



PI04171110
PI04171110

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

CARTA PATENTE Nº PI 0417111-0

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

(21) Número do Depósito: PI 0417111-0

(22) Data do Depósito: 08/12/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 23/06/2005

(51) Classificação Internacional: C08L 23/16; C08L 23/08

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2003 US 60/528,456; 07/12/2004 US 11/006,003

(54) Título: COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA, ARTIGO DE MANUFATURA E MÉTODO PARA FAZER UM ARTIGO".

(73) Titular: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC, Sociedade Norte Americana. Endereço: Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: LAURA BAUERLE WEAVER; KIM LOUIS WALTON; MICHAEL K. LAUGHNER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 10/03/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 10 de Março de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



"COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA, ARTIGO DE MANUFATURA E MÉTODO PARA FAZER UM ARTIGO"

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se a composições olefínicas termoplásticas que compreendem pelo menos um interpolímero de etileno/alfa-olefina (EAO) sensível ao cisalhamento tendo uma densidade de menos que $0,91 \text{ g/cm}^3$ e pelo menos um polímero de polipropileno a uma razão em peso de EAO para polipropileno que seja maior que 50/50 e ao uso de tais composições nos processos para fazer artigos de manufatura.

[002] Esta invenção refere-se particularmente a composições olefínicas onde o EAO sensível ao cisalhamento tenha altos níveis de ramificações de cadeia longa do tipo T, uma Razão de Reologia de Processamento (PRR) entre 8 e 70, uma viscosidade de cisalhamento de $0,1 \text{ rad/s}$ (190°C) de mais que 200.000 e uma resistência de fundido maior que 5, e ao uso de tais composições em processos de extrusão, calandragem, moldagem com sopro, espumação, e termoformação.

Antecedentes da invenção

[003] Em US 6.372.847, Wouters divulga misturas de elastômeros de olefinas termoplásticos (TPOs). Conforme explicado por Wouters, "TPOs são sistemas poliméricos de fases múltiplas onde o polipropileno forma uma matriz contínua e os elastômeros e a carga são a fase dispersa". Em outras palavras, TPOs compreendem uma quantidade preponderante de polipropileno e uma quantidade minoritária de elastômeros de maneira a formar a estrutura desejada. Os TPOs de Wouters são misturas de um polímero baseado em propileno e um elastômero de etileno/ α -olefina tendo uma razão de MLRA/ML de pelo menos 8 e um teor de etileno de cerca de 74 a cerca de 95 moles por cento. MLRA/ML é uma

medida de relaxamento de polímero que Wouters usa para indicar a quantidade de ramificação de cadeia longa. Qualquer polímero tendo um valor de MLRA/ML de menos que três é considerado como tendo uma estrutura essencialmente linear (coluna 7, linhas 21-22). O patenteado assevera que os elastômeros com uma razão de MLRA/ML de pelo menos 8 são requeridos para prover níveis adequadamente elevados de ramificações de cadeia longa. Os TPOs compreendendo tais elastômeros são divulgados como tendo rigidez a baixa temperatura melhorada. Adicionalmente, a ramificação de cadeia longa nos exemplos de Wouters foi realizada exclusivamente com o uso de agentes ramificantes do tipo H, tais como vinilnorboreneno, 5-etilideno-2-norborneno, e norbornadieno e um catalisador de vanádio, enquanto que a ramificação de cadeia longa nos exemplos comparativos de Wouters foi realizada com ramificações do tipo T.

[004] Em WO 00/26268, Cady et al. divulgam interpolímeros de etileno/ α -olefina caracterizados por uma PRR de pelo menos 4, uma indicação de que ramificações de cadeia longa estão presentes. Um aspecto adicional do descritivo é uma composição de mistura de polímeros compreendendo o dito interpolímero e uma quantidade de uma resina de poliolefina cristalina. O interpolímero desejavelmente está presente em uma quantidade de menos que 50 partes em peso e a resina de poliolefina cristalina está desejavelmente presente em uma quantidade de mais que 50 partes em peso.

[005] Fabricantes de peças elastoméricas continuam a buscar elastômeros com características de processamento que permitam que eles alcancem qualquer um dentre taxas de produtividade mais altas, qualidade melhorada e mercados mais amplos, especialmente para composições compreendendo uma

quantidade majoritária de um elastômero. Processos convencionais usados para fazer peças com um componente de composição elastomérica incluem, sem limitação, processos de extrusão de perfis, extrusão de películas, calandragem, moldagem com sopro, e processos de termoformação. Existem métodos múltiplos para medir se um polímero ou mistura de polímeros em particular vai ser útil para um processo e/ou uma peça em particular. Alguns exemplos dessas técnicas de medição incluem resistência de fundido (MS), índice de afinamento por cisalhamento, viscosidade a cisalhamento zero, peso molecular, distribuição de peso molecular, resistência ao creep (creep a quente e ajuste de creep), grau de ramificação de cadeia longa (LCB), teor de gel, alongamento, e resistência tensil. Dependendo da aplicação em particular, algumas dessas propriedades são mais críticas que outras. Melhoramentos em algumas dessas propriedades são mais críticas que outras. Melhoramentos em algumas dessas propriedades têm um efeito direto na produtividade, qualidade e amplitude de mercado para tais peças elastoméricas. Quando usando um processo de extrusão de perfis, um fabricante geralmente deseja um elastômero que "afine sob cisalhamento" (em outras palavras, seja sensível ao cisalhamento) ou decresça em viscosidade quando aplicadas forças de cisalhamento. Devido à queda de pressão ao longo de uma matriz de extrusora e a amperagem requerida para girar uma rosca de extrusora estarem diretamente relacionadas à viscosidade do elastômero, uma redução na viscosidade do elastômero devido ao afinamento por cisalhamento necessariamente conduz a uma menor queda de pressão e a uma menor demanda de amperagem. O fabricante pode então aumentar a velocidade da rosca da extrusora até atingir um limite

imposto pela amperagem ou pela queda de pressão. A velocidade de rosca aumentada traduz-se em um aumento da produção da extrusora. Um aumento no afinamento por cisalhamento também adia o surgimento de fratura superficial de fundido (OSMF), um fenômeno que de outra forma limita a produção da extrusora. A fratura superficial de fundido é geralmente considerada como um defeito e os fabricantes tipicamente limitam a produção da extrusora e experimentam uma perda de produtividade para atingir uma taxa de produção que substancialmente elimine a fratura superficial de fundido.

[006] Quando produzindo extrusões de perfis com paredes finas e uma geometria complexa, um fabricante olha para um elastômero com alta MS e rápida solidificação por resfriamento além de bom comportamento de afinamento por cisalhamento. Uma combinação de alta MS e rápida solidificação por resfriamento permite que uma peça seja extrudada quente e seja resfriada abaixo da temperatura de solidificação do elastômero antes que as forças de gravidade e de extrusão conduzam a uma distorção do formato. Finalmente, para uma ampla aceitação pelo mercado, uma peça acabada deverá também reter seu formato a despeito de exposição de curto prazo a uma alta temperatura durante o processamento, transporte ou eventual uso.

[007] Fabricantes que preparam películas elastoméricas extrudadas e sopradas e calandradas buscam as mesmas características daqueles que usam a extrusão de perfis. Uma reologia de afinamento por cisalhamento melhorada ou aumentada conduz a taxas de produção mais altas antes do OSMF com sua variabilidade atendente à espessura da película ou folha. Uma alta MS promove a estabilidade de bolhas em uma operação de película soprada e provê uma ampla janela de

operações para processamento adicional de tais películas por termoformação. Uma alta MS também promove liberação do cilindro durante a calandragem. A solidificação rápida ou a solidificação a uma temperatura mais alta evita que um perfil calandrado com gravação colapse ou seja apagado. Tal como com a moldagem por injeção, um aumento na resistência ao creep conduz a uma expansão de mercados potenciais para películas e folhas resultantes.

[008] Composições tendo uma alta resistência de fundido são desejadas em operações de calandragem e moldagem com sopro. Em muitos casos, os cilindros da calandra são alimentados com uma composição na forma de uma haste fundida. Esta composição fundida deverá ser capaz de se espalhar nos cilindros da calandra. Adicionalmente, após a formação da folha, a folha quente deverá resistir ao creep ou a ceder antes de esfriar.

[009] Composições tendo uma alta resistência de fundido e resistência ao creep também são preferidas para aplicações de termoformação. Adicionalmente, propriedades tenseis das composições a elevadas são importantes para essas aplicações. Por exemplo, um método para manufaturar materiais de pele para painéis de instrumentos é ou calandrar ou extrudar folhas gravadas. As folhas são então termoformadas a vácuo ao contorno do painel de instrumentos. Um método para determinar a termoformabilidade de um composto é avaliar seu comportamento sob elevada tensão-deformação. Frequentemente, folhas de polipropileno termoplástico flexível (TPO) são termoformadas a temperaturas abaixo do ponto de fusão da fase polipropileno. Apesar de o processo de termoformação ser um de extensão biaxial, ensaios tenseis nas temperaturas de termoformação podem ser usados para comparar o comportamento

na termoformação e na retenção de grãos. Os picos e vales do grão gravado são áreas de maior ou menor espessura e uma olhada nos grãos mostra que os vales são mais estreitos e menos brilhantes que as áreas de pico. Quando uma área é termoformada, as áreas mais finas estarão sujeitas a maiores tensões e a tensão maior aplicada nessas áreas concentra o alongamento nas áreas de vale mais finas. Essas áreas alongam-se preferencialmente e a aparência atraente de "vale estreito, pico amplo" é perdida, chamado de "lavagem de grãos" a não ser que o material possa ser projetado de maneira a alongar-se mais uniformemente. O endurecimento por resfriamento é a propriedade pela qual áreas de material que já tenham sido resfriadas tornam-se mais rígidas, transferindo subseqüentes alongamentos para áreas que estejam ainda não endurecidas. O endurecimento por resfriamento permite assim que uma pele termoformada exiba alongamentos mais uniformemente distribuídos e minimizada a lavagem de grãos.

[0010] Diversos métodos foram usados na tentativa de melhorar as características de desempenho de polímeros e misturas de polímeros para esses tipos de aplicações. Um método é a modificação da reologia de composições de TPE conforme divulgado por Heck et al. na WO 98/32795. As composições compreendem um polímero elastomérico de EAO ou mistura de polímero de EAO e um polímero de alto ponto de fusão. As composições desejavelmente contêm o polímero de EAO ou misturas de EAO em uma quantidade de cerca de 50 a cerca de 90% p/p e o(s) polímero(s) de alto ponto de fusão em uma quantidade de cerca de 50 a cerca de 10% p/p, ambas as percentagens sendo baseadas em peso de composição. O polímero de EAO elastomérico preferido, antes da modificação de

reologia, é um polímero de etileno substancialmente linear tendo uma cadeia polimérica principal substituída com 0,01 - 3 ramificações de cadeia longa por 1000 carbonos na cadeia principal. A modificação de reologia pode ser induzida por diversos meios incluindo peróxidos e radiação. Diz-se que as composições de Heck et al. exibem uma combinação de quatro propriedades que tornam as composições adequadas para processos em altas temperaturas: índice de afinamento por cisalhamento (STI) de pelo menos ($\geq$) 20, resistência de fundido (MS) $\geq 1,5$ vezes aquela da composição sem modificação de reologia, temperatura de solidificação (ST) $\geq 10^{\circ}\text{C}$ maior que aquela da composição sem modificação de reologia e temperatura limite superior de serviço (UST) $\geq 10^{\circ}\text{C}$ maior que aquela da composição sem modificação de reologia. Entretanto, enquanto essas composições são úteis em aplicações a altas temperaturas, tal como aquelas usadas para peças automotivas e "boot shafts", a modificação de reologia é uma etapa adicional, a irradiação é cara e sub-produtos de peróxidos podem deixar odores residuais indesejados. Permanece uma necessidade de encontrar métodos mais baratos e fáceis para preparar composições com características de desempenho equivalentes ou superiores para diversas aplicações a altas temperaturas, tais como extrusão, calandragem, moldagem com sopro e termoformação.

Sumário da invenção

[0011] Agora foi surpreendentemente descoberto que composições simplesmente compreendendo uma quantidade preponderante de polímeros de EAO ramificados com cadeias altamente longas tendo características específicas, com uma quantidade minoritária de diversos tipos de polímeros de polipropileno provêm composições de misturas tendo

excelentes propriedades físicas para uso em operações de calandragem, extrusão, moldagem com sopro, e termoformação, sem a necessidade de peróxidos ou outros modificadores de reologia. Assim, um aspecto da presente invenção é uma composição olefínica termoplástica compreendendo pelo menos um interpolímero de EAO, opcionalmente tendo altos níveis de ramificação de cadeia longa do tipo T, uma densidade de menos que $0,91 \text{ g/cm}^3$, uma Razão de Reologia de Processamento (PRR) entre 8 e 70, uma viscosidade a $0,1$ radiano por segundo maior que 200.000 e uma resistência de fundido de 5 ou maior, e pelo menos um polímero de polipropileno selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e copolímeros de propileno/ α -olefina.

[0012] Um segundo aspecto desta invenção é um artigo de manufatura compreendendo pelo menos um componente do mesmo fabricado a partir da composição olefínica termoplástica do primeiro aspecto. As composições permitem a formação de artigos de manufatura usando aparelhos com limitações de pressões superiores adequadas combinados com trajetos relativamente longos e canais de fluxo estreitos tais como processos de calandragem, extrusão, moldagem com sopro e/ou termoformação.

Descrição detalhada da invenção

[0013] As composições da invenção compreendem pelo menos um interpolímero de EAO. "Interpolímero" conforme usado aqui refere-se a um polímero tendo polimerizado no mesmo pelo menos dois monômeros. Este inclui, por exemplo, copolímeros, terpolímeros, e tetrapolímeros. Ele particularmente inclui um polímero preparado polimerizando etileno com pelo menos um comonômero, tipicamente uma alfa olefina (α -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono ($\text{C}_3\text{-C}_{20}$). α -Olefinas ilustrativas

incluem propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, butadieno, e estireno. A α -olefina é desejavelmente uma α -olefina C_3 - C_{10} . Polímeros ilustrativos incluem copolímeros de etileno/propileno (EP), copolímeros de etileno/butenos (EB), copolímeros de etileno/octeno (EO), interpolímeros modificados com etileno/ α -olefina/dieno (EAODM), tais como interpolímeros modificados com etileno/propileno/dieno (EPDM) e terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Copolímeros preferidos incluem polímeros de EP, EB, etileno/hexeno-1 (E) e EO.

[0014] Os interpolímeros de EAO desta invenção são ramificados com cadeias altamente longas comparativamente com polímeros de EAO comercialmente disponíveis correntemente. A habilidade de incorporar LCB a cadeias principais poliméricas tem sido conhecida e praticada há muitos anos. Na patente U.S. nº 3.821.143, um 1,4-hexadieno foi usado como um monômero de ramificante para preparar polímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM). Tais agentes ramificantes são às vezes referidos como agentes ramificantes do tipo H. As patentes U.S. nºs 6.300.451 e 6.372.847 também usam diversos agentes ramificantes do tipo H para preparar polímeros tendo ramificações de cadeia longa. Na patente U.S. nº 6.278.272 foi descoberto que catalisadores de geometria constrita (CGC) têm a habilidade de incorporar macromônmeros terminados por vinila à cadeia polimérica principal para formar polímeros com ramificações de cadeia longa. Tais ramificações são referidas como ramificações tipo T.

[0015] Em uma concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina é um polímero de etileno/ α -olefina/polieno, o polieno sendo selecionado dentre norbornadieno, dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, piperileno, ou 5-etilideno-

2-norborneno e misturas destes.

[0016] A patente '272 ensina que tais CGC são únicos na sua habilidade de incorporar grandes moléculas insaturadas a uma cadeia polimérica principal. A quantidade de ramificações de cadeia longa que pode ser incorporada por esses CGC é de 0,01 LCB/1000 átomos de carbono a 3 LCB/1000 átomos de carbono. Existem diversos outros métodos que podem ser usados para definir o grau de LCB em uma molécula. Um tal método é ensinado em US 6.372.847. Este método usa dados de relaxamento de tensão Mooney para calcular uma razão de MLRA/ML. MLRA é a Área de Relaxamento e ML é a viscosidade Mooney do polímero. Outro método é o PRR, que usa viscosidades de interpolímeros para calcular os níveis de LCB em um polímero.

[0017] A viscosidade de um interpolímero é convenientemente medida em poise (dinas-segundo/centímetro quadrado (d-s/cm²)) a taxas de cisalhamento dentro da faixa de 0,1 - 100 radianos por segundo (rad/s) e a 190°C sob uma atmosfera de nitrogênio usando um espectômetro mecânico dinâmico (tal como um RMS-800 ou ARES da Rheometrics) sob varredura dinâmica feita de 0,1 a 100 rad/s. As viscosidades a 0,1 e 100 rad/s podem ser representadas, respectivamente, como $V_{0,1}$ e V_{100} com a razão dos dois referida como RR e expressa como $V_{0,1}/V_{100}$. A PRR é calculada pela fórmula:

$$PRR = RR + [(3,821 - \text{Viscosidade Mooney do interpolímero (ML}_{1+4+} \text{ a } 125^{\circ}\text{C)}) \times 0,3]$$

[0018] Os interpolímeros EAO desta invenção têm uma PRR entre 8 e 70, preferivelmente entre 12 e 60, mais preferivelmente entre 15 e 55 e o mais preferivelmente entre 18 e 50. Resinas de EAO correntes comercialmente disponíveis têm níveis normais de LCB tipicamente menores que 3. Uma PRR de 70 é equivalente a um valor de MLRA/MV de 7,6.

[0019] Em uma outra concretização, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma PRR maior que 12. Em ainda uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma PRR maior que 15. Em uma concretização adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma PRR maior que 18, maior que 20, ou maior que 25.

[0020] O tipo de LCB nos polímeros desta invenção é uma ramificação do tipo T em oposição a ramificações do tipo H. A ramificação tipo T é tipicamente obtida por copolimerização de etileno e outras alfa-olefinas com macromônmeros de cadeia terminalmente insaturada na presença de um catalisador de metalloceno sob as condições apropriadas de reator tais como aquelas descritas em WO 00/26268. Se forem desejados níveis extremamente altos de LCB, o método preferido é o de ramificação tipo H uma vez que a ramificação do tipo T tem um limite superior prático para o grau de LCB. Conforme discutido em WO 00/26268, à medida que o nível de ramificação do tipo T aumenta, a eficiência ou produção do processo de manufatura decresce significativamente até ser alcançado o ponto onde a produção torna-se economicamente inviável. Polímeros do tipo T podem ser facilmente produzidos por catalisadores de metalloceno sem géis mensuráveis, porém com muito altos níveis de LCB do tipo T. Uma vez que o macromônmero sendo incorporado à cadeia polimérica crescente possui apenas um local de insaturação, o polímero resultante contém cadeias laterais de comprimentos variados e a diferentes intervalos ao longo da cadeia principal do polímero.

[0021] A ramificação de tipo H é tipicamente obtida por copolimerização de etileno ou outras alfa olefinas com um dieno tendo duas duplas ligações reativas com um catalisador

de tipo diferente de metaloceno no processo de polimerização. Conforme o nome sugere, o dieno liga uma molécula de polímero a outra molécula de polímero através da ponte de dieno, a molécula de polímero resultante aparentando um H que pode ser descrito como mais uma reticulação que uma ramificação de cadeia longa. A ramificação do tipo H é tipicamente usada quando níveis extremamente altos de ramificação são desejados. Caso dieno demais seja usado, a molécula de polímero poderá formar tanta ramificação ou reticulação que a molécula de polímero não mais será solúvel no solvente de reação (em um processo em solução) e cairá fora da solução resultando na formação de partículas de gel no polímero. Adicionalmente, o uso de agentes de ramificação do tipo H poderá desativar os catalisadores de metaloceno e reduzir a eficiência do catalisador. Daí, quando são usadas ramificações do tipo H, os catalisadores usados são tipicamente catalisadores diferentes de metaloceno. Os catalisadores usados para preparar os polímeros ramificados do tipo H em US 6.372.847 são catalisadores do tipo de vanádio.

[0022] Lai et al. reivindicam em US 2.272.236 polímeros nos quais o grau de LCB é de 0,01 LCB/1000 átomos de carbono a 3 LCB/1000 átomos de carbono e o catalisador é um catalisador de metaloceno. De acordo com P. Doerpinghaus e D. Baird no Journal of Rheology, 47(3), págs. 717-736, Maio/Junho de 2003, "Separating the Effects of Sparse Long-Chain Branching on Rheology from Those Due to Molecular Weight in Polyethylenes", processos via radical livre tais como aqueles usados para preparar polietileno de baixa densidade (PEBD) produzem polímeros tendo níveis extremamente altos de LCB. Por exemplo, a resina NA952 na Tabela I de

Doerpinghaus e Baird é um PEBD preparado por um processo via radical livre. Alfa-olefinas de etileno (copolímeros de etileno-octeno) comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company (Midland, Michigan, EUA) que são considerados com tendo níveis médios de LCB, resinas Affinity PL 1880 e Affinity PL 1840 das Tabelas I e II, respectivamente contêm 0,018 e 0,057 LCB/1000 átomos de carbono.

[0023] O componente EAO das composições desta invenção tem níveis de LCB do tipo T que excedem em muito aqueles de EAOs correntes, comercialmente disponíveis, porém abaixo daqueles obteníveis usando agentes do tipo H e ramificantes via radical livre. A tabela I lista os níveis de LCB de diversos tipos de polímeros. EAOs que são um componente da invenção estão designados numericamente (p. ex., EAO-1), EAOs comparativos estão designados alfabeticamente (p. ex., EAO-A). As LCBs de EAO-G a EAO-J são do tipo H, a LCB em todos os outros são do tipo T.

Tabela I

EAO	Visc. Mooney	MLRA /MV	PRR	Comonômero	Nome do Produto de EAO
EAO-A	26,2	0,3	-2,9	buteno	ENR 7270.00
EAO-B	48,5	1,2	-5,5	buteno	ENX 7380.00
EAO-C	21,5	0,8	0,6	buteno	Engage® 8100
EAO-D	34,4	1,2	-0,8	buteno	Engage® 8150
EAO-E	34,1	1,2	-0,5	buteno	Engage® 8180
EAO-F	18,3	0,6	-0,5	buteno	Experimental
EAO-1	40,1	3,8	29	buteno	ENX 7086.00
EAO-2	27	2,8	22	buteno	ENR 7086.01
EAO-3	36,8	2,4	15	buteno	Experimental
EAO-4	17,8	2,3	12	buteno	Experimental
EAO-5	15,7	2,0	10	buteno	Experimental
EAO-6	37,1	7,6	70	propileno	Experimental
EAO-7	17,4	3,4	26	69,5%p/p etileno/30%p/p propileno/0,5%p/p ENB	Nordel® IP 3722
EAO-G	24,5	10,9		76,8%p/p etileno/22,2%p/p propileno/6%p/p Hexadieno	Vistalon 1703
EAO-H	27	7,1	72	72% p/p etileno/22% p/p propileno/6% p/p Hexadieno	Nordel® 2722
EAO-I	50.4	7,1		71%p/p etileno/23% p/p propileno/6%p/p Hexadieno	Nordel® 2744
EAO-J	62,6	8,1	55	71%p/p etileno/23% p/p propileno/6%p/p Hexadieno	Nordel® 2760

[0024] Os produtos Engage®, ENR, ENX, Nordel® e Nordel® IP eram da DuPont Dow Elastomers LLC (Wilmington DE). O Vistalon era um produto da ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX).

[0025] Os polímeros de EAO desta invenção também têm uma viscosidade sob cisalhamento (também referido aqui como viscosidade sob baixo cisalhamento) a 0,1 rad/s maior que 200.000, preferivelmente maior que 300.000, mais preferivelmente maior que 400.000 e o mais preferivelmente maior que 450.000. Ela é obtida medindo a viscosidade a uma

taxa de cisalhamento de 0,1 radiano por segundo (rad/s) a 190°C, sob atmosfera de nitrogênio usando um espectrômetro mecânico dinâmico tal como um RMS-800 ou ARES da Rheometrics.

[0026] A viscosidade sob baixo cisalhamento é afetada pelo peso molecular (MW) do polímero e o grau de LCB. O MW é medido indiretamente por resistência de fundido. Como uma regra geral, quanto maior o MW de um polímero, melhor é a resistência do fundido. Entretanto, quando o peso molecular torna-se demasiadamente alto, os polímeros ficam impossíveis de processar. A incorporação de LCB à cadeia principal do polímero melhora a processabilidade de polímeros de alto MW. Daí, a viscosidade sob baixo cisalhamento (0,1 rad/s) é de alguma forma uma medição do equilíbrio entre o MW e a LCB em um polímero.

[0027] Os interpolímeros de EAO da invenção têm uma resistência de fundido de 5 ou maior, preferivelmente de 6 ou maior e mais preferivelmente de 7 ou maior. A resistência de fundido (MS) conforme usada aqui, é a força trativa máxima, em centiNewtons (cN), medida em um filamento fundido de um fundido de polímero extrudado em uma matriz de reômetro capilar a uma taxa de cisalhamento constante de 33 segundos recíprocos (s⁻¹) enquanto o filamento está sendo estirado por um par de garras de roletes giratórios que estão acelerando o filamento a uma velocidade de 0,24 centímetros por segundo por segundo (cm/seg²) a partir de uma velocidade inicial de 1 cm/s. O filamento fundido é preferivelmente gerado aquecendo 10 gramas (g) de um polímero que está carregado em um barril de um reômetro capilar Instron, equilibrando o polímero a 190°C durante cinco minutos (min) e então extrudando o polímero a uma velocidade de êmbolo de 2,54 cm/min através de uma matriz capilar com um diâmetro de 0,21 cm e um

comprimento de 4,19 cm. A força trativa máxima é preferivelmente medida com um Goettfert Rheotens que esteja localizado de maneira tal que as garras de roletes estejam a 10 cm diretamente abaixo de um ponto onde o filamento sai da matriz capilar.

[0028] Preferivelmente, os interpolímeros de EAO da invenção têm uma distribuição de peso molecular (MWD) de 1,5 a 4,5, mais preferivelmente de 1,8 a 3,8, o mais preferivelmente de 2,0 a 3,4.

[0029] Interpolímeros de EAO adequados para a invenção podem ser feitos pelo processo descrito em WO 00/26268, que é aqui incorporado.

[0030] O componente polímero de polipropileno das composições desta invenção é um homopolímero de propileno, um copolímero de propileno com pelo menos uma α -olefina, ou uma mistura de homopolímeros e um copolímero ou um homopolímero nucleado, ou uma mistura nucleada de um homopolímero e um copolímero. A α -olefina no copolímero de propileno é preferivelmente etileno, 1-buteno, 1-hexeno, ou 4-metil-1-penteno, com etileno sendo o mais preferido. A α -olefina no copolímero de propileno é preferivelmente etileno. O copolímero poderá ser um copolímero aleatório ou um copolímero em bloco ou uma mistura de um copolímero aleatório e um copolímero em bloco. Os polímeros também podem ser ramificados. Como tais, este componente é preferivelmente selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e copolímeros de propileno/etileno ou misturas destes. Este componente desejavelmente tem um índice de fluidez (MFR) (230°C, e 2,16 kg de peso) de 0,1 a 150, preferivelmente de 0,3 a 60 g/10 min, mais preferivelmente de 0,8 a 40 g/10 min e o mais preferivelmente de 0,8 a 25 g/10

min. Este componente também desejavelmente tem um ponto de fusão superior a 145°C.

[0031] Conforme usado aqui, "nucleado" refere-se a um polímero que tenha sido modificado pela adição de um agente nucleante tal como o Millad®, um dibenzil sorbitol comercialmente disponível da Milliken. Outros agentes nucleantes convencionais também podem ser usados.

[0032] A preparação do polímero de polipropileno poderá envolver o uso de catalisadores de Ziegler, tais como tricloreto de titânio em combinação com dietilmonocloreto de alumínio, conforme descrito por Cecchin, patente U.S. nº 4.177.460. Os processos de polimerização usados para produzir tais polímeros de alto ponto de fusão incluem os processos em pasta que são realizados a aproximadamente 50-90°C, e 0,5-1,5 MPa (5-15 atm), e ambos os processos em fase gasosa e líquida-monômero nos quais se deve ter cuidados especiais com a remoção de polímero amorfo. Um copolímero de α -olefina pode ser adicionado à reação para formar um copolímero em bloco. O polímero de polipropileno também pode ser preparado usando uma variedade de catalisadores de metaloceno de sítio único e de geometria constrita em conjunto com seus processos associados.

[0033] As composições desta invenção compreendem pelo menos um interpolímero de EAO e pelo menos um polímero de polipropileno. O(s) interpolímero(s) de EAO está(ão) presente(s) em uma quantidade superior a cerca de 50 a 90% p/p e o(s) polímero(s) de polipropileno está(ão) presente(s) em uma quantidade inferior a cerca de 50 a cerca de 10% p/p ambas as percentagens sendo baseadas no peso combinado do(s) interpolímero(s) de EAO e o(s) polímero(s) de polipropileno. As quantidades são preferivelmente de cerca de 60 a cerca de

90% p/p de EAO e de cerca de 40 a cerca de 10% p/p de polímero de polipropileno, mais preferivelmente de cerca de 65 a cerca de 85% p/p de EAO e de cerca de 35 a cerca de 15% p/p de polímero de polipropileno. As quantidades são escolhidas para um total de 100% p/p. Se a concentração de EAO estiver abaixo de cerca de 50% p/p, os efeitos nas propriedades físicas do polipropileno começam a tornar-se dominantes (o polímero de polipropileno começa a tornar-se a fase contínua) e tais composições são desvantajosas para operações de calandragem, espumação, moldagem por sopro ou termoformação devido ao módulo fletor do material ser inadequado.

[0034] Em uma concretização, as composições inventivas compreendem ainda até 20% de pelo menos um elastômero contendo um agente ramificante. Em uma outra concretização, as composições inventivas compreendem ainda até 20% de pelo menos um homopolímero ou copolímero de polipropileno elastomérico.

[0035] Composições da invenção possuem propriedades vantajosas para processos em altas temperaturas tais como calandragem, extrusão, espumação, moldagem por sopro e termoformação. Conforme as composições de WO 98/32795, as composições da invenção têm um índice de afinamento sob cisalhamento (STI) a $190^{\circ}\text{C} \geq 20$ e uma temperatura de serviço superior elevada (UST) que é de $\geq 118^{\circ}\text{C}$.

[0036] STI, conforme usado aqui, é o mesmo que em WO 98/32795 e é uma razão da viscosidade do polímero a uma taxa de cisalhamento especificada dividido pela viscosidade do polímero a uma taxa de alto cisalhamento especificada. Para polímeros de etileno/alfa-olefina (EAO), uma temperatura de ensaio de STI é 190° centígrados ($^{\circ}\text{C}$). A viscosidade do

polímero é convenientemente medida em poise (dina-segundo/centímetro quadrado (cm^2)) a taxas de cisalhamento dentro da faixa de 0,1 radiano por segundo (rad/s) a 100 rad/s e a 190°C, sob atmosfera de nitrogênio usando um espectrômetro mecânico dinâmico tal como um RMS-800 ou ARES da Rheometrics.

[0037] UST, conforme usado aqui, é o mesmo que em WO 98/32795 e é aquela temperatura (°C) na qual uma sonda de penetração de um analisador termomecânico (TMA) penetra em um corpo de ensaio tendo uma espessura de dois ou três milímetros (mm) até uma profundidade de 900 micrometros (μm). Um TMA adequado é produzido pela TA Instruments, Inc. Uma força de 1 Newton (N) é aplicada à sonda de penetração à medida que esta repousa na superfície do corpo de ensaio que está em uma câmara onde a temperatura é aumentada a uma taxa de 5°C/min.

[0038] Composições particularmente preferidas desta invenção compreendem 70% p/p a mais que 50% p/p de EAO e 30% p/p a menos que 50% p/p de polímero de polipropileno. Estas e outras composições podem ter um valor de creep a quente (resistência ao creep) menor que 100% a 120°C. A resistência ao creep é definida determinando o creep a quente e o creep pós-cura ("creep pós-cura") a 0,06 MPa (8,7 lb/pol²). O creep a quente é determinado suspendendo um peso de 118 gramas no fundo de uma barra tensil ASTM D412 padrão (comprimento 2,54 cm (1 polegada)), espessura 3 mm, largura de 6,35 mm, o que dá 0,06 Mpa (8,7 libras por polegada quadrada), então colocar a barra pesada em uma estufa a 120°C durante 15 minutos e medir o comprimento creep a quente da barra ao fim dos 15 minutos. O alongamento por creep a quente é calculado pela fórmula:

$$\text{alongamento}\% = ((\text{comprimento creep a quente} - \text{comprimento original}) / \text{comprimento original}) \times 100$$

[0039] Após medido o comprimento final, os pesos são removidos da barra, que é então deixada equilibrar durante 1 hora a 23°C e o comprimento de creep pós-cura da barra é medido para determinar o creep pós-cura. A quantidade de alongamento observada o ensaio de creep a quente que se restabelece após o período de 1 hora é o creep pós-cura, que é calculado pela fórmula:

$$\text{creep pós-cura}\% = ((\text{comprimento creep pós-cura} - \text{comprimento original}) / \text{comprimento original}) \times 100$$

[0040] As composições da invenção podem ser preparadas combinando o(s) polímero(s) de EAO com o(s) polipropileno(s). Enquanto tais composições podem ser preparadas por qualquer um de um número de processos, esses processos geralmente caem dentro de uma de duas categorias, i. é, misturação pós-reator e misturação intra-reator. Ilustrativos da primeira são extrusoras de fundido, dentro das quais são alimentados dois ou mais polímeros sólidos e misturados fisicamente até uma composição substancialmente homogênea, e reatores de solução, pasta ou fase gasosa múltiplos arranjos segundo uma disposição paralela, a produção de cada reator sendo misturada com uma outra de maneira a formar uma composição substancialmente homogênea que é, no final, recuperada em forma sólida. Ilustrativos desses são múltiplos reatores ligados em série, e reatores individuais carregados com dois ou mais catalisadores.

[0041] Adicionalmente ao EAO e o polímero de polipropileno, as composições da invenção vantajosamente podem compreender ainda pelo menos um aditivo do tipo convencionalmente adicionado a polímeros ou composição de

polímeros. Esses aditivos incluem, por exemplo, óleos de processo, antioxidantes, modificadores de tensão superficial, agentes anti-bloqueio, dispersantes, agentes de sopro, EAOs lineares ou substancialmente lineares, PEBD, PEBDL, lubrificantes, agentes reticulantes tais como peróxidos, agentes antimicrobianos tais como organometálicos, isotiazolonas, organo enxofres e mercaptanas; antioxidantes tais como fenólicos, aminas secundárias, fosfitos e tioésteres; agentes antiestáticos, tais como compostos de amônio quaternários, aminas, e compostos etoxilados, propoxilados ou de glicerol; cargas e agentes de reforço, tais como wollastonita, negro-de-fumo, vidro, carbonatos metálicos, tais como carbonato de cálcio, sulfatos metálicos, tais como sulfato de cálcio, talco, argila, ou fibras de grafita; estabilizantes hidrolíticos; lubrificantes, tais como ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres, amidas graxas, estearatos metálicos, ceras parafínicas e microcristalinas, silicones e ésteres de ácido ortofosfórico; agentes desmoldantes, tais como sólidos em partículas finas ou pulverizados, sabões, ceras, silicones, poliglicóis e ésteres complexos, tais como triestearato de trimetilolpropano ou tetraestearato de pentaeritritol; pigmentos, tinturas e corantes; plastificantes, tais como ésteres de ácidos dibásicos (ou seus anidridos) com álcoois monohídricos, tais como o-ftalatos, adipatos e benzoatos; estabilizantes térmicos, tais como mercaptetos de organoestanho, um octil éster de ácido tioglicólico, e um carboxilato de bário ou de cádmio; estabilizantes de luz ultravioleta usados como uma amina impedida, um o-hidróxi-fenilbenzotriazol, uma 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona, um salicilato, um cianoacrilato, um quelato de níquel, e um malonato de benzilideno e

oxalanilida; e zeólitos, peneiras moleculares e outros desodorizantes conhecidos. Um antioxidante fenólico impedido preferido é o antioxidante Irganox® 1076, comercialmente disponível da Ciba-Geigy Corp. Aqueles versados na técnica poderão prontamente selecionar qualquer um dos aditivos e quantidades de aditivos bem como o método para incorporar o(s) aditivo(s) à composição sem experimentação indevida. Tipicamente, cada um dos aditivos acima, caso usado, não excederá 45% p/p, com base no peso total de composição, e são vantajosamente de cerca de 0,001 a cerca de 20% p/p, preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 15% p/p e mais preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 10% p/p. Compostos contendo tal(is) aditivo(s) que são preparados a partir de composições de EAO/polímero de poliolefina desta invenção possuem vantagens processuais com relação a compostos preparados a partir dos mesmos polímeros mas com EAOs que não têm a combinação de PRR, resistência de fundido e baixa viscosidade sob cisalhamento que são o marco fundamental desta invenção.

[0042] Os óleos de processo, que são freqüentemente usados para reduzir quaisquer um ou mais dentre viscosidade, dureza, módulo e custo de composição, são um aditivo preferido. Os óleos de processo mais comuns têm designações ASTM particulares dependendo de serem classificados como óleos parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Aquele versado no processamento de elastômeros geralmente reconhecerá qual o tipo de óleo que será o mais benéfico. Os óleos de processo, quando usados, estarão presentes desejavelmente em uma quantidade na faixa de cerca de 5 a cerca de 50% p/p, com base no peso total da composição.

[0043] Em uma concretização, as composições inventivas

contêm um óleo de processo em uma quantidade dentro da faixa de mais que 0 a cerca de 50 por cento em peso, com base no peso da composição. Em uma outra concretização, as composições inventivas, conforme discutido aqui, contêm um agente de sopro em uma quantidade dentro da faixa de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, com base no peso total da composição. Em uma outra concretização, as composições inventivas, conforme discutido aqui, contêm uma carga em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0 a cerca de 70 por cento em peso, com base no peso total da composição. Em ainda uma outra concretização, a composição inventiva, conforme discutido aqui, contêm pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de "de cerca de 0 a cerca de 50 por cento em peso de óleos de processo", "de 0 a cerca de 70 por cento em peso de cargas", e "de 0 a cerca de 10 por cento em peso de agentes de sopro", todas as quantidades sendo baseadas no peso total da composição. Quando uma carga for usada, a carga poderá ser wollastonita, vidro, sílica, negro-de-fumo, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, talco, argila, ou fibras de grafita. Em uma outra concretização, as composições inventivas, conforme discutido aqui, contêm pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de agentes desmoldantes, agentes anti-estáticos e agentes reticulantes.

[0044] As composições desta invenção estão preferivelmente isentas de géis mas poderiam ser adicionalmente modificadas por peróxidos para introduzir géis em diversas quantidades dependendo da aplicação de uso final, caso desejado. De maneira a detectar a presença de, e onde for desejável, quantificar géis insolúveis em uma composição de polímero desta invenção, encharca-se simplesmente a composição em um solvente adequado tal como refluxando em xileno durante 12

horas, conforme descrito em ASTM D 2765-90, método B. Qualquer porção insolúvel da composição é então isolada, secada e pesada, fazendo correções adequadas com base no conhecimento da composição. Por exemplo, o peso de componentes não poliméricos que sejam solúveis no solvente é subtraído do peso inicial e o peso de componentes não poliméricos que sejam solúveis no solvente é subtraído tanto do peso inicial quanto do final. O polímero insolúvel recuperado é reportado como teor de gel percentual (%). Para os propósitos desta invenção, "substancialmente isento de gel" significa preferivelmente menos que cerca de 0,5% e mais preferivelmente abaixo de limites detectáveis quando usando xileno como solvente.

[0045] As composições desta invenção podem ser fabricadas como peças, folhas ou outro artigo de manufatura usando qualquer processo de extrusão, calandragem, moldagem por sopro, espumação ou termoformação convencional. Os componentes da composição podem ser alimentados ao processo ou pré-misturados ou, em uma concretização preferida, os componentes podem ser alimentados diretamente ao equipamento do processo, tal como uma extrusora conversora, de maneira tal que a composição seja formada no processo de extrusão, calandragem, moldagem por sopro, espumação, ou termoformação. As composições também podem ser misturadas com outro polímero antes da fabricação de um artigo. Tal misturação poderá ocorrer por qualquer uma de uma variedade de técnicas convencionais, uma das quais sendo misturar a seco pelotas da composição de TPE com pelotas de outro polímero.

[0046] De maneira a ser útil para operações de calandragem, extrusão, moldagem por sopro, espumação e termoformação, as composições de EAO/polímero de

polipropileno desta invenção devem usar interpolímeros de EAO tendo uma combinação específica de propriedades. Uma PRR específica ou um grau de LCB apenas não é suficiente para alcançar as propriedades requeridas para esta invenção. Da mesma maneira, um interpolímero de EAO tendo uma resistência de fundido ou uma baixa viscosidade sob cisalhamento específica não é suficiente para alcançar as propriedades requeridas para esta invenção. É a combinação de PRR, resistência de fundido, e baixa viscosidade sob cisalhamento que dão propriedades físicas superiores, tais como resistência ao creep, às composições desta invenção.

[0047] O comportamento reológico das composições compreendendo EAO e polímeros de polipropileno nas quais o EAO tenha a combinação inventiva de propriedades e compreenda mais que pelo menos 50% p/p da mistura de EAO/polímero de polipropileno exibe características surpreendentes e úteis. Esses interpolímeros de EAO têm uma baixa viscosidade sob cisalhamento que é maior que a de um polímero linear de mesmo peso molecular. Eles exibem uma rápida queda na viscosidade com a taxa de cisalhamento (alto grau de afinamento por cisalhamento), excelente resistência de fundido que está relacionada tanto com o peso molecular quanto com o grau de LCB. O grau de LCB é definido pela PRR. Esses polímeros preferivelmente não têm géis mensuráveis. O impacto vantajoso dessas propriedades é que as composições da invenção têm uma viscosidade muito baixa para seus pesos moleculares em condições de processamento sob fusão e assim processam muito mais facilmente que os polímeros da técnica anterior enquanto que exibindo viscosidade extensional aumentada indicativo de resistência de fundido aumentada.

[0048] Uma lista parcial, longe de exaustiva, dos artigos

que podem ser fabricados com as composições da invenção incluem peças de carrocerias de automóveis, tais como painéis de instrumentos, peles de painéis de instrumentos, espumas de painéis de instrumentos, acabamentos para pára-choques, moldados de laterais de carroceria, colunas internas, acabamentos exteriores, acabamentos interiores, protetores contra intempéries, tomadas de ar, dutos de ar e calotas de rodas, espumas, tubulações, fibras, revestimentos, lixeiras, recipientes de armazenamento ou embalagem, tiras ou telas para móveis de jardins, cortadores de grama e outras peças para equipamentos de jardinagem, gaxetas para refrigeradores, peças para veículos recreacionais, peças de carrinhos utilitários, brinquedos e peças para encanamentos d'água. As composições também podem ser usadas em aplicações em telhados, tais como membranas de telhados. As composições podem ainda ser usadas para fabricar componentes de calçados tais como um reforço para uma bota, particularmente para uma bota profissional. Aquele versado na técnica poderá prontamente aumentar esta lista sem experimentação indevida.

[0049] Outros artigos contendo pelo menos um componente formado a partir de uma composição da invenção incluem uma peça de interior automotivo, tal como uma pele de painel de instrumentos, uma pele de painel de porta, ou um acabamento de assento; um artigo é feito por um processo de extrusão, um perfil formado a vácuo, tal como uma gaxeta de refrigerador; uma tela revestida, tal como uma capa para barco ou um encerado para caminhão; um laminado de uma folha espumada e uma folha não espumada.

[0050] Em uma outra concretização, a invenção provê um método para fazer um artigo, compreendendo adicionar o pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e o polímero um

polímero de polipropileno separadamente a um processo de extrusão, calandragem, moldagem por sopro, espumação ou termoformação.

[0051] Os seguintes exemplos ilustram mas não limitam, quer explicitamente, que por implicação, a presente invenção. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens são em peso, ou em uma base de peso total. Os exemplos da presente invenção são identificados por numerais arábicos e os exemplos comparativos são representados por letras do alfabeto.

EXEMPLOS

[0052] Os seguintes polímeros de EAO foram usados nos exemplos e exemplos comparativos:

[0053] EAO-1 era ENX 7086.00 (como listado na tabela 1) tendo as propriedades listadas na tabela 2.

[0054] EAO-2-1 era ENX 7086.01 (como EAO-2 da tabela 1) tendo as propriedades listadas na tabela 2.

[0055] EAO-7-1 era Nordel® IP 3722 (como EAO-7 da tabela 1) tendo as propriedades listadas na tabela 2.

[0056] EAO-B-A era ENR 7380 (como EAO-B da tabela 1) tendo as propriedades listadas na tabela 2.

[0057] EAO-E-A era o elastômero de poliolefina Engage® 8180 (como EAO-E da tabela 1) tendo as propriedades listadas na tabela 2.

Tabela 2

Polímero	Densidade	Viscosidade Mooney	Etileno % p/p	Comonômero	PRR
EAO-1	0,90	40	87	Buteno	29
EAO-2-1	0,90	26	87	Buteno	19
EAO-7-1	0,87	20	69,5	Propileno/dieno	21
EAO-B-A	0,87	48	70	Buteno	1
EAO-E-A	0,86	32	58	Octeno	0

[0058] EAO-1 e EAO-2-1 foram preparados pelo procedimento descrito em WO 00/26268 usando um sistema de catalisador

descrito na patente U.S. nº 6.369.176.

[0059] EAO-7-1 foi preparado em reatores duplos pelo procedimento descrito em WO 00/26268.

[0060] EAO-B-A e EAO-E-A foram preparados conforme descrito nas patentes U.S. nºs 5.272.238 e 5.278.272.

[0061] Os seguintes polímeros de polipropileno foram usados nos exemplos e exemplos comparativos:

[0062] PP-1 era Profax SR-256M, uma resina de copolímero de polipropileno clarificada com uma densidade de 0,90 e uma MFR de 2 g/10 min, comercialmente disponível da Basell (Elkton, MD).

[0063] PP-2 era Profax 8623, uma resina de copolímero de polipropileno de impacto com uma densidade de 0,90 e uma MFR de 1,5 g/10 min, comercialmente disponível da Basell (Elkton, MD).

[0064] Os seguintes materiais adicionais foram usados nos exemplos e exemplos comparativos:

[0065] Irganox B225 era um antioxidante base fenólica da Ciba Specialty Chemicals (Terrytown, NY).

[0066] AX-71 era um composto desmoldante da Amfine Chemical Corporation (Allendale, NJ).

[0067] Kraton G-1650 era um copolímero em bloco de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) da Kraton Polymers (Houston, TX).

[0068] A tabela 3 mostra as composições dos exemplos e exemplos comparativos. O Ax-71 e o Irganox B-225 foram adicionados em peso com base no peso total de PP e elastômero. Todos os outros materiais foram adicionados para totalizar 100%.

Tabela 3

Componente	Ex. A Comp.	Ex. B Comp.	Ex. C Comp.	Ex. D Comp.	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5
EAO-1					70				
EAO-2-1	100	40				70	60		
EAO-B-A			70						
EAO-E-A				70					
EAO-7-1								70	60
SEBS							10		
PP-1		60	30	30		30		30	40
PP-2					30		30		
AX-71	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Irganox	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

[0069] Os polímeros e aditivos listados na tabela 3 foram adicionados ao mesmo tempo a um misturador Banbury que foi pré-aquecido a 121,1°C (250°F). Após todos os ingredientes terem sido adicionados, o misturador foi girado a 11 rpm até que a temperatura atingisse 148,9 a 160°C (300 a 320°F) (aproximadamente 3 minutos) ao qual tempo o misturador foi parado e o conteúdo despejado e mandado para um moinho de rolos para formar tiras com 50,8 mm de largura para alimentar uma extrusora de rosca única David Standard. As condições de extrusora e calandragem são mostradas nas tabelas 4, 4A, 5 e 5A. As temperaturas mostradas para as zonas da extrusora e os rolos da calandra foram as temperaturas mínimas e máximas para as diversas partidas.

Tabela 4

Condições da Extrusora para Alimentar a Calandra quando Usado PP-1	
Zona	Faixa de Temperatura °C
Zona 1, °C	152-160
Zona 2, °C	152-183
Zona 3, °C	152-183
Zona 4, °C	152-182
Velocidade, rpm	26-32

Tabela 4A

Condições da Extrusora para Alimentar a Calandra quando Usado PP-2	
Zona	Faixa de Temperatura °C
Zona 1, °C	160-178
Zona 2, °C	182-197
Zona 3, °C	182-199
Zona 4, °C	182-197
Velocidade, rpm	13-21

Tabela 5

Condições de Calandra quando usado PP-1	
Rolo	Temperatura do Rolo °C
Rolo Superior 1	166-167
Rolo Superior 2	166-167
Rolo Intermediário 3	154-160
Rolo Inferior 4	143-149
Velocidade m/min	0,60-1,22

Tabela 5A

Condições de Calandra quando usado PP-2	
Rolo	Temperatura do Rolo °C
Rolo Superior 1	157-166
Rolo Superior 2	157-166
Rolo Intermediário 3	141-163
Rolo Inferior 4	129-152
Velocidade m/min	1,22-1,53

[0070] As folhas calandradas resultantes foram testadas para STI, UST, alongamento (resistência ao creep) a 120°C e outras propriedades que indicam adequabilidade de um material para uso em processos a altas temperaturas tal como calandragem, extrusão, espumação, moldagem por sopro e termoformação, a saber, Módulo Fletor, dureza Shore A e Inclinação de Tensão-Deformação. Os resultados são mostrados na tabela 6.

[0071] O Módulo Fletor foi determinado usando ASTM D-790 nas amostras de folhas moldadas por compressão para obter a espessura necessária para o ensaio.

[0072] A dureza Shore A foi medida de acordo com a American Society of Testing Materials (ASTM) ensaio D-2240.

[0073] A Inclinação de Tensão-Deformação (SSS), que indica propriedades tenseis em temperaturas elevadas foi determinada primeiramente medindo a tensão-deformação de engenharia. Para tanto, amostras cortadas na direção da máquina formadora de folhas através de uma matriz ISO 37 T2 foram medidas em um testador tensil adaptado com uma câmara ambiental aquecida a 140°C. Amostras foram equilibradas durante 10 minutos antes de ensaiar. Amostras foram deformadas a 500 mm/min a um comprimento de calibre inicial de 20 mm. Um laser ótico mediu a taxa de deformação a $0,45 \text{ seg}^{-1}$.

[0074] A tensão-deformação de engenharia do ensaio foi convertida a tensão-deformação verdadeira usando a equação de Considère

$$\sigma_t = \sigma(1 - \epsilon)$$

onde:

σ_t = deformação verdadeira

σ = deformação de engenharia

ϵ = razão de extração = $(L - L_i) / L_i$

onde:

L = comprimento da amostra sob deformação

L_i = comprimento inicial da amostra

[0075] Os dados de tensão-deformação verdadeira foram plotados a partir de uma faixa de razão de extração de 0,25 a 2. Uma regressão linear de quadrados mínimos foi efetuada nos dados. A equação determinada foi da forma:

$$\sigma_t = a\epsilon + b$$

onde:

a = inclinação da linha (inclinação de endurecimento à deformação)

b = interseção y da linha

A inclinação, a, foi determinada a partir dos dados usando o

seguinte método dos quadrados mínimos:

$$a = SS_{xy}/SS_{xx}$$

$$SS_{xx} = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2$$

$$SS_{xy} = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})(\sigma_i - \bar{\sigma})$$

onde:

ε_i = valor de extensão de pontos de dados individuais

$\bar{\varepsilon}$ = valor de extensão mínimo

σ_i = valor de deformação verdadeiro de pontos de dados individuais

$\bar{\sigma}$ = valor de deformação verdadeiro médio

Tabela 6

Prop.	Ex.A Comp.	Ex.B Comp.	Ex.C Comp.	Ex.D Comp.	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Módulo Fletor MPa(psi)	58,4 (8335)	413,3 (59038)	28,6 (4088)	16,9 (2412)	165,9 (23700)	132,4 (18912)	75,9 (10848)	28,3 (4039)	123,1 (17589)
Shore A	90	96	79	75	93	91	91	74	89
SSS (140°C)	funde	0,566	0,16	0,19	0,22	0,28	0,25	0,29	0,39
UST	75	149	114	80	134	124	118	118	143
Along. Creep Quente	falha	0	falha	6,25	6,25	6,25	6,25	0	0
STI	25	17	13,9	9,8	34,5	21,3	25,6	27,4	24,9

[0076] O exemplo comparativo A mostra que um EAO altamente ramificado, não misturado com polímeros de polipropileno, não atende aos requisitos de propriedades físicas da invenção. O polímero falhou no ensaio de creep a quente durante o ensaio de tensão-deformação.

[0077] O exemplo comparativo B mostra que o teor de EAO das misturas desta invenção deve ser de pelo menos 50% p/p. Quando o EAO está presente a menos que 50% p/p, o módulo fletor é demasiadamente alto e o material não afina

suficientemente sob cisalhamento.

[0078] Os exemplos comparativos C e D mostram que o uso de EAOs com muito pouca ramificação de cadeia longa (conforme mostrado pelos valores de PRR), mesmo quando usados nas proporções de mistura apropriadas com PP, têm propriedades físicas relacionadas com fusão inferiores e propriedades de processamento inferiores conforme indicado pelos resultados de STI quando comparados com composições de mistura da invenção.

[0079] Os exemplos 1-3 da invenção mostram as vantagens de usar EAOs tendo altos níveis de LCB para as composições de misturas. Estas composições de misturas são extremamente úteis em aplicações tais como em processos de extrusão, calandragem, moldagem por sopro, espumação, e termoformação. O exemplo 3 mostra que pequenas quantidades de outros polímeros podem ser adicionadas à composição contanto que a proporção de EAO altamente ramificado para PP seja maior que 50%.

[0080] Os exemplos 4 e 5 mostram que interpolímeros de EAO contendo dienos e tendo altos níveis de LCB, também podem ser usados para preparar as composições de misturas da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição termoplástica, caracterizada pelo fato de compreender:

pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma PRR de 15 a 70, uma resistência de fundido (MS) de pelo menos 5 cN, uma densidade menor que 0,91 g/cm³, e viscosidade a 0,1 radiano por segundo, a 190°C de pelo menos 200.000; e

pelo menos um polímero de polipropileno, selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e interpolímeros de propileno/ α -olefina, e sendo que o polímero de polipropileno tem um ponto de fusão maior do que 145°C, e sendo que a razão em peso de interpolímero de etileno/ α -olefina para polímero de polipropileno na composição é de "maior que 50:menos que 50" a "90:10", e sendo que $PRR = RR + [(3.821 - \text{Viscosidade Mooney do interpolímero (ML}_{1+4} \text{ a } 125^{\circ}\text{C)}) \times 0,3]$ sendo que $RR = V_{0,1}/V_{100}$, onde $V_{0,1}$ é a viscosidade medida a 0,1 rad/s a 190°C, e V_{100} é a viscosidade medida a 100 rad/s a 190°C, e

sendo que a resistência de fundido é a resistência a tração máxima (cN), medida em um filamento fundido de um fundido de polímero, extrudado de uma matriz de reômetro capilar a uma taxa de cisalhamento constante de 33 s⁻¹, enquanto o filamento está sendo estirado por um par de roletes de acunhamento que estejam acelerando o filamento a uma taxa de 0,24 g/seg² a partir de uma velocidade inicial de 1 cm/s.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma PRR de 15 a 55.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma PRR maior que 15.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma PRR maior que 18.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1 5, caracterizada pelo fato de a composição termoplástica ter uma resistência ao creep, determinada a partir de creep a quente e creep ajustado a 0,06 Mpa (8,7 psi), de menos que 100% a 120°C.
6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter polimerizado no mesmo pelo menos um comonômero de α -olefina; a α -olefina contendo de 3 a 20 átomos de carbono.
7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a α -olefina conter de 3 a 10 átomos de carbono.
8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser um polímero de etileno/ α -olefina/polieno, o polieno sendo selecionado do grupo consistindo de norbornadieno, dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, piperileno, 5-etilideno-2-norborneno e misturas destes.
9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma PRR maior que 20.
10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma PRR maior que 25.
11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda até 20% de pelo menos um elastômero contendo um agente ramificante.
12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda até 20% de pelo

menos um homopolímero ou copolímero de polipropileno elastomérico.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de polipropileno ser um polímero nucleado.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de polipropileno ser um polímero ramificado.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição ter um índice de diluimento sob cisalhamento (STI) a 190°C de 20 ou mais, e sendo que o índice de diluição sob cisalhamento é a razão da viscosidade a baixa taxa de cisalhamento (0,1 rad/s, 190°C) para a viscosidade a alta taxa de cisalhamento (100 rad/s, 190°C).

16. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição ter alongamento sob creep a quente a 120°C, a 0,06 Mpa (8,7 psi), de menos que 100%, e sendo que o alongamento sob creep a quente é determinado pela fórmula:

$$\% \text{ alongamento} = ((\text{comprimento sob creep a quente} - \text{comprimento original}) / (\text{comprimento original})) \times 100.$$

17. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda um óleo de processo, em uma quantidade dentro de uma faixa de maior que 0 a 50 por cento em peso, com base no peso total da composição.

18. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 17, caracterizada pelo fato de compreender ainda um agente de sopro, em uma quantidade dentro da faixa de maior que 0 a

10 por cento em peso, com base no peso total da composição.

19. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 17, caracterizada pelo fato de compreender ainda uma carga, em uma quantidade na faixa de 0 a 70 por cento em peso, com base no peso total da composição.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de "de 0 a 50 por cento em peso de óleos de processo", "de 0 a 70 por cento em peso de cargas", e "de 0 a 10 por cento em peso de agentes de sopro", e sendo que todas as quantidades são baseadas no peso total da composição.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o pelo menos um aditivo ser uma carga, selecionada do grupo consistindo de vidro, sílica, negro-de-fumo, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, talco, argila, e fibras de grafita.

22. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 20, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de agentes desmoldantes, agentes antiestáticos e agentes reticulantes.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma distribuição de peso molecular (MWD) de 1,5 a 4,5.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender menos que 0,5% de teor de gel quando medida conforme descrito em ASTM D 2765-90, método B.

25. Artigo de manufatura, caracterizado pelo fato de pelo menos um componente do artigo ser fabricado a partir da

composição conforme definida na reivindicação 1.

26. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de ser feito por um processo de moldagem com sopro.

27. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o artigo ser um artigo espumado.

28. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o artigo ser uma película soprada.

29. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o artigo ser feito por um processo de calandragem.

30. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de o artigo ser um artigo termoformado.

31. Artigo, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de o artigo termoformado ser uma peça de interior automotivo.

32. Artigo, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de a peça de interior automotivo ser uma pele de painel de instrumentos.

33. Artigo, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de a peça de interior automotivo ser uma pele de painel de porta.

34. Artigo, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de a peça de interior automotivo ser um acabamento de assento.

35. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de ser feito por um processo de extrusão.

36. Artigo, de acordo qualquer uma das reivindicações 29 ou 35, caracterizado pelo fato de o artigo ser um perfil formado a vácuo.

37. Artigo, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de o perfil formado a vácuo ser uma gaxeta de

refrigerador.

38. Artigo, de acordo qualquer uma das reivindicações 29 ou 35, caracterizado pelo fato de o artigo ser uma tela revestida.

39. Artigo, de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de a tela revestida ser uma capa para barco ou uma capa para carroceria de caminhão.

40. Artigo, de acordo qualquer uma das reivindicações 29 ou 35, caracterizado pelo fato de o artigo ser um laminado de uma folha espumada e uma folha não espumada.

41. Método para fazer um artigo, conforme definido na reivindicação 25, caracterizado pelo fato de compreender adicionar o pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e o pelo menos um polímero de polipropileno separadamente a um processo de extrusão, calandragem, moldagem com sopro, espumação ou termoformação.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA, ARTIGO DE MANUFATURA E MÉTODO PARA FAZER UM ARTIGO".

A composição olefínica termoplástica compreende

(a) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma PRR entre 8 e 70, uma resistência de fundido (MS) de pelo menos 5 cN, uma densidade menor que 0,91 g/cm³, e viscosidade a 0,1 radiano por segundo, a 190°C de pelo menos 200.000 e

(b) pelo menos um polímero de polipropileno com um ponto de fusão maior do que 145°C e uma razão em peso de (a)/(b) na composição, "maior que 50:menor que 50" a "90/10" e sendo que

$$PRR = RR + [(3.821 - \text{Viscosidade Mooney do interpolímero (ML}_{1+4} \text{ a } 125^{\circ}\text{C)}) \times 0,3]$$

sendo que $RR = V_{0,1}/V_{100}$, onde $V_{0,1}$ é a viscosidade medida a 0,1 rad/s a 190°C, e V_{100} é a viscosidade medida a 100 rad/s a 190°C. As composições são usadas em processos de extrusão, calandragem, moldagem com sopro, espumação e termoformação, para fabricar uma variedade de artigos, tais como peles de painéis de instrumentos para automóveis.