a 50 g/10 min (de acordo com ASTM D-1238 a 230°C/2,16 kg).

7. Estrutura, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina ter um  $M_w/M_n$  de 1,8 a 3,0.

8. Estrutura, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco de olefina estar presente em uma quantidade de 10% em peso a 25% em peso com base no peso total da formulação.



Exemplos de Tecidos Fiados (tela/encerado)

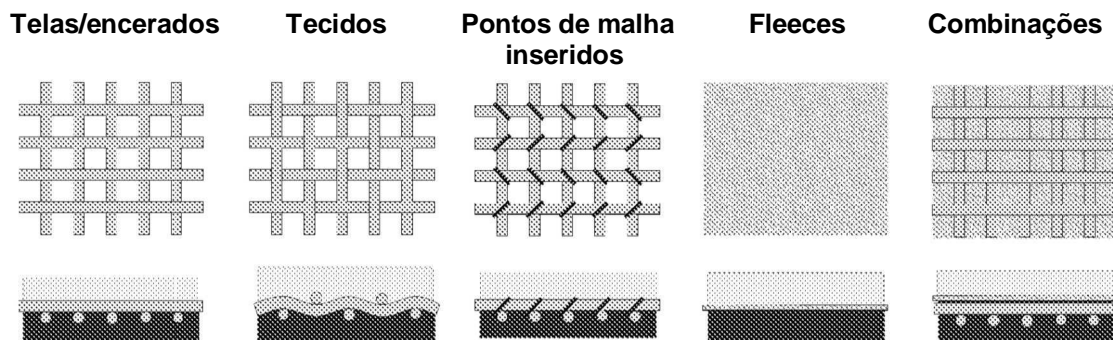


FIG.1

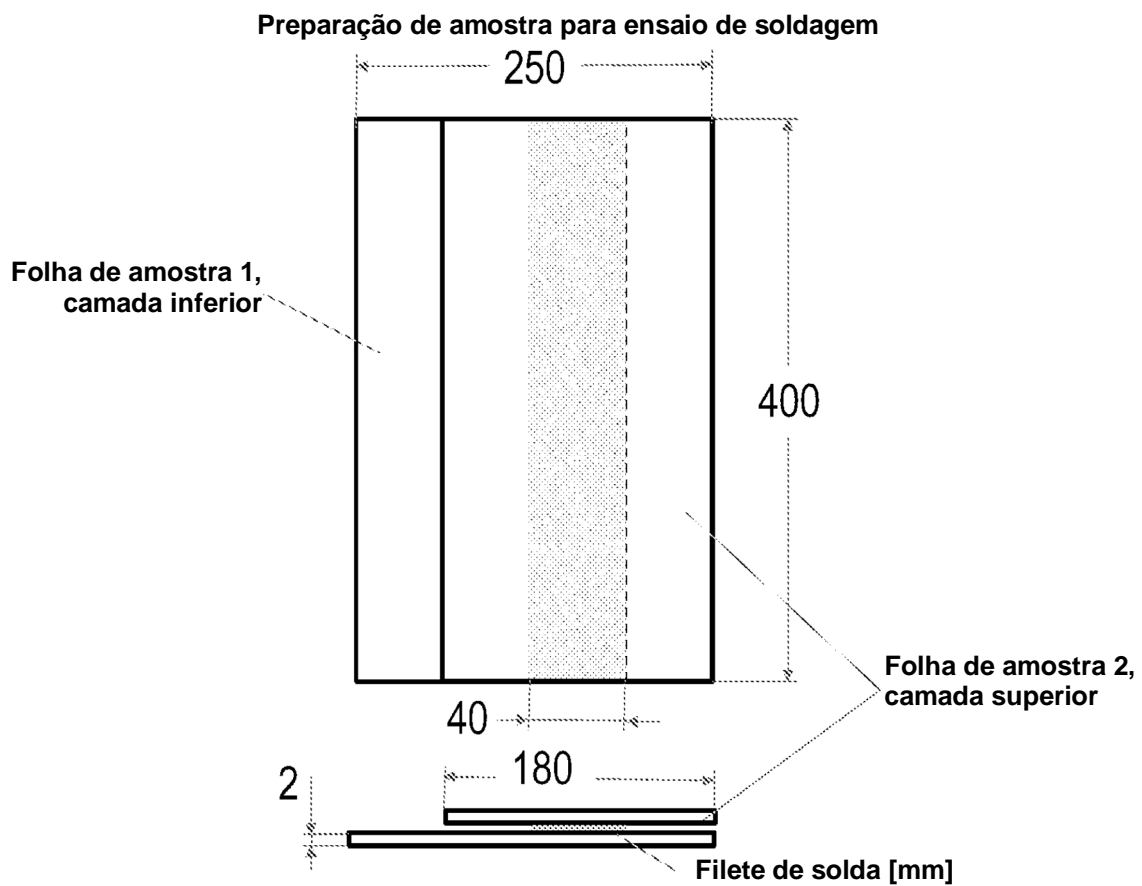
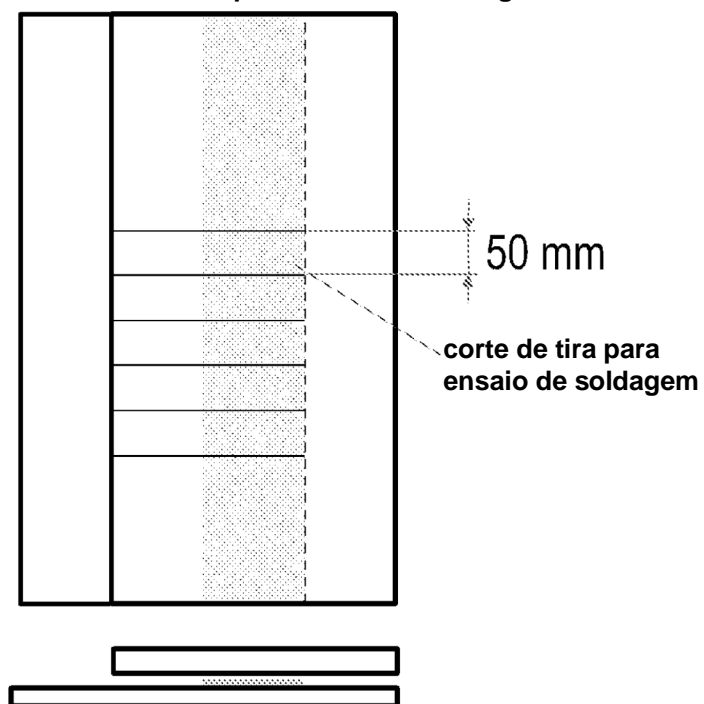


FIG.2

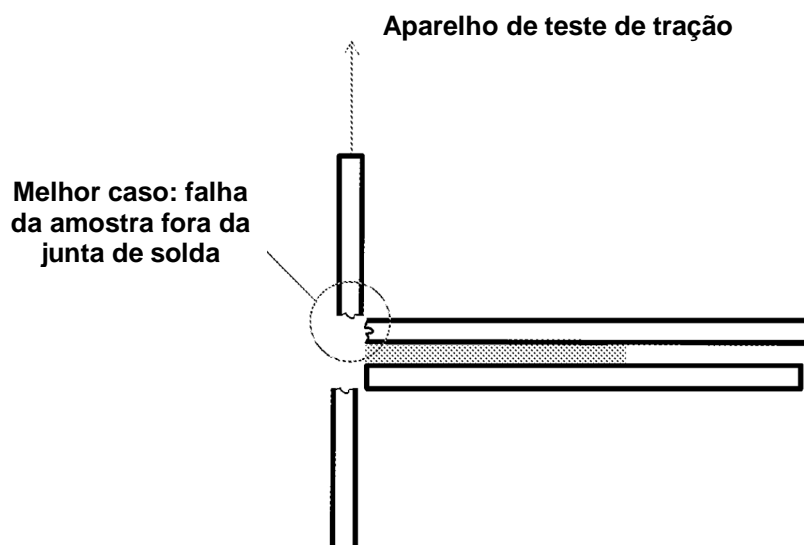
**2/3**

**Corte de tiras para ensaio de soldagem**



**FIG.3**

**Ensaio de qualidade de solda: rasgo com alicate até falha da amostra**



**FIG.4**

Falha da amostra dentro da junta de solda (delaminação na junta)

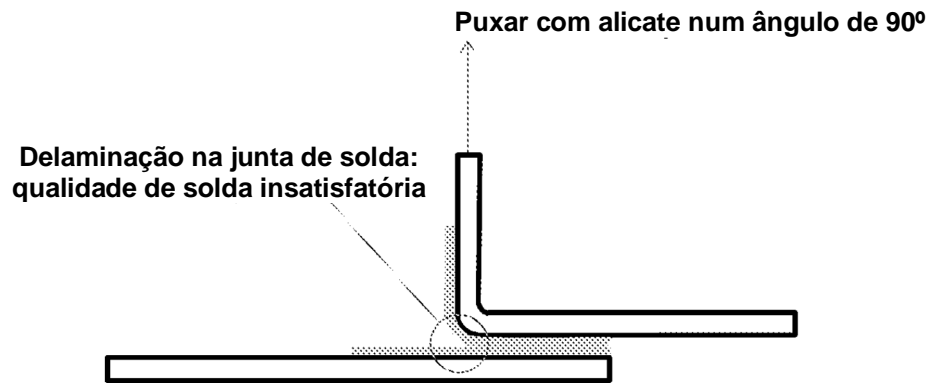


FIG.5

Esquema de Estrutura Multicamada

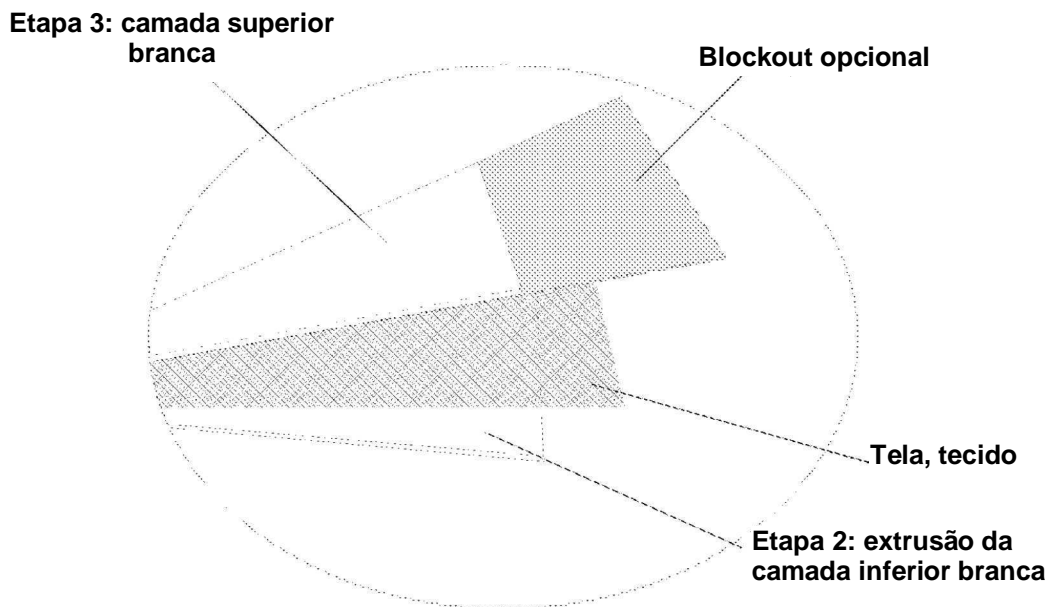


FIG.6