



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0719881-7 B1

(22) Data do Depósito: 12/10/2007

(45) Data de Concessão: 09/05/2017



(54) Título: ADESIVO PP DE ALTA TEMPERATURA

(51) Int.Cl.: C09J 123/10

(30) Prioridade Unionista: 13/10/2006 EP 06021510.0

(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY

(72) Inventor(es): MARTIN ANKER; LEIF LEIDEN; KAUNO ALASTALO

ADESIVO DE PP DE ALTA TEMPERATURA

A presente invenção se refere a uma composição adesiva proporcionando elevada força de descamação particularmente em altas temperaturas, um artigo compreendendo uma camada
5 do adesivo e o uso do adesivo.

Técnica relacionada

Estruturas com múltiplas camadas, compreendendo duas, três, quatro ou mais camadas diferentes são conhecidas para muitas aplicações, tais como os revestimentos protetores
10 para tubulações. Nessas estruturas com múltiplas camadas, diferentes camadas consistem de modo mais comum de diferentes materiais, os quais concordantemente têm muitas propriedades físicas e químicas diferentes. Estes resultam no problema de que camadas adjacentes não se aderem ou
15 somente se aderem umas às outras de modo insuficiente. Consequentemente é conhecido na técnica o acúmulo de estruturas com múltiplas camadas usando camadas adesivas intermediárias para melhorar a adesão das camadas adjacentes de diferentes materiais, evitando deste modo a
20 deslaminação.

Um exemplo de estruturas com múltiplas camadas são os revestimentos poliméricos de tubulações, tais como tubulações usadas para transportar gás natural, óleo bruto, assim como produtos derivados destes. Tal revestimento
25 geralmente compreende três camadas, as quais são aplicadas na superfície externa de uma tubulação. Um exemplo típico consiste de um primeiro revestimento de um iniciador epóxi na superfície metálica da tubulação. Sobre esta camada iniciadora é fornecida uma composição adesiva, permitindo
30 uma ligação suficiente à camada de poliolefina externa,

tipicamente uma de polipropileno ou de polietileno de alta densidade. Enquanto a camada de epóxi apresenta uma boa adesão à superfície metálica da tubulação, proporcionando uma proteção desejada, a aderência com a camada de poliolefina protetora externa não é suficiente, sendo
5 necessária uma camada adesiva.

Camadas adesivas, assim como uma composição adequada, são consequentemente conhecidas da técnica anterior. WO 99/37730, por exemplo, revela uma composição adesiva compreendendo um componente copolimérico de etileno juntamente com de 2 a 35% em peso de um metaloceno polietileno enxertado. EP 1 316 598 A1 revela outro exemplo de uma composição adesiva, particularmente adequada para a aplicação na tubulação acima ilustrada, baseando-se em um
10 componente de polietileno. A composição adesiva revelada na EP 1 316 598 A1 compreende um polietileno não-elastomérico misturado com um elastômero, preferivelmente um elastômero baseado em etileno. Em relação à força de descamação obtenível, EP 1 316 598 A1 revela valores de cerca de 400
15 N/cm ou mais a 23 °C, medidos de acordo com DIN 30 670. Em comparação com um exemplo de referência sem conter polietileno baseado em metaloceno, as composições adesivas de acordo com EP 1 316 598 A1 apresentam uma força de descamação melhorada em temperaturas maiores, isto é, de
20 cerca de 130 N/cm a 85 °C em comparação com somente 48 N/cm para o exemplo de referência.

US 4.606.953 revela uma tubulação de aço revestida com polipropileno, compreendendo uma camada adesiva consistindo de uma mistura de propileno cristalino modificado com ácido
30 carboxílico insaturado, polipropileno cristalino não-

modificado e uma borracha de poliolefina. EP 777 693 revela uma composição de polipropileno com um valor ácido maior do que 4,5.

Entretanto, os requerimentos para aplicações em terra,
5 assim como em mar, particularmente para tubulações revestidas, colocam cada vez mais ênfase em temperaturas operacionais maiores, de modo que uma melhoria adicional particular da composição adesiva em altas temperaturas é necessária para minimizar o risco de deslaminção dos
10 revestimentos fornecidos nas tubulações, etc.

Finalmente, há vários documentos descrevendo adesivos baseados em poliolefina, tais como WO 2005/105941, EP 0372875 A2, WO 99/40160 e EP 0353661 A2. Esses documentos descrevem como possíveis usos para os adesivos de
15 poliolefina, conforme descrito, os seguintes: melhorar a ligação aos substratos tanto polares quanto não-polares; adequadamente para uso como uma cola em carpete de tufo ou perfurado com agulha, em que as fibras do carpete são ficada ao suporte do carpete primário pelo adesivo;
20 melhorar a adesão entre uma camada de resina de polipropileno e uma camada polimérica de álcool etilenovinílico ou uma camada de resina de poliamida; e uso do adesivo para termossoldar um recipiente de polipropileno.

25 Nenhum dos documentos se refere ao uso de composições adesivas em estruturas com múltiplas camadas usadas como revestimentos poliméricos de tubulações e nenhum dos documentos revela valores de força de descamação elevados em altas temperaturas. EP 0372875 revela sob esse aspecto
30 composições adesivas com força de descamação reduzidas em

temperaturas crescentes, com valores totais para a força de descamação bem abaixo do requerido para aplicações em altas temperaturas, tais como aplicações em terra, assim como em mar das tubulações revestidas.

5 **Objeto da presente invenção**

Concordantemente, é objeto da presente invenção proporcionar uma composição adesiva que proporcione adesão melhorada em altas temperaturas. Particularmente, o adesivo deve ser aplicável para ser usado nas aplicações de
10 tubulações ilustradas acima e deve preferivelmente proporcionar um aumento da força de descamação em altas temperaturas operacionais, em comparação com as composições adesivas da técnica anterior.

Breve descrição da invenção

15 Este objeto tem sido solucionado com a composição adesiva, conforme definido pela reivindicação 1. Modalidades preferidas estão esboçadas nas subreivindicações 2 a 8, assim como na descrição a seguir. A presente invenção ainda proporciona um artigo
20 compreendendo a composição adesiva, assim como o uso da composição adesiva conforme definido nas reivindicações 9 e 10. Modalidades preferidas são definidas a seguir.

Descrição detalhada da invenção

Conforme definido na reivindicação, a composição
25 adesiva apresenta um valor melhorado para a força de descamação, determinado conforme aqui definido, em altas temperaturas, particularmente uma força de descamação maior do que 400 N/cm a 23 °C e de mais de 160 N/cm a 110 °C. Em modalidades particulares, a composição adesiva apresenta
30 uma força de descamação maior do que 90 n/cm a 140 °C.

A composição adesiva, conforme definida na presente invenção, tem uma taxa de índice de fluidez (MFR_2 ; 230 °C; carga de 2,16 Kg; ISSO 1133; g/10 min) igual a ou maior do que 5, particularmente de 5 a 10, mais preferivelmente de 6 a 8 e particularmente de cerca de 7 a 7,5. A densidade (ISSO 1183) preferivelmente é de cerca de 0,9 g/cm³, tal como de 0,890 a 0,910 g/cm³. A composição adesiva ainda mostra uma temperatura de amaciamento Vicat (A/50; 10 N; ISO 306) de 130 a 160 °C, preferivelmente de 140 a 150 °C.

10 O número de ácido da composição adesiva é preferivelmente menor do que 2, mais preferivelmente menor do que 1, e particularmente de 0,5 a 0,9 (mg de KOH necessários por g de amostra para neutralização).

A composição adesiva da presente invenção compreende, ao contrário da técnica anterior, a descoberta de um componente de polipropileno como um polímero de base. Preferivelmente a composição adesiva da presente invenção não compreende quaisquer outros componentes poliméricos, particularmente não o polietileno, incluindo LLDPE, LDPE e HDPE.

20 O componente de polipropileno a ser empregado de acordo com a presente invenção compreende pelo menos um copolímero de propileno heterofásico.

Preferivelmente, a composição adesiva de acordo com a presente invenção compreende somente copolímeros de propileno heterofásicos como componentes poliméricos (isto é, um, dois, três ou mesmo mais copolímeros de propileno heterofásicos, porém nenhum outro componente polimérico).

25

O termo "copolímero de propileno heterofásico", conforme empregado no presente pedido, define um copolímero compreendendo uma fase de matriz e uma fase dispersa. A

30

fase de matriz comumente compreende de cerca de 75 a 95% em peso do copolímero de propileno heterofásico enquanto que a fase dispersa corresponde a 5 a 25% em peso do copolímero de propileno heterofásico. O copolímero de propileno heterofásico a ser empregado de acordo com a presente invenção pode ser qualquer copolímero de propileno heterofásico adequado e convencional conhecido pela pessoa versada na técnica. A pessoa habilitada é prontamente ciente de como tais componentes de copolímero de propileno bimodais e multimodais podem ser obtidos, por exemplo, por mistura mecânica incluindo processos de mistura e de mistura de fundido (**melt blending**) e quaisquer combinações suas, assim como mistura *in situ* durante o processo de polimerização do(s) componente(s) de polímero de propileno ou qualquer combinação de mistura mecânica e *in situ*.

Tais copolímeros de propileno heterofásicos podem ser preparados de qualquer maneira conhecida, incluindo reações de polimerização sequenciais, em que os componentes são misturados *in situ* durante o processo de preparação, pelos processos de mistura mecânica acima mencionados assim como uma combinação de mistura *in situ* e de mistura mecânica. As reações de polimerização sequenciais são preferidas para preparar o copolímero de propileno heterofásico a ser empregado na presente invenção.

A modalidade da fase da matriz em relação à distribuição do peso molecular e, deste modo, em relação à proporção da taxa de fluxo (FRR) não é crítica. Deste modo, a fase da matriz de polipropileno de acordo com a presente invenção pode ser unimodal ou multimodal, incluindo bimodal em relação à distribuição do peso molecular. A fase da

matriz de polipropileno da invenção também pode ser multimodal em relação à distribuição do comonômero.

O copolímero de propileno heterofásico a ser empregado de acordo com a presente invenção pode, deste modo, compreender uma fase de matriz compreendendo somente um componente polimérico de propileno ou a fase da matriz pode compreender mais de um polímero de propileno, tal como dois, três ou quatro diferentes polímeros de propileno diferentes. Em modalidades preferidas, a fase de matriz compreende pelo menos dois componentes de polímero de propileno.

A fase da matriz geralmente compreende pelo menos um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno e/ou outro homopolímero ou copolímero de propileno. Preferivelmente, a fase de matriz compreende pelo menos dois componentes de polímero de propileno, preferivelmente ou (i) um homopolímero de propileno ou um copolímero aleatório de propileno em combinação com (ii) um homopolímero de propileno. A modalidade preferida, se for empregada uma mistura de componentes poliméricos de propileno, usa dois ou mais componentes homopoliméricos de propileno, conforme esboçado acima. Os componentes poliméricos de propileno para a fase de matriz podem ser combinados de qualquer maneira adequada, preferivelmente pelo preparo da fase da matriz como uma mistura reacional *in situ*, isto é, pelo preparo dos diferentes componentes da fase da matriz durante passos de polimerização subsequentes em disposições do reator adequadas. Alternativamente, a fase de matriz pode ser combinada por mistura mecânica (fundição) de diferentes componentes poliméricos de

propileno.

Da mesma forma, a fase dispersa, isto é, a fase de borraça elastomérica, pode compreender um copolímero elastomérico adequado ou mais de um, tal como dois, três o
5 quatro. Em modalidades preferidas, o copolímero de propileno heterofásico a ser empregado de acordo com a presente invenção compreende uma fase dispersa compreendendo uma fase polimérica de borraça elastomérica. Modalidades adequadas e preferidas do copolímero de
10 propileno heterofásico são discutidas a seguir.

A fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico a ser usado de acordo com a presente invenção é ainda caracterizada pelo fato de que ela compreende até 5% em peso de etileno e/ou pelo menos uma α -olefina C_4-C_8 .
15 Em modalidades, a fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico compreende de 0 a 5% em peso (% em peso) de etileno e/ou pelo menos uma α -olefina C_4-C_8 , preferivelmente de 0 a 2% em peso de etileno.

A fase de matriz do copolímero de propileno
20 heterofásico pode ser unimodal ou multimodal, isto é, os diferentes componentes da fase de matriz podem ou apresentar distribuições de peso molecular similares ou diferentes distribuições de peso molecular (e concordantemente também valores de MFR_2). Aqui o termo
25 "multimodal" inclui distribuição de peso molecular bimodal. É preferível quando a fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico tem pelo menos uma distribuição em peso molecular bimodal. Tal modalidade preferida pode ser realizada fornecendo uma fase de matriz com uma ampla
30 distribuição de peso molecular e compreendendo pelo menos

dois componentes poliméricos de propileno (i) e (ii) com diferentes pesos de pesos moleculares médios (P_m), e deste modo com diferentes proporções de fluxo de fundido (MFR_2). Tal modalidade pode ser exemplificada por uma mistura de um
5 componente de peso molecular mais baixo com um componente de peso molecular mais alto. O componente de peso molecular mais baixo (LMW) tem um MFR_2 mais alto do que o componente de peso molecular mais alto (HMW). Em modalidades, o componente LMW é pelo menos um componente (i) enquanto o
10 componente HMW é pelo menos um componente (ii). Conforme esboçado acima, é preferível quando a fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico é bimodal, compreendendo um componente LMW e um componente HMW. A quantidade de componente LMW está tipicamente entre 30 a
15 70% em peso, preferivelmente de 40 a 60% em peso da quantidade total da fase de matriz. A quantidade de componente HMW está tipicamente entre 30 a 70% em peso, preferivelmente de 40 a 60% em peso da quantidade total da fase de matriz.

20 Nas modalidades, a proporção (MFR_2 de componente LMW) em relação à (MFR_2 de componente HMW) é tipicamente de pelo menos 3, preferivelmente de pelo menos 4, mais preferivelmente de pelo menos 10 e, em algumas aplicações finais, mesmo pelo menos 15 é desejado. O limite superior
25 da referida proporção pode ser de até 200, preferivelmente de até 100.

A fase de matriz de acordo com a presente invenção preferivelmente apresenta um MFR_2 de 0,5 a 50, tal como de 1 a 30 e em modalidades de 5 a 20. Modalidades preferidas
30 também são os valores de MFR_2 de 1 a 7.

O copolímero de propileno heterofásico a ser empregado de acordo com a presente invenção ainda compreende uma fase de borracha elastomérica dispersa. Essa fase dispersa (fase de borracha) compõe até 25% em peso do peso total do
5 copolímero de propileno heterofásico. Faixas adequadas são de 5 a 25% em peso e, em modalidades, também de 10 a 15% em peso.

A fase dispersa compreende um copolímero elastomérico de propileno e um ou mais comonômeros de olefina,
10 compreendendo de 20 a 80% em peso do comonômero de olefina. O comonômero de olefina é preferivelmente etileno e/ou α -olefina C_4-C_8 . Quantidades adequadas de etileno ou α -olefina C_4-C_8 no copolímero de propileno elastomérico são concordantemente de 20 a 80% em peso, de 25 a 50% em peso
15 ou de 30 a 40% em peso de etileno ou de α -olefina C_4-C_8 , ou qualquer mistura dessas. Preferivelmente o comonômero é etileno. A fase dispersa inclui também terpolímeros de propileno e dois comonômeros de olefina diferentes, tal como com etileno e α -olefina C_4-C_8 . No caso de dois ou mais
20 comonômeros, a quantidade total de comonômero é preferivelmente conforme dada acima para os comonômeros individuais.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a fase dispersa, isto é, o copolímero de borracha
25 etilênico é uma borracha de propileno etilênica (EPR). Materiais EPR são mais caros do que borrachas com α -olefinas superiores e elas podem ou ser sintetizadas em um passo final de um processo com múltiplos passos, onde os primeiros passos sintetizam o polímero da matriz, ou elas
30 podem ser mecanicamente misturadas com o polímero da matriz

em um passo de mistura de fundido separado.

O conteúdo de comonômero final, preferivelmente o conteúdo de etileno do copolímero de propileno heterofásico conforme empregado de acordo com a presente invenção
5 corresponde tipicamente a de 5 a 15% em peso, preferivelmente de cerca de 7 a 10% em peso. O uso de tal copolímero de propileno heterofásico permite a preparação de composições adesivas de acordo com a presente invenção, apresentando uma força de descamação a 110 °C maior do que
10 160 N/cm e um valor de MFR₂ de 5 g/10 min ou mais. Preferivelmente, o valor de MFR é de 5 a 10 g/10 min e a força de descamação a 110 °C é preferivelmente maior do que 170 N/cm, mais preferivelmente maior do que 180 N/cm e mais preferivelmente maior do que 190 N/cm. Preferivelmente a
15 composição adesiva de acordo com a presente invenção apresenta uma força de descamação maior do que 90 N/cm a 140 °C, mais preferivelmente maior do que 100 N/cm.

Conforme delineado aqui, o copolímero de propileno heterofásico a ser empregado de acordo com a presente
20 invenção pode ser preparado de qualquer forma adequada conhecida por uma pessoa versada na técnica, incluindo processos de mistura mecânica assim como, preferivelmente, processos de polimerização sequencial. Sob esse aspecto, também é possível preparar a fase de matriz por processos
25 de polimerização sequencial adequados, enquanto que a fase dispersa pode ser ou introduzida por processos de mistura ou por uma polimerização adicional executada na presença da fase de matriz já polimerizada.

De acordo com uma primeira modalidade da presente
30 invenção, o copolímero de propileno heterofásico é um

polímero de propileno heterofásico feito em reator. O copolímero de propileno heterofásico feito em reator significa aqui um produto reacional o qual é obtido a partir de uma reação de polimerização que sequencialmente
5 polimeriza os diferentes componentes do copolímero de propileno heterofásico. Sob esse aspecto, qualquer método de polimerização, incluindo polimerização de solução, pasta e massa ou polimerização em fase gasosa pode ser usado em qualquer ordem desejada. A polimerização em massa define no
10 presente pedido uma polimerização em meio reacional compreendendo pelo menos 60% em peso de monômero.

A seguir, um processo preferido para preparar primeiro a fase da matriz do copolímero de propileno heterofásico é descrito, seguido por uma descrição de uma outra modalidade
15 preferida também incluindo a preparação da fase dispersa.

Quando a matriz é unimodal em relação à distribuição do peso molecular e à distribuição do comonômero, ela é preparada em um processo com um único estágio, por exemplo, como um processo em fase pastosa ou gasosa em um reator em
20 fase pastosa ou gasosa. Preferivelmente, a matriz unimodal é polimerizada como uma polimerização de pasta.

A fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico a ser usado de acordo com a presente invenção compreende preferivelmente os componentes (i) e (ii)
25 conforme definido acima e pode ser preparada pela polimerização, em um reator de pasta, por exemplo um reator de recirculação (**loop reactor**) de monômeros de propileno opcionalmente juntamente com um ou mais comonômeros, na presença de um catalisador de polimerização para produzir o
30 componente (i) da fase de matriz do copolímero de propileno

heterofásico. Esse componente (i) é, a seguir, transferido para um reator em fase gasosa subsequente, em que no reator de fase gasosa os monômeros de propileno reagem opcionalmente na presença de comonômeros adequadamente selecionados para produzir o componente (ii) na presença do produto reacional do primeiro passo. Essa sequência reacional proporciona uma mistura reacional dos componentes (i) e (ii) constituindo a fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico. Também é além disso possível de reverter a ordem de produção dos componentes (i) e (ii), o que foi descrito anteriormente na ordem do primeiro componente produtor (i) e a seguir do componente produtor (ii). O processo acima discutido, compreendendo pelo menos dois passos de polimerização, é vantajoso em vista do fato e que ele fornece passos reacionais facilmente controláveis permitindo a preparação de uma mistura reacional desejada da fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico. Os passos de polimerização podem ser ajustados, por exemplo, pela seleção apropriada da alimentação do monômero, da alimentação do comonômero, da alimentação de hidrogênio, da temperatura e pressão para ajustar adequadamente as propriedades dos produtos de polimerização obtidos. É particularmente possível obter a multimodalidade preferida, preferivelmente a bimodalidade da fase de matriz do copolímero de propileno heterofásico, em relação à distribuição de etileno assim como em relação aos valores de pesos moleculares e de MFR_2 dos componentes de fase da matriz durante os referidos procedimentos de polimerização em múltiplos estágios.

Tal processo pode ser executado usando qualquer

catalisador adequado para a preparação de monômeros de propileno, incluindo catalisador de sítio único, incluindo metallocenos e não-metallocenos, e Ziegler-Natta. Preferivelmente, o processo conforme discutido acima é executado usando um catalisador de Ziegler-Natta. Um catalisador de Ziegler-Natta adequado para ser empregado de acordo com a presente invenção compreende um componente catalisador, um componente co-catalisador e pelo menos um doador de elétrons (doador de eletros interno e/ou externo, preferivelmente pelo menos um doador externo). Preferivelmente, o componente catalisador é um componente catalisador baseado em Ti-Mg e tipicamente o co-catalisador é um composto tendencioso propenso a Al-alquil. Catalisadores adequados são particularmente revelados em US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 e WO 99/33843, aqui incorporados por referência.

Doadores externos preferidos são os doadores baseados em silano conhecidos, tais como diciclopentildimetoxissilano ou cicloexilmetildimetoxissilano.

As propriedades da fase da matriz produzidas com o processo acima delineado podem ser ajustadas e controladas co as condições do processo conforme conhecidas pela pessoa habilitada, por exemplo, por um ou mais dos seguintes parâmetros de processo: temperatura, alimentação de hidrogênio, alimentação de comonômero, alimentação de propileno, catalisador, tipo e quantidade de doador externo, divisão entre dois ou mais componentes de um polímero multimodal.

De acordo com uma outra modalidade preferida da

presente invenção, a fase de matriz produzida de acordo com o processo preferido discutido acima é a seguir transferida para um outro reator, preferivelmente um reator em fase gasosa para polimerizar um componente copolimérico de propileno elastomérico, isto é, a fase dispersa, na
5 presença da fase de matriz.

Uma mistura reacional compreendendo a fase de matriz e a fase dispersa obtidas com tal processo de polimerização em, múltiplos estágios, preferivelmente compreendendo uma
10 primeira polimerização pastosa seguido por pelo menos duas polimerização em fase gasosa é um copolímero de propileno heterofásico preferido a ser empregado de acordo com a presente invenção. O processo, por exemplo, o conteúdo de comonomeros e MFR, são controlados de modo conhecido.

15 Conforme delineado acima, o componente de polipropileno da composição adesiva da presente invenção compreende um copolímero de propileno heterofásico. Um copolímero de propileno heterofásico adequado tem MFR₂ (determinado conforme delineado acima) de 2 a 10,
20 particularmente de 2 a 5 g/10 min.

Entretanto, conforme delineado acima, também é previsto pela presente invenção o uso também de misturas/combinções de diferentes copolímeros de propileno heterofásicos diferentes, uma opção de vantagem particular
25 para a modificação de ácido discutida abaixo. Em uma modalidade particular preferida da presente invenção, a composição adesiva compreende, além de um primeiro copolímero de propileno heterofásico (tal como definido acima) um segundo copolímero de propileno heterofásico como
30 o segundo componente polimérico do componente de

polipropileno. Conforme delineado acima, é particularmente preferido de acordo com a presente invenção quando nenhum outro componente polimérico está presente, particularmente nenhum componente polietilênico. O segundo copolímero de propileno heterofásico preferivelmente tem um conteúdo de etileno mais baixo e também um MFR₂ mais baixo em comparação com o primeiro copolímero de propileno heterofásico.

Nessa modalidade, o primeiro copolímero de propileno heterofásico corresponde de 50 a 85% em peso, baseando-se no peso total da composição adesiva, enquanto que o segundo copolímero de propileno heterofásico corresponde de 15 a 50% em peso da composição adesiva. Mais preferivelmente, as quantidades respectivas são de 70 a 82% em peso e de 18 a 30% em peso, mais preferivelmente de 75 a 80% em peso e de 25 a 20% em peso.

Tipicamente o componente de polipropileno é modificado, pelo menos parcialmente com um agente de enxerto ácido, para melhorar as propriedades adesivas. Exemplos típicos de tais agentes de enxerto são ácidos carboxílicos insaturados ou seus derivados, tais como anidridos, ésteres e sais. Preferivelmente o grupo insaturado está conjugado com o grupo carboxílico. Seus exemplos são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido náutico, ácido citracônico, ácido itacônico, ácido crotônico e seus anidridos, sais (metálicos e não-metálicos), amidas e imidas de ésteres. São particularmente preferidos ácido maleico e derivados, particularmente o anidrido.

O enxerto pode ser executado por processos adequados

conhecidos pela pessoa habilitada. A quantidade de agente de enxerto é preferivelmente a menor possível e o tão alta quanto necessária para o grau desejado de propriedades adesivas da composição adesiva. O agente de enxerto ácido é
5 concordantemente tipicamente empregado em quantidades de 0,5 a 3% em peso, baseando-se no peso do copolímero de propileno heterofásico a ser submetido ao enxerto ácido. Quantidades típicas são particularmente de 0,5 a 1,5% em peso e, usando anidrido de ácido maleico como agente de
10 enxerto ácido de referência, a quantidade típica é de cerca de 0,5 a 1,2 % em peso, particularmente menor do que 1% em peso, em modalidades de 0,7% em peso. Esta é uma quantidade muito menor de agente de enxerto ácido em relação àquela convencionalmente requerida.

15 Surpreendentemente, foi descoberto que para as composições adesivas de acordo com a presente invenção a quantidade de agente de enxerto ácido pode ser menor do que a necessária na técnica anterior para propriedades adesivas similares, devido ao uso do copolímero de propileno
20 heterofásico (seja sozinho ou como uma mistura de diferentes copolímeros de propileno heterofásicos diferentes) como componentes de base (isto é, o componente polimérico).

De acordo com a presente invenção, particularmente ao
25 usar misturas de copolímeros de propileno heterofásicas para o componente de polipropileno, não é necessário que cada componente copolimérico de propileno heterofásico tenha sido submetido a uma modificação de enxerto com o agente de enxerto ácido. Particularmente, ao usar a
30 modalidade preferida ilustrada acima, isto é, a mistura dos

dois copolímeros de propileno heterofásicos, é suficiente e particularmente mais eficiente quando somente o segundo copolímero de propileno heterofásico é submetido à modificação com o agente de enxerto ácido. Concordantemente
5 somente o menor componente (em relação à quantidade) do componente polipropilênico da composição adesiva tem que ser submetida à modificação. Isso facilita o processo para preparar a composição adesiva da presente invenção e também reduz a quantidade de agente de enxerto requerida.

10 Em tal modalidade, a quantidade total do agente de enxerto ácido calculada em relação ao peso da composição total é ainda mais baixa do que aquela esboçada acima. Os exemplos como aqui contidos ilustram que de acordo com a presente invenção a quantidade de agente de enxerto ácido,
15 calculada com o peso total da composição adesiva, pode ser tão baixa quanto de cerca de 0,1% em peso. Mesmo tal pequena quantidade ainda permite o preparo de um adesivo de PP de temperatura alta satisfatoriamente alta. Quantidades adequadas são de 0,01 a 3, mais preferivelmente de 0,03 a
20 1,5 parte em peso, baseando-se na composição adesiva total, e em modalidades também de 0,05 a 1, ou também de 0,075 a 0,5.

Concordantemente, a composição adesiva de acordo com a presente invenção preferivelmente tem um número de ácido
25 baixo, preferivelmente menor do que 1.

A composição adesiva de acordo com a presente invenção pode ainda compreender componentes adicionais e convencionais (aditivos) tais como estabilizantes, em quantidades usuais. O tipo e quantidade de tais aditivos
30 podem ser selecionados pela pessoa habilitada com base do

conhecimento geral na técnica. Tipicamente esses aditivos não correspondem a mais de 2% em peso (no total), baseando-se na composição adesiva.

Concordantemente uma modalidade preferida particular da presente invenção é uma composição adesiva compreendendo um primeiro copolímero de propileno heterofásico conforme definido acima e um segundo copolímero de propileno heterofásico conforme definido acima, em que o segundo copolímero de propileno heterofásico foi submetido ao enxerto ácido, particularmente com anidrido de ácido maleico. Essa modalidade preferida da presente invenção, mais preferivelmente, não compreende quaisquer outros componentes poliméricos adicionais, embora esse adesivo preferido de acordo com a presente invenção possa compreender os componentes convencionais, a saber aditivos, conforme identificados acima. Preferivelmente, conforme indicado acima, o segundo copolímero de propileno heterofásico tem um conteúdo de etileno mais baixo e também MFR₂ mais baixo, em comparação com o primeiro copolímero de propileno heterofásico. Exemplos adequados são conteúdos de etileno de 5 a 15% em peso, tal como de 8 a 12% em peso para o primeiro copolímero de propileno heterofásico, enquanto que o segundo copolímero de propileno heterofásico compreende, dentro das faixas conforme identificadas acima para o primeiro copolímero de propileno heterofásico quantidades menores de etileno, tais como de 5% a menos de etileno, em modalidades de 10% a menos de etileno em comparação com o primeiro copolímero de propileno heterofásico, e em modalidades também mais de 10% a menos de etileno. Preferivelmente, o valor de MFR₂ do segundo

copolímero de propileno heterofásico é cerca de 50% mais baixo do que o MFR₂ do primeiro copolímero de propileno heterofásico, tal como exemplificado no Exemplo 1 de acordo com a presente invenção.

5 De acordo com a presente invenção, é possível fornecer uma composição adesiva, particularmente adequadas para aplicações em tubulações, apresentando um aumento da força de descamação, em comparação com as composições da técnica anterior, em altas temperaturas, por exemplo, a 110 e 140
10 °C. Surpreendentemente, as composições adesivas da presente invenção proporcionam forças de descamação, medidas de acordo com DIN 30 670, maiores do que 400 N/cm a 23 °C e ainda maiores do que 100 N/cm a 140 °C. Isso permite o uso da composição adesiva para aplicações em altas temperaturas
15 de trabalho, uma vez que uma estabilidade suficiente das camadas de revestimento aderidas pode ser assegurada.

A composição adesiva pode ser preparada de modo comum, incluindo a mistura dos componentes individuais usando dispositivos apropriados, tais como misturadores e
20 extrusores.

A composição adesiva de acordo com a presente invenção pode ser aplicada de qualquer forma desejada. Entretanto, a composição é particularmente adequada para revestir por processos de extrusão, e também para aplicações de
25 revestimento de pó.

A presente invenção, conforme delineado acima, também proporciona um artigo compreendendo a composição adesiva da presente invenção. Esse artigo pode ser um artigo, incluindo tubulações, folhas, cabos, filmes, etc. A
30 composição adesiva de acordo com a presente invenção é

usada nesses artigos preferivelmente como adesivo, para melhorar a adesão e/ou compatibilidade das partes ou camadas do artigo.

Particularmente o artigo é uma tubulação, tal como uma
5 tubulação metálica, compreendendo um revestimento com múltiplas camadas do tipo descrito acima, isto é, compreendendo uma camada de iniciador epóxi, uma camada adesiva e uma camada de poliolefina protetora externa. A composição adesiva da presente invenção pode ser
10 adequadamente usada como a camada adesiva intermediária.

Finalmente, a presente invenção também proporciona o uso da composição adesiva conforme aqui definido para o fornecimento de uma camada adesiva, particularmente uma
15 camada adesiva para um revestimento com três camadas para tubulações, conforme ilustrado acima.

Exemplos

Os seguintes exemplos ilustram a invenção.

Exemplo 1

78,8% em peso de copolímero de propileno heterofásico
20 (10% de conteúdo de etileno; MRF₂ de 4 g/10 min; densidade de 0,904 g/cm³; conteúdo de borracha: 15%, C₂ da borracha: 45%, MRF₂ da matriz: 5,5 g/10 g) e 20,0% de copolímero de propileno heterofásico modificado com anidrido de ácido maleico 20,0% em peso (conteúdo de 9% de etileno, densidade
25 de 0,906 g/cm³; MFR₂ do polímero antes da modificação do anidrido de cerca de 1,3 g/10 min; conteúdo de borracha: 13%, C₂ da borracha: 40%, MRF₂ da matriz: 1,6 g/10 min e quantidade de enxerto ácido: 0,7% em peso) foram compostas com 1,2% em peso de aditivos estabilizantes. A composição
30 obtida, apresentando MFR₂ de cerca de 7,5, foi usada como

camada adesiva intermediária em uma estrutura de revestimento com três camadas nas tubulações.

Exemplo Comparativo 1

23,0 % em peso de uma mistura de 79% em peso de um
5 copolímero de propileno heterofásico (correspondendo ao
copolímero de propileno heterofásico modificado com
anidrido de ácido usado no Exemplo 1) e 20,0% em peso de um
componente LLDPE (copolímero de etileno-buteno FG5190, MFR
1,2), submetido a modificação com anidrido de ácido (1,0%
10 em peso) foram compostos com 56,3% em peso de um copolímero
de propileno heterofásico correspondendo ao polímero de
base do copolímero de propileno heterofásico modificado com
anidrido de ácido usado no Exemplo 1 e 19,5% em peso de
EPDM e 1,2% em peso de aditivos estabilizantes. A
15 composição obtida foi usada como camada adesiva
intermediária em uma estrutura de revestimento com três
camadas em tubulações. A composição adesiva tinha MFR₂ de
cerca de 3.

Os experimentos de revestimento foram efetuados usando
20 tubulações de aço. Primeiramente um revestimento de um
iniciador epóxi foi aplicado, por revestimento por
pulverização (tubulação de aço giratória, 10 mL/min, 180 -
200 °C, 100 µm de espessura de revestimento). A partir daí,
uma camada adesiva foi co-extrusada com uma camada externa
25 de polipropileno em temperaturas entre 220 e 250 °C
(espessura da camada: camada adesiva 250 µm, camada externa
3,8 mm). O uso de um cilindro de pressão de silicone as
camadas co-extrusadas foram pressionadas na tubulação de
aço para aumentar a adesão. O uso de uma máquina Instron a
30 força de descamação foi determinada. Os resultados estão

resumidos na tabela a seguir:

Força de descamação	23 °C	80 °C	110 °C	140 °C
Exemplo 1	469	282	196	108
Exemplo C 1	345	257	158	0

Esses resultados demonstram claramente a superioridade da composição de revestimento de acordo com a presente invenção.

5 Métodos de teste:

Conteúdo de borracha: determinado como solúveis em xileno, uma amostra de polímero pesada é colocada em xileno a 135 °C de acordo com procedimentos padrões e é agitada por 30 minutos nesta temperatura, seguido por esfriamento
10 até 25 °C. A parte insolúvel é removida por filtração, seca e pesada para determinar o peso da parte solúvel de xileno.

Número de ácido: FTIR, a absorvância dos picos de 1800 a 1770 cm^{-1} , em comparação com a linha de base a 807 cm^{-1} é tomada como medida para o conteúdo de anidrido maleico de
15 uma dada amostra. Amostras padrões são preparadas pela composição de quantidades conhecidas de anidrido de ácido maleico em polipropileno. A quantidade de anidrido de ácido maleico nos padrões é determinada por titulação de acordo com métodos padrões. O número de ácido é calculado através
20 da multiplicação da quantidade de anidrido de ácido maleico em % em peso conforme determinado por FTIR com 5,71. Os números de ácido para outros ácidos/anidridos pode ser determinado de modo similar, através da produção de amostras padrões com o respectivo ácido/anidrido e
25 avaliando os picos correspondentes.

Força de descamação: DIN 30670

MFR₂: 230 °C, carga de 2,16 Kg, ISO1133

Densidade: ISO1133

Conteúdo de comonômero: FTIR (calibração de ¹³C-RMN).

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva, caracterizada pelo fato de compreender um componente de polipropileno compreendendo pelo menos um copolímero de propileno heterofásico, em que
5 a composição adesiva apresenta uma força de descamação a 110 °C maior do que 160 N/cm e um valor de MFR₂ de 5 g/10 min ou mais.

2. Composição adesiva, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição adesiva tem
10 um MFR₂ de 5 a 10 g/10 min.

3. Composição adesiva, de acordo com a Reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o componente de polipropileno compreende dois copolímeros de propileno heterofásicos.

15 4. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizada pelo fato de não compreender outros componentes poliméricos.

5. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de
20 que a composição tem um número de ácido menor do que 1.

6. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizada pelo fato de que pelo menos um copolímero de propileno heterofásico compreende de 8 a 12% em peso de etileno.

25 7. Composição adesiva, de acordo com a Reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que somente um dos dois copolímeros de propileno heterofásicos foram submetidos ao enxerto ácido.

8. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma
30 das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizada

pelo fato de que pelo menos um copolímero de propileno heterofásico está presente em uma quantidade de 98,0 até 99,5% em peso, baseando-se no peso total da composição adesiva.

5 9. Artigo caracterizado pelo fato de compreender a composição adesiva de qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8.

 10. Uso da composição adesiva de qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo
10 fato de ser para preparar uma camada adesiva.