

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

(21) **PI0710625-4 A2**

(22) Data de Depósito: 20/04/2007
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 297/04 2006.01
C08L 53/02 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA, E, ARTIGOS CONFORMADOS**

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2006 EP 06112872.4

(73) Titular(es): Kraton Polymers U.S. LLC

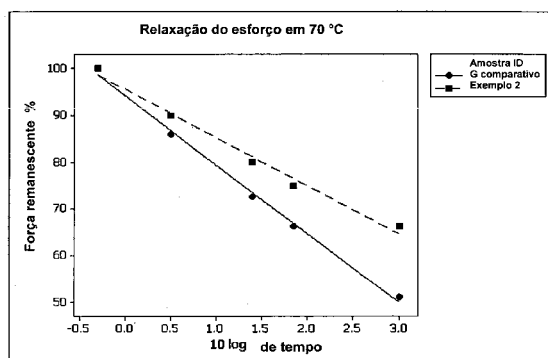
(72) Inventor(es): Emmanuel Colchen, Emmanuelle Coignoul, Hendrix De Groot, Jeffrey G. Southwick, Kathryn J. Wright, Xavier Daniel Dominique Jean Muyldermans

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007003730 de 20/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/122016 de 01/11/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA, E, ARTIGOS CONFORMADOS. A presente invenção diz respeito a uma composição elastomérica termoplástica tendo uma dureza durométrica (ASTM D2240) de Shore A 30 a 40, compreendendo: a) 100 partes em peso de um copolímero em bloco estirênico hidrogenado compreendendo pelo menos dois blocos (A) de um polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades de hidrocarboneto aromático monovinílico, e pelo menos um bloco seletivamente hidrogenado (B) de um polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades de dieno conjugadas, em que o conteúdo de hidrocarboneto aromático monovinílico situa-se na faixa de 10 a 50 % em peso, com base no peso total do copolímero em bloco, em que o conteúdo de vinila no bloco (B) de poli(dieno conjugado) situa-se na faixa de 30 a 80 %, e em que o copolímero em bloco estirênico hidrogenado tem um grau de hidrogenação de pelo menos 30 % em relação à insaturação olefínica residual no bloco (B), cujo copolímero em bloco opcionalmente pode ser misturado com um copolímero em dibloco tendo um bloco de poli(hidrocarboneto aromático monovinílico) e um bloco de poli(dieno conjugado), em uma quantidade de até 40 % em peso, b) de 20 a 150 partes em peso de uma poliolefina (II); e c) de 50 a 300 partes em peso de um amaciante de borracha (III), preferivelmente um óleo de processamento parafínico, e, opcionalmente, d) de 0 a 300 partes em peso de um enchedor, caracterizado em que (i) o copolímero em bloco estirênico hidrogenado (1) tem um peso molecular aparente médio de pico de pelo menos 250 kg/mol (ASTM D-5296), e (ii) a poliolefina (II) é uma mistura de um polietileno de alta densidade (Ma), tendo um MIFR em 190 °C/2,16 kg de 5 a 50 g/10 minutos, e de um polipropileno (lib), tendo um MIFR em 230 °C/2,16 kg de 1 a 40 g/10 minutos, (ASTM D1238), em uma relação em peso (HaV(Ilb) de 0,2 a 5.





PI0710625-4

1

“COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA, E, ARTIGOS CONFORMADOS”

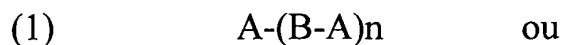
CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito a uma composição elastomérica termoplástica compreendendo um copolímero em bloco estirênico hidrogenado específico, uma mistura de poliolefina e, se houver algum, um amaciante de borracha e/ou um enchedor; um processo de produção portanto, e um artigo moldado contendo a composição elastomérica termoplástica. A composição elastomérica termoplástica (TPE) da presente invenção tem uma excelente combinação de propriedades conjuntas de dureza e compressão. Ela é muito particularmente adequada nas partes de automóveis, engenharia civil e aplicações de construção, partes de utensílios do lar, artigos esportivos, diversas mercadorias, artigos de papelaria, e outros vários artigos moldados por injeção ou extrusados, e outras aplicações de longo alcance que tipicamente requerem uma dureza durométrica (ASTM D2240, expressa como Shore A), na faixa de 30 a 90.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

As composições elastoméricas termoplásticas para uso nas partes de automóveis são conhecidas. Mais recentemente, tais composições de TPE com base nos copolímeros em bloco de alto peso molecular têm atraído a atenção. Por exemplo, as composições com base nos copolímeros em bloco de alto peso molecular são conhecidas, por exemplo, do pedido publicado JP 2000103934 (MITSUBISHI CHEM CORP.). Referido documento realmente apresenta composições elastoméricas termoplásticas compreendendo três componentes (i), (ii) e (iii), em que (i) é um produto hidrogenado de um copolímero em bloco tendo um peso molecular médio ponderado (daqui por diante referido como “Mw”) de 200 a 450 kg/mol, e o conteúdo de um polímero tendo um Mw de 400 kg/mol ou mais no copolímero em bloco, sendo de 5 % em peso ou mais, o conteúdo de um polímero tendo um Mw de

200 kg/mol ou menos no copolímero em bloco, sendo de 20 % em peso ou menos, enquanto o copolímero em bloco é representado pelas fórmulas gerais (1) ou (2):



em que A é um bloco polimérico compreendendo um hidrocarboneto aromático monovinílico, B é um bloco polimérico compreendendo uma unidade de dieno conjugada, e n é um número inteiro de 1 a 5; (ii) é um amaciante para borracha, e (iii) é um polímero olefinico,

em que a relação em peso de (i)/(ii) é de 20/80 e a quantidade de (iii) é de 1 a 300 partes em peso com base em um total de 100 partes em peso de (i) e (ii).

Um aspecto que é especificamente importante, mas ainda não otimizado em qualquer dos documentos da técnica anterior, é o comportamento elastomérico através do tempo em temperaturas elevadas (70, 100 e 125 °C), expresso como regulação da compressão (ISO-815) ou relaxação do esforço (ISO-3384).

Assim, para uma dada dureza de cerca de 40 a 60 ShA, uma composição ideal tem uma regulação da compressão (CS) medida durante, por exemplo, 24 horas de:

em 70 °C < 50 % e, preferivelmente, < 40 %,

em 100 °C < 70 % e, preferivelmente, < 60 %, e

em 125 °C < 80 % e, preferivelmente, < 70 %.

Além disso, o comportamento elástico de longo prazo, expresso como a força remanescente (em % da força original) após 1000 horas de compressão (em 25 %), medida em 70 °C, deve ser de 40 % ou mais.

Os presentes inventores observaram que uma composição elastomérica termoplástica pode ser preparada, tendo propriedades termoplásticas apropriadas, mas ainda apresentando uma combinação

melhorada de dureza, relaxação do esforço e regulação da compressão, medida através do tempo, que atenda às demandas dos clientes.

APRESENTAÇÃO DA INVENÇÃO

Conseqüentemente, a presente invenção diz respeito a uma
5 composição elastomérica termoplástica tendo uma dureza durométrica (ASTM D2240) de Shore A 30 a 90, compreendendo:

a) 100 partes em peso de um copolímero em bloco estirênico
hidrogenado compreendendo pelo menos dois blocos (A) de um polímero
contendo 50 % em peso ou mais de unidades de hidrocarboneto aromático
10 monovinílico, e pelo menos um bloco seletivamente hidrogenado (B) de um
polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades dieno conjugadas,

em que o conteúdo de hidrocarboneto aromático monovinílico
situa-se na faixa de 10 a 50 % em peso, com base no peso total do copolímero
em bloco, em que o conteúdo de vinila no bloco (B) de poli(dieno conjugado)
15 inicialmente preparado situa-se na faixa de 30 a 80 %, e em que o copolímero
em bloco estirênico hidrogenado tem um grau de hidrogenação de pelo menos
30 % em relação à insaturação olefínica residual no bloco (B), cujo
copolímero em bloco opcionalmente pode ser misturado com um copolímero
em dibloco tendo um bloco de poli(hidrocarboneto aromático monovinílico) e
20 um bloco de poli(dieno conjugado), em uma quantidade de até 40 % em peso,

b) de 20 a 150 partes em peso de uma poliolefina (II); e

c) de 50 a 300 partes em peso de um amaciante de borracha
(III), preferivelmente um óleo de processamento parafínico, e, opcionalmente,

d) de 0 a 300 partes em peso de um enchedor,

25 caracterizado em que

(i) o copolímero em bloco estirênico hidrogenado (I) tem um
peso molecular aparente médio de pico de pelo menos 250 kg/mol (ASTM D-
5296), e

(ii) a poliolefina (II) é uma mistura de um polietileno de alta

densidade (IIa), tendo um MFR em 190 °C/2,16 kg de 5 a 50 g/10 minutos, e de um polipropileno (IIb), tendo um MFR em 230 °C/2,16 kg de 1 a 40 g/10 minutos, (ASTM D1238), em uma relação em peso (IIa)/(IIb) de 0,2 a 5.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA NO DESENHO

5 A figura anexa é uma representação gráfica do melhoramento do relaxação do esforço quanto a uma composição de acordo com a presente invenção (Exemplo 2) como uma função do tempo. No eixo dos x acha-se o tempo (em horas) em uma escala logarítmica, no eixo dos y acha-se o relaxação do esforço (em percentuais).

10 MODO(S) PARA REALIZAR A INVENÇÃO

Pela expressão “peso molecular aparente” denota-se o peso molecular determinado por Cromatografia Líquida de Exclusão de Tamanho de Permeação de Alto Desempenho (LHPSEC) usando-se o método de acordo com a ASTM D-5296, e expresso em termos de polímeros padrão de poliestireno. Quanto aos polímeros lineares anionicamente polimerizados, o polímero é essencialmente monodisperso e é tanto conveniente quanto adequado relatar o peso molecular de pico da estreita distribuição de peso molecular, ao invés do peso molecular médio numérico ou do peso molecular médio ponderado. O peso molecular de pico é usualmente o peso molecular da principal espécie mostrada no cromatógrafo. Quanto aos materiais a serem usados nas colunas da GPC, os géis de estireno-divinil benzeno ou os géis de sílica são comumente usados e são materiais excelentes. O tetraidrofurano é um excelente solvente para polímeros do tipo aqui descrito. O detector usado é preferivelmente um detector de combinação de ultravioleta e índice refrativo. Todos os pesos moleculares são medidos antes da hidrogenação que

25 irá aumentar os pesos moleculares mediante uma pequena quantidade.

O copolímero em bloco hidrogenado (I) é de preferência selecionado dos copolímeros em bloco que compreendam pelo menos dois blocos de extremidade A, produzidos de hidrocarboneto aromático

monovinílico polimerizado, assim dando um segmento aromático monovinílico brilhante (resinoso), e pelo menos um bloco central B composto de dieno conjugado polimerizado e, preferivelmente, de poli(butadieno), o qual provê um segmento elastomérico amorfo. O polímero pode ser linear, representado pela fórmula geral A-B-A, ou radial, representado pela fórmula geral $(A-B)_qX$, ou misturas destes. Os copolímeros em bloco lineares (e radiais) podem também compreender um grande de blocos A e B alternativos.

O copolímero em tribloco A-B-A pode ser produzido ou por polimerização seqüencial ou por acoplamento de um copolímero em bloco vivo inicialmente preparado A-B.

Na polimerização seqüencial, o monômero aromático monovinílico é polimerizado em uma primeira etapa para formar um bloco de hidrocarboneto aromático monovinílico, seguido pela adição de uma batelada de dieno conjugado e conclusão da polimerização para formar um copolímero em bloco A-B-Z, em que Z é um sítio de polimerização aniônica ativa, tal como Li^+ , após o que uma batelada de monômero de hidrocarboneto aromático monovinílico é adicionada e a polimerização é continuada até a conclusão. O copolímero em bloco vivo obtido é terminado pela adição de um agente doador de prótons e, preferivelmente, água ou um álcool, mais preferível metanol. O processo de polimerização seqüencial para a fabricação dos copolímeros em bloco A-B-A foi apresentado de uma forma geral, por exemplo, na US 3.231.635, que é aqui incluída como referência.

Os copolímeros em bloco A-B-A e os copolímeros em bloco $(A-B)_nX$ podem ser fabricados pelo acoplamento de um copolímero em bloco vivo A-B-Z inicialmente preparado com um agente de acoplamento. A fabricação dos copolímeros em bloco A-B-A acoplados dos copolímeros em bloco $(A-B)_nX$ foi amplamente apresentada na US 5.194.530, que é aqui incluída como referência.

O monômero de hidrocarboneto aromático monovinílico pode

conter de 8 a 30 átomos de carbono e pode consistir de um único monômero ou de misturas destes. Monômeros preferidos são o estireno e os estirenos substituídos, tais como o o-metilestireno, p-metilestireno, dimetilestireno, α -metilestireno, difeniletilenos, e outros, mas o estireno é o monômero mais preferido.

O dieno conjugado pode ter de 4 a 8 átomos de carbono e pode consistir de um único monômero ou de misturas destes. Monômeros preferidos são o 1,3-butadieno ou o isopreno, ou misturas destes.

Em geral, os polímeros úteis nesta invenção podem ser preparados pelo contato do monômero ou monômeros com um composto de metal organoalcalino em um solvente adequado, em uma temperatura dentro da faixa de 0 °C a 100 °C. Iniciadores de polimerização particularmente eficaz são os compostos de organolítio tendo a fórmula geral RLi, em que R é um radical hidrocarboneto aromático alifático, cicloalifático, alquilsubstituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, dos quais o sec-butila é preferido.

Solventes adequados incluem aqueles úteis na polimerização da solução do polímero da presente invenção e incluem hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos alquil-substituídos, aromáticos e alquil-aromáticos. Solventes adequados incluem o butano, o pentano reto ou ramificado, hexano e heptano, hidrocarbonetos cicloalifáticos tais como o ciclopentano, cicloexano e ciclopentano, hidrocarbonetos aromáticos alquil-substituídos tais como o tolueno e o xileno.

Será observado que, durante a polimerização do(s) monômero(s) de dieno conjugado(s), tais como o butadieno, eles podem se incorporados no desenvolvimento da cadeia polimérica de duas maneiras. Por exemplo, o butadieno pode ser introduzido na forma de 1,4-adição ou na forma de 1,2-adição, esta última das quais resultando na formação de grupos vinílicos ligados à cadeia polimérica principal. É bem conhecido na técnica regular a polimerização com respeito a 1,2-adição. De modo geral isto pode

ser regulado pelo uso de um éter ou amina, como conhecido, por exemplo, das US 3.686.366, US 3.700.748 e US 5.194.535, as quais são aqui incluídas como referência. Preferivelmente, o conteúdo de vinila situa-se na faixa de 35 a 50 % molares.

5 Como aqui mencionado mais acima, os polímeros úteis nesta invenção podem ser preparados com o uso de um agente de acoplamento. Agentes de acoplamento adequados incluem os agentes de acoplamento de estanho, os agentes de acoplamento de silício halogenado, alcoxissilanos e alquilalcoxissilanos, compostos de epóxi tais como o éter diglicídico de
10 bisfenol A ou F, ésteres benzóicos, alcanos halogenados e divinilbenzeno, CO₂ e compostos multifuncionais semelhantes.

 Observar-se-á que, dependendo da eficiência de acoplamento do agente de acoplamento aplicado, uma certa quantidade de copolímero em dibloco terminado não acoplado estará presente no copolímero em bloco
15 finalmente obtido.

 Preferivelmente, pelo menos 80 % em peso do copolímero em bloco total e, mais em particular, de 90 a 100 % em peso, serão formados pelo copolímero em tribloco acoplado ou copolímero em bloco principal radial (isto é, um conteúdo de dibloco de 0 a 20 % em peso). Mais preferivelmente,
20 os conteúdos de dibloco são de 0 a 5 % em peso.

 Os elastômeros termoplásticos de acordo com a presente invenção são seletivamente hidrogenados no sentido de que a insaturação alifática do(s) bloco(s) B é removida em pelo menos 80 % da insaturação alifática residual enquanto permanece não afetada a maior parte da
25 insaturação aromática nos blocos A. Referida insaturação alifática pode ser parcialmente ou quase completamente hidrogenada. Os processos de hidrogenação são conhecidos das US 3.113.986, US 3.634.549, US 3.670.054, US 3.700.633, US 4.226.952, US re27145 e US 5.039.755, as quais são aqui incluídas como referência.

O peso molecular aparente dos copolímeros em bloco de acordo com a presente invenção serão geralmente de pelo menos 250 kg/mol. Quanto aos copolímeros em bloco A-B-A lineares, o peso molecular aparente situar-se-á geralmente dentro da faixa de 250 a 700 kg/mol. Será observado
5 por uma pessoa habilitada na técnica, que o limite superior é ditado pelas considerações da viscosidade e pode ser tão elevado quanto aceitável para uma boa processabilidade. O peso molecular preferido para os polímeros A-B-A lineares é de 300 a 600 kg/molares, mais preferível na faixa de 400 a 500 kg/molares. Com os polímeros radiais, o peso molecular pode ser muito mais
10 elevado, uma vez que estes polímeros têm uma menor viscosidade para um dado peso molecular total. Assim sendo, para os polímeros radiais, o peso molecular será geralmente na faixa de 250 a 1000 kg/mol, preferivelmente de 400 a 600 kg/mol.

Se o peso molecular aparente do copolímero em bloco for
15 muito baixo, então o equilíbrio do conjunto de dureza e compressão não será alcançado.

O conteúdo aromático monovinílico total do copolímero em bloco (por exemplo, os blocos A) situa-se, geralmente, dentro da faixa de 10 a 50 por cento em peso, preferivelmente de 20 a 35 por cento em peso.

20 Os copolímeros em bloco que podem ser usados como o componente a) na presente composição, são comercialmente disponíveis. A Kraton Polymers fornece as graduações de Kraton[®] G1651, G1633, G1641, MD6944 e MD6917, as quais serão todas elas adequadas. A Kuraray fornece as graduações do Septon[®] 4055, 4077 e 4099. A Asahi fornece a graduação
25 N504. A TSRC fornece as graduações de Taipol[®] 3151. A Dynasol fornece as graduações de Calprene[®] H6170 e H6171, e a Polimeri Europa provê a graduação Europrene[®] TH2315. Obviamente, também uma combinação das graduações de copolímeros em bloco pode ser usada, contando que as exigências do componente a) sejam atendidas.

A poliolefina (II) é uma mistura de um polietileno de alta densidade (IIa) e um polipropileno (IIb), em uma relação em peso (IIa)/(IIb) de 0,2 a 5, preferivelmente de 0,33 a 3, mais preferível em uma relação em peso de 0,5 a 2. Se apenas um polietileno de alta densidade (HDPE) for usado, então o comportamento elástico (medido como ajuste de compressão em 125 °C) será insuficiente. Além disso, a aparência dos artigos finais moldados é danosamente afetada. Se apenas um polipropileno (PP) for usado, então as forças de relaxação da solitação decrescem mais rapidamente. Novamente isto é altamente indesejável.

As poliolefinas são tipicamente definidas por meio de seu índice de fluxo de massa de fusão ou de fluxo de volume de fusão, com o uso do método da ASTM D1238, que corresponde ao padrão ISO 1133. Este método determina a velocidade de extrusão de uma resina através de um orifício de dimensões definidas em uma temperatura e carga específicas. O HDPE deve ter um MFR em 190 °C/2,16 kg de 5 a 50. e preferivelmente de 10 a 30 g/10 minutos. Graduações adequadas incluem o Rigidex[®] HD5226E da Ineos (MFR de 25 g/10 minutos) e Unipol[®] DMDA8007 da Dow (MFR de 8 g/10 minutos).

Pelo mesmo método, porém agora em 230 °C/2,16 kg, o polímero de polipropileno adequado (PP, porém também os copolímeros de propileno e outras olefinas) tem um MFR de 1 a 40 e, preferivelmente, de 3 a 20 g/10 minutos. Graduações adequadas incluem o Moplen[®] HP501L (MFR de 25 g/10 minutos) e o Adstiff[®] HA722L (MFR de 6 g/10 minutos), ambos da Basell, ou o H0500 (MFR de 5 g/10 minutos) da Huntsman.

O componente (III) é o amaciante de borracha, tipicamente um óleo de processamento. De modo a atender a exigência de dureza, uma quantidade de 50 a 300 partes em peso (em 100 partes em peso do copolímero em bloco) será suficiente. A presença do amaciante de borracha auxilia no processamento da composição final e ajuda a reduzir a quantidade de

relaxação do esforço. Óleos que podem ser usados são aqueles que são compatíveis com o segmento de bloco central do copolímero em bloco elastomérico, e que não tendem a migrar para as porções aromáticas dos blocos terminais em qualquer grau significativo. Assim, os óleos mais adequados têm uma fração parafínica mais elevada do que naftênica. Os óleos parafínicos que podem ser usados na composição elastomérica devem ser capazes de ser processados por fusão com outros componentes da composição elastomérica, sem que se degradem. Particularmente importante é a capacidade da composição final de ser extrusada em fusão. Óleos diluentes adequados incluem os óleos minerais brancos disponíveis sob as designações comerciais de Primol[®] 352 da Esso, Drakeol[®] 34 da Penreco, ou Ondina[®] 941 da Shell. O Ondina 941 tem uma gravidade específica de 0,868 em 15 °C, e uma viscosidade cinética de 94 mm² em 40 °C. Os óleos vegetais e os óleos animais ou os seus derivados também podem ser usados.

O componente (IV), o enchedor, é um componente opcional. Os enchedores são tipicamente material inerte que é usado para reduzir o custo global da composição, sem afetar em adversamente em excesso as propriedades da composição. O carbonato de cálcio e o talco são freqüentemente os enchedores inertes usados, mas outros componentes podem também ser usados. Graduações adequadas incluem o Durcal[®] 5 da Omya, ou o Vicron[®] 25-11 da Stochem.

Não especificamente mencionados, mas incluídos como outros componentes opcionais da composição elastomérica termoplástica reivindicada, são os componentes comuns tais como antioxidantes, estabilizadores, tensoativos, ceras, promotores do fluxo, solventes, auxiliares do processamento, pigmentos, tinturas e agentes colorantes, agentes de liberação do molde, e outros, os quais podem ser usados nas quantidades típicas.

As composições de copolímeros em bloco da presente

invenção foram observadas apresentarem um equilíbrio surpreendentemente atrativo das propriedades físicas quanto à dureza, regulação da compressão, resistência de tração, relaxação do esforço em altas temperaturas, e uma baixa viscosidade de processamento, em comparação com os vários copolímeros em bloco da técnica anterior.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

As composições elastoméricas termoplásticas podem ser usadas para a fabricação de artigos conformados e, em particular, aqueles a serem aplicados em automóveis, vedação e na indústria da construção e, mais particularmente, em equipamentos médicos obtidos através da moldagem por injeção e/ou extrusão. Tais produtos são, por conseguinte, também fornecidos por esta invenção.

A presente invenção é ainda ilustrada pelos seguintes Exemplos, porém sem restringir seu escopo a estas formas de realização específicas.

EXEMPLOS

Como aqui usado, o conteúdo de poliestireno de um copolímero em bloco refere-se ao percentual em peso do poliestireno no copolímero em bloco. Ele é calculado pela divisão da soma do peso molecular de todos os blocos de poliestireno pelo peso molecular do copolímero em bloco.

Os copolímeros em bloco usados nos seguintes exemplos são o Kraton G1654, com um Peso Molecular (MW) de pico ou de mais do que 250 kg/mol, e G1651, G1633 e MD6944, tendo um MW de pico de mais do que 250 kg/mol, estes últimos dois tendo um MW de pico de mais do que 300 kg/mol. As graduações do HDPE são HD5226E e DMDA8007. Igualmente usado, para fins comparativos, é o Epolene[®] C10, um polietileno da Eastman, com um índice de fusão relatado de 2250 g/10 minutos (em 190 °C/2,16 kg).

As graduações do PP usadas nos exemplos são HP501L,

HA722L e H0500. O Primol 352 e Drakeol 34 foram usados como óleo. Como enchedor, o Durcal 5 ou o Vicron 25-11 foram usados.

Todas as composições (em partes em peso: “pbw”) foram produzidas em uma extrusora de rosca dupla, 25 mm L/D49, da Werner & Pfleiderer. Todos os ingredientes foram pré-misturados em um pré-misturador de alta velocidade (Papenmeier) por 15 minutos, com o uso da seguinte seqüência: encher o pré-misturador com o(s) copolímero(s) de bloco, ligar o pré-misturador em alta velocidade e adicionar a quantidade necessária de óleo durante um período de 10 minutos. Parar o pré-misturador e adicionar os ingredientes sólidos e prosseguir pré-misturando por 2 minutos.

A Composição acabada foi então moldada por injeção em placas de amostras de 6,0 mm de espessura (90 x 90 x 6 mm). A dureza foi medida nestas placas de 6,0 mm de espessura. Destas placas, as amostras foram cortadas para os testes de regulação da compressão e relaxação do esforço.

EXEMPLOS COMPARATIVOS A-D

Quatro composições foram feitas com diferentes copolímeros em bloco estirênicos hidrogenados. Estas composições são incluídas para ilustrar o efeito do peso molecular do copolímero em bloco hidrogenado sobre o comportamento elástico através do tempo, em temperaturas elevadas. O Exemplo Comparativo A foi feito com G1654 e seu desempenho não é aceitável. Tanto a formulação quanto os resultados são dados na Tabela 1. As formulações com G1651, G1633 e MD6944 são melhores, embora ainda necessitem de outros melhoramentos.

TABELA 1
EFEITO DO MW DO HSBC

Exemplo	A	B	C	D
Ingredientes				
G1654	100			
G1651		100		
G1633			100	
MD6944				100
HP501L (PP)	40	40	40	40
Primol 352 (óleo)	150	150	150	150
CaCO ₃ (enchedor)	60	60	60	60
Resultados				
Dureza (Shore A)	53	53	54	54
Regulação da compressão em %				
70°C / 72 h	58	42	36	36
100°C / 24 h	90	63	46	47
125°C/24 h	100	75	60	60

EXEMPLOS COMPARATIVOS D-F, EXEMPLO 1

Novamente quatro composições foram produzidas, mas agora com MD6944 como o copolímero em bloco estirênico hidrogenado e com diferentes olefinas. O Exemplo Comparativo D é idêntico à composição da Tabela 1. Ela tem 40 pbw de um polipropileno e nenhum polietileno. Acha-se, portanto, fora do escopo da invenção. O Exemplo Comparativo E contém uma mistura de poliolefinas, mas o polietileno não atende às exigências da presente invenção. Portanto, esta é uma composição fora do escopo da presente invenção. O Exemplo Comparativo F é uma formulação com o polietileno (apropriado) apenas, e se acha da mesma forma fora do escopo da invenção.

A dureza de cada uma das formulações difere (um tanto significativamente). As composições dos Exemplos Comparativos D e F atendem aos critérios de Regulação da Compressão. Por outro lado, o Exemplo 1 ilustra o melhoramento um tanto significativo e surpreendente, no comportamento elástico através do tempo. Esta Composição 1, de acordo com a invenção, é muito melhor do que aquela dos Exemplos Comparativos. Se, por outro lado, um polietileno fora das exigência da reivindicação 1, for

escolhido, como no Exemplo Comparativo E, então este melhoramento não será alcançado. As formulações e os resultados são dados na Tabela 2.

(Nem todas as composições contêm enchedor. Por outro lado, o enchedor é inerte e tem pouco efeito sobre a dureza e sobre a regulação da compressão. Esta diferença pode, portanto, ser ignorada).

TABELA 2

EFEITO DA SELEÇÃO DAS POLIOLEFINAS

Exemplo	A	B	C	D
Ingredientes				
MD6944	100	100	100	100
HP501L (PP)	40			
HA722L (PP)		20	20	
HD5226E (HDPE)		20		40
C10 (PE)			20	
Primol 352 (óleo)	150	150	150	150
CaCO ₃ (enchedor)	60			
Resultados				
Dureza (Shore A)	54	41	38	52
Regulação da compressão em %				
70°C / 72 h	36	28	40	25
100°C / 24 h	47	35	75	33
125°C/24 h	60	40	100	75

EXEMPLO COMPARATIVO G, EXEMPLO 2

Duas composições foram produzidas, porém agora com dureza idêntica. Isto é como os produtos são tipicamente avaliados pelos clientes e claramente ilustra o melhoramento no comportamento elástico através do tempo em uma dada dureza (aqui, 60 ShA. As formulações, portanto, diferem levemente.

O Exemplo Comparativo G é uma composição compreendendo um polipropileno apenas. Novamente, esta se acha fora do escopo da presente invenção. Por outro lado, a Formulação do Exemplo 2 compreende uma mistura de poliolefinas, em concordância com a presente invenção. As formulações e os resultados são apresentados na Tabela 3. Não apenas se pode observar que a regulação da compressão melhora, mas também a relaxação do esforço melhora significativamente.

TABELA 3

EFEITO DA SELEÇÃO DA POLIOLEFINA NA DUREZA 60 ShA

Exemplo	A	B
Ingredientes		
MD6944	100	100
HP501L (PP)	45	
HA722L (PP)		27
HD5226E (HDPE)		27
Primol 352 (óleo)	150	150
CaCO ₃ (enchedor)	60	60
Resultados		
Dureza (Shore A)	60	60
Regulação da compressão em %		
70°C / 72 h	40	35
100°C / 24 h	50	40
125°C/24 h	66	53
Relaxação do esforço em 70 °C (força remanescente em % após 1000 horas)	50	65

A significância do melhoramento é mais bem apresentado na forma de um gráfico ligado a este relatório descritivo. Pode-se observar que a relaxação do esforço do Exemplo 2 continua superando aquela do Exemplo Comparativo mesmo após uma grande extensão de tempo.

EXEMPLOS COMPARATIVOS H e J. EXEMPLOS 3 E 4

Quatro composições foram produzidas com ingredientes diferentes. O Exemplo 4 é uma composição mostrando uma formulação de acordo com a presente invenção, com base na G1651. Os Exemplos Comparativos H a J e o Exemplo 3 baseiam-se na MD6944. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

O Exemplo 3 claramente supera as Composições dos Exemplos Comparativos H e J. Mesmo o Exemplo 4, que se baseia na G1651, é melhor do que os exemplos comparativos.

TABELA 4
EFEITO DA SELEÇÃO DA POLIOLEFINA

Exemplo	A	B	C	D
Ingredientes				
G1651				100
MD6944	100	100	100	
H0500 (PP)	40		20	20
DMDA8007 (HDPE)		40	20	20
Drakeol 34 (óleo)	150	150	150	150
CaCO ₃ (enchedor)	60	60	60	60
Resultados				
Dureza (Shore A)	55	48	47	47
Regulação da compressão em %				
70°C / 72 h	37	23	29	27
100°C / 24 h	57	59		
125°C/24 h	65	87	50	70

REFERÊNCIAS

- JP 2000103934 (MITSUBISHI CHEM CORP)
- US 3.231.635
- US 3.686.366
- US 3.700.748
- US 5.194.535
- US 3.113.986
- US 3.634.549
- US 3.670.054
- US 3.700.633
- US 4.226.952
- US re27.145
- US 5.039.755

5

10

15

REIVINDICAÇÕES

1. Composição elastomérica termoplástica tendo uma dureza durométrica (ASTM D2240) de Shore A 30 a 40, compreendendo:

5 a) 100 partes em peso de um copolímero em bloco estirênico hidrogenado compreendendo pelo menos dois blocos (A) de um polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades de hidrocarboneto aromático monovinílico, e pelo menos um bloco seletivamente hidrogenado (B) de um polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades de dieno conjugadas,

10 em que o conteúdo de hidrocarboneto aromático monovinílico situa-se na faixa de 10 a 50 % em peso, com base no peso total do copolímero em bloco,

em que o conteúdo de vinila no bloco (B) de poli(dieno conjugado) inicialmente preparado situa-se na faixa de 30 a 80 %, e em que o copolímero em bloco estirênico hidrogenado tem um grau de hidrogenação de 15 pelo menos 30 % em relação à insaturação olefínica residual no bloco (B),

cujo copolímero em bloco opcionalmente pode ser misturado com um copolímero em dibloco tendo um bloco de poli(hidrocarboneto aromático monovinílico) e um bloco de poli(dieno conjugado), em uma quantidade de até 40 % em peso,

20 b) de 20 a 150 partes em peso de uma poliolefina (II); e

c) de 50 a 300 partes em peso de um amaciante de borracha (III), preferivelmente um óleo de processamento parafínico, e, opcionalmente,

d) de 0 a 300 partes em peso de um enchedor,

caracterizada pelo fato de que

25 (i) o copolímero em bloco estirênico hidrogenado (I) tem um peso molecular aparente médio de pico de pelo menos 250 kg/mol (ASTM D-5296), e

(ii) a poliolefina (II) é uma mistura de um polietileno de alta densidade (IIa), tendo um MFR em 190 °C/2,16 kg de 5 a 50 g/10 minutos, e

de um polipropileno (IIb), tendo um MFR em 190 °C/2,16 kg de 5 a 50 g/10 minutos, e de um polipropileno (IIb), tendo um MFR em 230 °C/2,16 kg de 1 a 40 g/10 minutos, (ASTM D1238), em uma relação em peso (IIa)/(IIb) de 0,2 a 5.

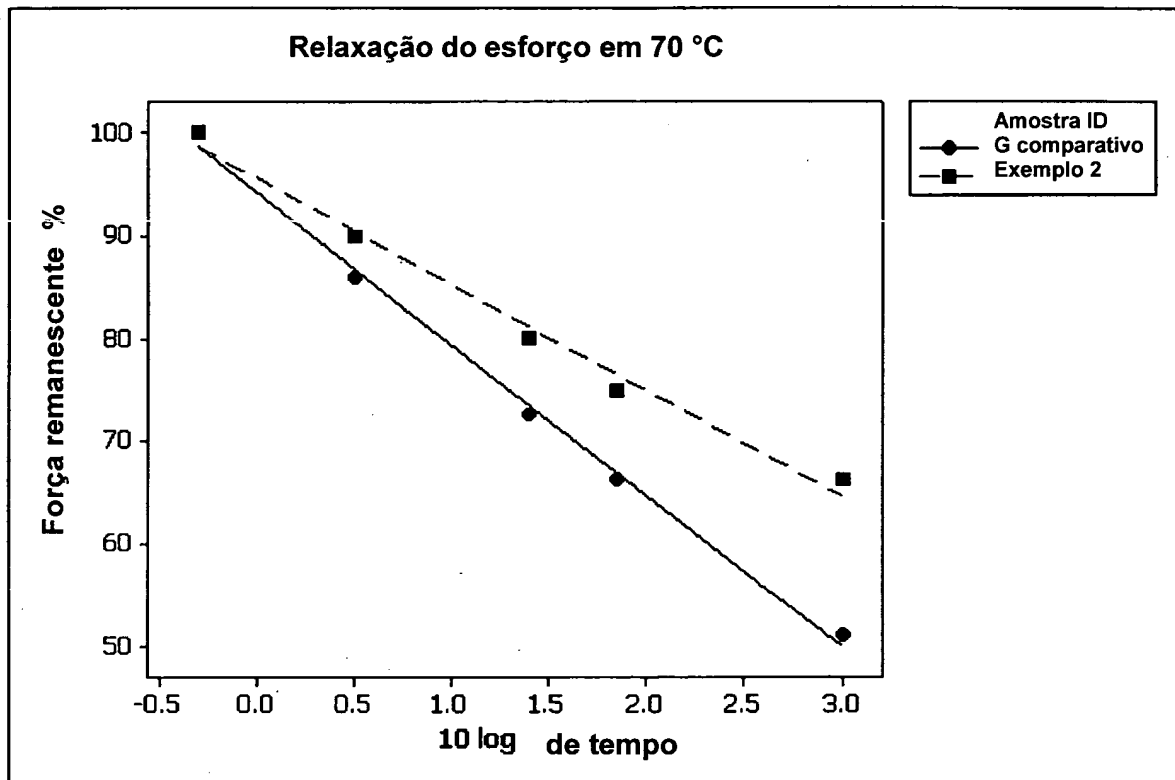
5 2. Composição termoplástica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o copolímero em bloco estirênico hidrogenado (I) tem um peso molecular aparente médio de pico de 300 a 600 kg/mol (ASTM D-5296).

10 3. Composição termoplástica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo fato de que o polietileno de alta densidade (IIa) tem um MFR em 190 °C/2,16 kg de 10 a 30 g/10 minutos (ASTM D1238).

15 4. Composição termoplástica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o polipropileno (IIb) tem um MFR em 230 °C/2,16 kg de 3 a 20 g/10 minutos (ASTM D1238).

5. Composição termoplástica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a poliolefina (II) é uma mistura de um polietileno de alta densidade (IIa) com um polipropileno (IIb), em uma relação em peso (IIa)/(IIb) de 0,33 a 3, preferivelmente de 0,5 a 2.

20 6. Artigos conformados, caracterizados pelo fato de que são fabricados da composição elastomérica termoplástica como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, através de moldagem por injeção e/ou extrusão.



RESUMO“COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA TERMOPLÁSTICA, E, ARTIGOS CONFORMADOS”

A presente invenção diz respeito a uma composição elastomérica termoplástica tendo uma dureza durométrica (ASTM D2240) de Shore A 30 a 40, compreendendo: a) 100 partes em peso de um copolímero em bloco estirênico hidrogenado compreendendo pelo menos dois blocos (A) de um polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades de hidrocarboneto aromático monovinílico, e pelo menos um bloco seletivamente hidrogenado (B) de um polímero contendo 50 % em peso ou mais de unidades de dieno conjugadas, em que o conteúdo de hidrocarboneto aromático monovinílico situa-se na faixa de 10 a 50 % em peso, com base no peso total do copolímero em bloco, em que o conteúdo de vinila no bloco (B) de poli(dieno conjugado) situa-se na faixa de 30 a 80 %, e em que o copolímero em bloco estirênico hidrogenado tem um grau de hidrogenação de pelo menos 30 % em relação à insaturação olefínica residual no bloco (B), cujo copolímero em bloco opcionalmente pode ser misturado com um copolímero em dibloco tendo um bloco de poli(hidrocarboneto aromático monovinílico) e um bloco de poli(dieno conjugado), em uma quantidade de até 40 % em peso, b) de 20 a 150 partes em peso de uma poliolefina (II); e c) de 50 a 300 partes em peso de um amaciante de borracha (III), preferivelmente um óleo de processamento parafínico, e, opcionalmente, d) de 0 a 300 partes em peso de um enchedor, caracterizado em que (i) o copolímero em bloco estirênico hidrogenado (I) tem um peso molecular aparente médio de pico de pelo menos 250 kg/mol (ASTM D-5296), e (ii) a poliolefina (II) é uma mistura de um polietileno de alta densidade (Ma), tendo um MFR em 190 °C/2,16 kg de 5 a 50 g/10 minutos, e de um polipropileno (lib), tendo um MFR em 230 °C/2,16 kg de 1 a 40 g/10 minutos, (ASTM D1238), em uma relação em peso (HaV(IIb) de 0,2 a 5.