

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

(21) **PI0610208-5 A2**

(22) Data de Depósito: 05/05/2006

(43) Data da Publicação: 01/06/2010
(RPI 2056)



(51) *Int.Cl.:*

C08K 5/15

C07D 319/04

(54) Título: **MISTURAS DE COMPOSIÇÕES DE
ADITIVO DE POLIOFELINA E ARTIGOS**

(30) Prioridade Unionista: 24/05/2005 US 11/135,786

(73) Titular(es): MILLIKEN & COMPANY

(72) Inventor(es): Jiang Li, Jiannong Xu, Kemper David Lake, Jr.,
Xiaodong Edward Zhao

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006017414 de 05/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO WO 2006/127235de
30/11/2006

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a poliolefinas clarificadas como polipropileno são usadas amplamente para fazer artigos, recipientes, e similares, de polímero. Tais artigos podem ser fabricado pela injeção do polímero fundido em um molde ou dispositivo formador em processos de fabricação a taxas altas. Uma composição clarificada é fornecida para fornecer clareza otimizada e desempenho organoléptico a temperaturas de processamento menores e/ou dentro de uma resina de polipropileno com maior taxa de fluxo de fusão.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MISTURAS DE COMPOSIÇÕES DE ADITIVO DE POLIOLEFINA E ARTIGOS**".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para produção de poliolefinas de alta clareza usando agentes nucleantes que são derivados de dibenzilideno sorbitol ("DBS").

ANTECEDENTES

Como artigos de poliolefina são fabricados em processos de fusão, o polímero se cristaliza. Os cristais tendem a se organizar em agregados. Compostos baseados em DBS melhoram a nucleação e clarificação de poliolefinas por fornecimento de uma rede fibrosa no polímero. Derivados de DBS fornecem uma rede fibrosa que serve como um molde para recristalização de poliolefina que resulta em crescimento de cristal mais rápido e ordenado durante o processo de resfriamento do polímero.

Compostos derivados de DBS são usualmente preparados por condensação de dois mols de um aldeído aromático com um mol de um álcool polihídrico como sorbitol ou xilitol. Exemplos desse processo podem ser encontrados em Murai et al., Patente U.S. Nº 3.721.682; Murai et al., Patente U.S. Nº 4.429.140; Machell, Patente U.S. Nº 4.562.265; Kobayashi et al., Patente U.S. Nº 4.902.807; e Scrivens et al., Patente U.S. Nº 5.731.474. DBS e seu composto derivado bis-(3,4-dimetil-benzilideno)sorbitol (3,4-DMDBS, ou simplesmente "DMDBS") e artigos de poliolefina contendo esses compostos também foram divulgados em U.S. Pat. Nºs 6.586.007 e 5.049.605. Esses compostos são conhecidos como aditivos que concedem opacidade ("Haze") relativamente baixa.

Opacidade ("Haze") é uma medida da quantidade de luz transmitida que é espalhada quando a luz passa através de um artigo. Opacidade ("Haze") é expressa como uma porcentagem (ASTM Method D1003-00). Quanto maior a opacidade ("Haze") de um artigo de polipropileno moldado por injeção, mais opaco se mostra o artigo. Baixa opacidade ("Haze") é altamente desejável não apenas de uma perspectiva estética, mas também de uma perspectiva utilitária em muitas aplicações. Por exemplo, em aplicações

de consumidor, é desejável ver claramente os conteúdos de um recipiente de armazenamento de comida sem ter que remover a tampa. Pode ser crucial ver claramente o volume em uma seringa sendo usada para a entrega de medicações, em aplicações médicas de plásticos. Logo, baixa opacidade ("Haze") é muito desejável para muitas aplicações.

Valores típicos de opacidade ("Haze") para artigos contendo os compostos individuais referenciados acima são de aproximadamente 8% para 3,4-DMDBS e cerca de 20% para DBS não-substituído (simplesmente chamado de "DBS"). Esses valores de opacidade ("Haze") citados foram retirados em copolímeros de polipropileno aleatórios (CPA) quando moldados por injeção a cerca de 230°C em placas de 50 mil contendo cerca de 2000 ppm de carga de clarificador.

O índice de fluxo de fusão (IFF), também conhecido como taxa de fluxo de fusão (TFF), é uma medida de viscosidade de um material (como uma resina de poliolefina) a uma dada temperatura expressa com gramas/10 minutos. ASTM 1238-04 é um padrão internacionalmente conhecido para a determinação da taxa de extrusão de resinas fundidas através de um molde de comprimento e diâmetro especificados sob condições prescritas. ASTM D1238-04 (Procedimento C) é dirigido para medições de taxa de fluxo automaticamente cronometradas para poliolefinas de alta taxa de fluxo usando moldes de meio peso, meio diâmetro. Em geral, quanto menor a viscosidade de um material a uma dada temperatura, maior será a TFF daquele material.

Há uma demanda contínua na indústria para processos e produtos de poliolefina melhorados. Na fabricação de tais artigos, o custo de fabricação é grandemente influenciado pelo tempo de ciclo. Isto é, o tempo de ciclo é o intervalo de tempo para um ciclo de moldagem completo, isto é, o tempo necessário para fechar o molde, injetar plástico líquido, moldar a parte, e ejetar a parte. Tipicamente, o tempo de ciclo pode ser influenciado negativamente quando uma temperatura de processamento maior é necessária, o que resulta em um tempo de resfriamento prolongado. Além disso, o custo em consumo de energia seria maior usando temperaturas de processamento maiores. Logo, tempos de ciclo pequenos e menores temperaturas

de processamento são desejáveis. Entretanto, os limites necessários em termos de tempo de ciclo e temperatura de processamento são ditados pela resina, pelas condições de processamento e pelo comportamento do(s) agente(s) nucleante(s) na resina. Esses fatores podem ser muito imprevisíveis.

No uso de derivados de DBS, sabe-se que bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol (comercialmente conhecido como Millad® 3988, ou "DMDBS"; vendido por Milliken & Company) é um excelente agente nucleante, e é capaz de contribuir para níveis de opacidade ("Haze") relativamente baixos em poliolefinas. Sabe-se também, entretanto, que esse composto a temperaturas de processamento muito baixas pode exibir níveis indesejadamente altos de opacidade ("Haze").

Patente U.S. Nº 6.586.007 de Lake et al (designada a Milliken & Company, uma designação comum à presente aplicação) descreve na Tabela 1, exemplos comparativos 16 e 17, o uso de uma mistura de bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol (3,4-DMDBS) e dibenzilideno sorbitol (DBS). Essa mistura é descrita para uso em uma resina-base processada a cerca de 230°C através de quatro zonas de aquecimento, e então sujeita a uma temperatura de moldagem de cerca de 220°C. Ver em Patente U.S. nº 6.586.007; coluna 1, linhas 60-67. Os resultados reportados na patente são mostrados graficamente na Figura 1 da presente aplicação, como mais discutido aqui.

Pedido de Patente japonesa Hei 6[1994]-93764 publicada em 24 de outubro de 1995 discute um método de sintetizar as seguintes espécies A, B e C juntas em um único sistema de reação: Componente A (assimétrico): 1,3-o-3,4-dimetilbenzilideno-2,4-o-benzilideno sorbitol e/ou 1,3-o-benzilideno-2,4-o-3,4-dimetilbenzilideno sorbitol; Componente B (simétrico): bis(o-3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol; e Componente C (simétrico): dibenzilideno sorbitol.

Seria altamente desejável desenvolver uma composição, processo, ou sistema de fabricação de artigo polimérico que evite muitas dessas dificuldades. Há uma necessidade de facilitar a fabricação de artigos de

baixa opacidade ("Haze") com quantidades de energia de calor reduzidas, e com tempos de ciclo de moldagem reduzidos. Uma composição que é útil para aplicação a resinas de alta TFF também seriam desejáveis, já que resinas de alta TFF são menos viscosas, e podem ser processadas a temperaturas menores. Um produto, composição, produto, ou processos que forneça maior produção de fabricação de artigo é desejável. Seria desejável encontrar uma composição de agente nucleante ou mistura que forneça um baixo grau de opacidade ("Haze") (isto é, alta transparência) em um artigo polimérico acabado, com menos consumo de energia e maior eficiência de produção.

DESCRIÇÃO BREVE DAS FIGURAS

A Figura 1 mostra uma curva de opacidade ("Haze") para uma mistura conhecida de bis-(3,4-dimetil-benzilideno)sorbitol (3,4-DMDBS), tirada dos dados na Tabela 1 (exemplos comparativos 16 e 17) de Patente U.S. Nº 6.586.007 de Lake et al (designada para Milliken & Company). A área sombreada entre a linha de dados e a linha reta representa o efeito benéfico da combinação a essa(s) condição(ões).

A Figura 2 (discutida mais abaixo em conexão com a invenção) mostra resultados superiores e inesperados em um aspecto da invenção usando uma mistura de bis-(3,4-dimetil-benzilideno)sorbitol (3,4-DMDBS) e dibenzilideno sorbitol (DBS). A área sombreada entre a linha tracejada e a linha curva representa uma quantidade grande e inesperada de sinergia observada nessa combinação de mistura, a menor temperatura e condição(ões) de processamento, usando resinas de TFF relativamente alta.

Desempenho da Mistura de DBS/DMDBS Convencional

A Figura 1 mostra a curva de opacidade ("Haze") para a mistura publicada convencional de bis-(3,4-dimetil-benzilideno)sorbitol (3,4-DMDBS), tirada dos dados na Tabela 1 (exemplos comparativos 16 e 17) de Patente U.S. Nº 6.586.007 de Lake et al (designada para Milliken & Company). O DMDBS e DBS juntos ("mistura") foram usados na resina a uma carga total de cerca de 2000 ppm a uma temperatura de moldagem de 220°C. A resina usada foi um CPA (copolímero aleatório) com conteúdo de etileno de 3%.

Acredita-se que a resina usada nessa patente publicada tivesse cerca de 12 de TFF, que é uma resina bem viscosa. Uma temperatura de processamento de cerca de 220°C foi usada. Em geral, resinas mais viscosas (como aquelas a ou abaixo de 20 de TFF) devem ser aquecidas a uma quantidade maior para fazer a resina fluir adequadamente para operações de fabricação.

A área entre a linha de dados e a linha tracejada representa sinergia potencial no uso da combinação a esta condição. A linha tracejada representa um resultado esperado (ou "proporcional") que poderia ser predito baseado na extrapolação do comportamento de dados do uso de cada componente de aditivo sozinho, e conectando o resultado para aproximar um valor de opacidade ("Haze") esperado para toda a faixa de combinações de mistura mostrada. O desvio em opacidade ("Haze") atual de valores "esperados" observado abaixo da linha tracejada representa a quantidade de sinergia em uso da combinação, nas condições abaixo das quais a combinação foi empregada. Pode ser notado que DMDBS 100% puro a 220°C tem um valor de opacidade ("Haze") favorável (ver o ponto de dados no lado direito da Figura 1).

Um "fator de sinergia" relativo pode ser estimado pelo cálculo da área da região sombreada na Figura 1, expresso em unidades de % de Opacidade ("Haze")*% de DMDBS. Nesse caso, o fator de sinergia relativo (área sombreada atual calculada entre as linhas) é de cerca de 204% de Opacidade ("Haze")*% de DMDBS. Esse número 204 de "fator de sinergia" não tem significado intrínseco sozinho, mas pode ser muito útil em comparação da quantidade relativa de sinergia dentre diferentes processos.

25 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Será feita agora referência às modalidades da invenção, um ou mais exemplos das quais são estabelecidos abaixo. Cada exemplo é fornecido por meio de explicação da invenção, não como limitação da invenção. De fato, seria aparente àqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas nessa invenção sem partir do escopo ou essência da invenção.

O índice de fluxo de fusão (IFF), também conhecido como taxa

de fluxo de fusão (TFF), é uma medida de viscosidade de um material (como uma resina de poliolefina) a uma dada temperatura expressa com gramas/10 minutos. ASTM 1238-04 é um padrão internacionalmente conhecido para a determinação da taxa de extrusão de resinas fundidas através de um molde de comprimento e diâmetro especificados sob condições prescritas. ASTM D1238-04 é incorporado aqui por referência para todos os propósitos. Em geral, quanto menor a viscosidade de um material a uma dada temperatura, maior será a TFF daquele material. Altos valores de TFF indicam baixa viscosidade.

10 Acredita-se que 3,4-DMDBS não foi largamente usado em aplicações de processamento a baixa temperatura, como processos de poliolefina empregando resina de taxa de fluxo de fusão (TFF) relativamente alta. Isso pode ser porque se sabe que a temperaturas de processamento baixas, 3,4-DMDBS perde sua habilidade de fornecer níveis baixos e desejáveis de opacidade ("Haze"). Logo, há uma necessidade forte na indústria para a produção de partes de poliolefina ou polipropileno de alta qualidade exibindo baixa opacidade ("Haze"), usando formulações de alta TFF. Esta invenção se refere a essa necessidade.

20 Na prática da invenção, uma quantidade inesperada e relativamente alta de sinergia foi descoberta no uso de uma composição de mistura de aditivos a temperaturas relativamente baixas para poliolefinas que empregam tanto: (1) bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol (DMDBS) e (2) dibenzilideno sorbitol (DBS). Esse efeito sinérgico é especialmente útil e aplicável quando se usa baixas temperaturas de moldagem ou de processamento, como abaixo de cerca de 210°C. Em algumas aplicações, a invenção pode ser empregada para temperaturas de processamento não maiores que cerca de 200°C. Em ainda outras aplicações, temperaturas de processamento não maiores que cerca de 190°C são desejáveis. A razão de resina de bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol para dibenzilideno sorbitol pode, em algumas aplicações, estar entre cerca de 80:20 e 10:90.

30 Valores de opacidade ("Haze") desejáveis e inesperadamente favoráveis em pares de plástico moldado podem ser obtidos usando tempe-

raturas de processamento (temperaturas de composição, e temperaturas de moldagem) bem menores que previamente conhecido para esta combinação de agentes nucleantes. Uma temperatura de processamento mais baixa permite o uso de menor energia na moldagem de partes plásticas. Energia é necessária para trazer o polímero até as temperaturas de composição e moldagem. Uma menor temperatura leva a custos de energia reduzidos, que pode ser significantes em operações de fabricação de volumes altos. Uma vantagem de temperaturas menores é que o tempo de ciclo (tempo necessária para moldar uma parte de plástico) pode ser reduzido usando temperaturas menores. Isso permite a fabricação de um número significativamente maior de partes por unidade de tempo.

Uma poliolefina incluindo uma composição de aditivo contendo DBS misturada é fornecida em um aspecto da invenção incluindo (a) resina de polipropileno, dita resina de polipropileno com um valor de TFF de pelo menos cerca de 20; (b) um primeiro composto incluindo bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol; e (c) um segundo composto incluindo dibenzilideno sorbitol. A resina de polipropileno (PP) pode exibir um valor de TFF de pelo menos cerca de 20, e, em outros casos, pelo menos cerca de 30, ou 40. Em outras aplicações, os valores de TFF da resina de PP podem ser de cerca de 50 ou maior, dependendo da aplicação.

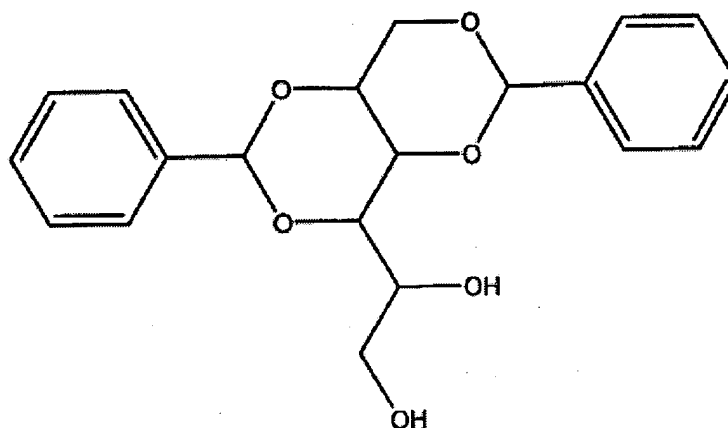
Um método para reduzir opacidade ("Haze") em uma composição de resina de polipropileno é possível na prática da invenção. O método é direcionado para fornecer uma resina de polipropileno (PP), e então combinando a resina de PP com um primeiro composto incluindo bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol e um segundo composto incluindo dibenzilideno sorbitol, formando uma resina nucleada. A resina nucleada é processada a uma temperatura não maior que cerca de 190°C. A resina de polipropileno pode ser termicamente craqueado de uma TFF menor (ou seja, 12 de TFF) a um valor de TFF de pelo menos de cerca de 30, em um aspecto da invenção. Craqueamento térmico é um processo de reologia controlada ou quebra de cadeias poliméricas no polímero para aumentar o valor de TFF de uma resina de poliolefina. Essa quebra de cadeia é tipicamente alcançada com

um peróxido orgânico durante o processo de composição de fusão. Entretanto, craqueamento térmico não é sempre usado para obter resinas de alta TFF, e pode não ser necessário. Em alguns casos, por exemplo, uma resina de polipropileno (PP) fornecendo uma TFF de cerca de 30 pode ser produzida em um reator.

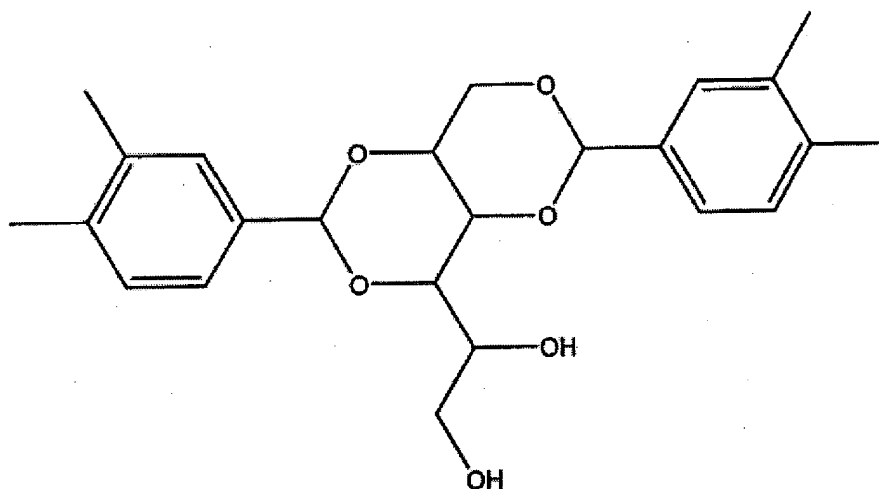
O índice de fluxo de fusão (IFF), também conhecido como taxa de fluxo de fusão (TFF), é uma medida de viscosidade de um material (como uma resina de poliolefina) a uma dada temperatura expressa com gramas/10 minutos. ASTM 1238-04 é um padrão internacionalmente conhecido para a determinação da taxa de extrusão de resinas fundidas através de um molde de comprimento e diâmetro especificados sob condições prescritas. ASTM D1238-04 é incorporado aqui por referência para todos os propósitos. Em geral, quanto menor a viscosidade de um material a uma dada temperatura, maior será a TFF daquele material. Altos valores de TFF indicam baixa viscosidade.

Em um aspecto da invenção, uma composição de aditivo é adaptada para aplicação para poliolefinas de taxa de fluxo de fusão alta. O aditivo fornece uma combinação de pelo menos dois compostos de agentes nucleantes, bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol, e dibenzilideno sorbitol. O percentagem em peso de bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol (DMDBS) está na faixa de cerca de 15 a cerca de 60 por cento do total de DMDBS/DBS combinado. Tal mistura é particularmente útil e adaptada para a redução de opacidade ("Haze") em poliolefinas de taxa de fluxo de fusão alta. A percentagem em peso do primeiro composto como uma percentagem do total é maior que 25 por cento e menor que 50 por cento, em uma aplicação particular sendo disposta.

Abaixo está a estrutura de DBS (dibenzidileno sorbitol não-substituído):



Abaixo está a de DMDBS (também conhecido como bis-(3,4-dimetilbenzidileno sorbitol):



Desempenho de Mistura na Invenção

A Figura 2 mostra resultados superiores e inesperados em um aspecto da invenção revelando uma mistura de 3,4-dimetilbenzilideno (3,4-DMDBS) e dibenzilideno sorbitol (DBS). Valores de opacidade ("Haze") grandemente reduzidos, e sinergia previamente desconhecida, podem ser obtidos.

Esses dados mostrados na Figura 2 e Tabela 3 foram obtidos quando operando a temperaturas de processamento relativamente baixas (temperatura de composição de cerca de 190°C e temperatura de moldagem de cerca de 190°C). A resina foi termicamente craqueada para reduzir viscosidade, com uma faixa de 50-60 de TFF, medida como gramas/ 10 min. A carga de mistura era de 1800 ppm. Logo, a resina era bem menos viscosa

que a resina usada no processo convencional descrito acima com respeito à Figura 1. Essa invenção facilita tempos de ciclo reduzidos e consumo de energia reduzido na fabricação de produtos.

A quantidade de sinergia observada é mais significativa, comparado a processos na técnica anterior empregando essa mistura. A área entre a linha tracejada e a linha curva representa a quantidade de sinergia observada nessa combinação, a essa temperatura e condição(ões) de processamento. Essa área de "sinergia" é mais pronunciada como 15-60% em peso de DMDBS para a mistura, e tem em seus picos os menores valores de opacidade ("Haze"), correspondendo a 25-50% em peso de DMDBS (como porcentagem do total de DMDBS/DBS). Essa melhora substancial de opacidade ("Haze") é inesperada e significativa.

O fator de sinergia para os dados reportados na Figura 2 foi calculado como $806 \% \text{ de Opacidade ("Haze")} * \% \text{ de DMDBS}$. Isso representa uma sinergia calculada de cerca 4 vezes mais sinergia do que a calculada para o processo convencional anterior mostrado acima na Figura 1 (806 para esta aplicação particular da invenção, comparado com 204 do processo convencional anterior da Figura 1). Isso é um resultado substancial, inesperado e surpreendente. Acredita-se que essa diferença é devido ao uso de tais misturas em aplicações que empregam baixas temperaturas para a composição e extrusão da resina. Isso permite o uso de uma resina de alta TFF menos viscosa enquanto ainda alcançando características de opacidade ("Haze") superiores.

Composições de Poliolefina

O termo poliolefina ou resina de poliolefina é intencionado para envolver materiais incluindo pelo menos um composto de poliolefina. Exemplos podem incluir polipropileno, polietileno, polibutileno, e quaisquer misturas ou copolímeros destes, com alta ou baixa densidade de composição. Entretanto, a invenção é mais útil quando aplicada em polipropileno.

A definição típica de uma composição de polipropileno (PP) de "alta taxa de fluxo" ("resina") é uma resina de PP com uma TFF maior que cerca de 30. Altas resinas de TFF podem ser processadas a temperaturas

relativamente baixas. Valores de TFF, para propósitos destes dados publicados, podem ser medidos usando o ASTM Test D1238 padrão, que é aqui incorporado por referência.

Medidas de Cristalização em Resinas de Poliolefina

5 Cristalização é importante para determinar o tempo necessário para formar um artigo sólido de resinas de poliolefina fundidas. A temperatura de cristalização de polímero é medida usando um calorímetro de escaneamento diferencial (CED). A amostra (por exemplo, uma amostra de polipropileno de controle, ou uma amostra de polipropileno nucleado) pode ser aquecida de 60°C a 220°C a uma taxa de aumento de 20°C por minuto para produzir uma formulação fundida. Então a formulação pode ser mantida a 220°C por 2 minutos. Nesse tempo, a temperatura é abaixada a uma taxa de 20°C por minuto até que a amostra alcance a temperatura inicial de 60°C. A temperatura de cristalização de polímero é medida como o pico de máximo durante a exoterma de cristalização. A temperatura de cristalização de partida do polímero é a temperatura no início do processo de cristalização, que pode ser calculada usando software de CED. Medidas de opacidade ("Haze") para amostras analisadas aqui foram fornecidas de acordo com ASTM D1003-00 usando um medidor de opacidade ("Haze") como um BYK Gardner Haze Guard Plus em placas de 2 polegadas x 3 polegadas x 0,05 polegada.

 Agentes nucleantes afetam a temperatura em que a cristalização ocorre. Agentes nucleantes de tipo DBS tipicamente são mais eficientes quando eles saem da solução e se tornam insolúveis em polímero fundido a uma temperatura levemente acima da temperatura de cristalização de partida. Quando partículas de agente nucleante pequenas bem-dispersadas se tornam insolúveis em um polímero fundido eles fornecem sítios de nucleação para o polímero cristalizar à medida que o polímero se resfria. O equilíbrio da relação entre composição de nucleação e a quantidade e condições de processamento é importante em alcançar características de opacidade ("Haze") desejadas em um artigo de polímero acabado. Essa invenção alcança um equilíbrio favorável entre esses fatores.

Organolépticos

É desejável que um artigo de poliolefina não conceda paladar ou odor indesejável (conhecido como exibindo "bons organolépticos"). Essa característica é crítica para uso em muitas aplicações, particularmente aplicações de contato de alimentos. Sabe-se amplamente na indústria que 3,4-DMDBS tem qualidades organolépticas muito boas. Em testes de exame cego, a combinação inventiva desempenhou equivalente ao uso de 3,4-DMDBS sozinho, em resinas de vários valores de TFF, incluindo resinas termicamente craqueadas.

Bis(o-4-metilbenzilideno)sorbitol (MDBS) é outro clarificador comercial para polipropileno. Ele não é preferido em muitas aplicações, particularmente em aplicações de contato de alimentos, por sua propriedade organoléptica pobre. Partes de polipropileno contendo MDBS transferem odor indesejável ao alimento que está em contato com a parte de polipropileno. A patente U.S. nº 5.049.605 para Rekers demonstra que DMDBS é superior a MDBS propriedades organolépticas. Em testes de exame cego, a combinação inventiva atual desempenhou-se superior à MDBS em organolépticos, tanto em resina de polipropileno de grau de reator de 12 de TFF como em uma resina de propileno termicamente craqueada de cerca de 50-60 de TFF.

Faixa de Processamento

A habilidade de fazer um processo funcionar a uma larga faixa de condições (como temperatura) é valioso na indústria de moldagem de poliolefina. Isso é conhecido como uma "janela de processamento larga". Isso se refere à habilidade de realizar um processo por uma grande faixa de temperatura. Tal "janela" larga permite a facilitação da fabricação e pode levar a um produto acabado mais consistente. A habilidade de fabricação de artigo de poliolefina a temperaturas de processamento comparativamente baixas é desejável para reduzir o custo de fabricação.

A invenção reivindicada facilita uma janela de processamento mais larga. A concentração total de DBS e 3,4-DMDBS dentro da formulação de poliolefina é equivalente à concentração típica de 3,4-DMDBS dentro da formulação de poliolefina quando 3,4-DMDBS é usado sozinho. A opacidade

("Haze") de várias combinações de agentes nucleantes, moldados por injeção a 190°C, 210°C, e 230°C, respectivamente, são mostrados na Tabela 3 e Tabela 4. Essas medidas foram obtidas em uma formulação de poliolefina termicamente craqueada de 50-60 de TFF preparada e composta como detalhado aqui. Valores de opacidade ("Haze") a 190°C de temperatura de moldagem na Tabela 3 foi fornecida na Figura 2, que é discutida aqui.

Os dados da Tabela 4 indicam que a temperatura de moldagem por injeção de cerca de 230°C, as medidas de opacidade ("Haze") para ambas as formulações diminuem à medida que a carga total de clarificador aumenta. A temperaturas de moldagem por injeção de cerca de 210°C, os valores ótimos de opacidade ("Haze") para conter 3,4-DMDBS como o único clarificador foram obtidas como uma carga total de clarificador de cerca de 1600 ppm. Em comparação, para amostras contendo uma mistura de clarificador contendo uma mistura de DBS e 3,4-DMDBS, as medidas de opacidade ("Haze") diminuem à medida que a carga total de clarificador aumenta. Isso indica que misturas de clarificador contendo tanto DBS e 3,4-DMDBS facilitam uma janela de processamento mais larga quando comparado com 3,4-DMDBS sozinho. Quando a moldagem por injeção é realizada a 190°C, amostras contendo apenas 3,4-DMDBS mostram valores de opacidade ("Haze") marcantes à medida que a concentração de clarificador total aumenta. Em contraste, a mistura de 3,4-DMDBS/DBS alcança uma opacidade ("Haze") ótima a uma concentração total de aproximadamente 1800 ppm e permanece relativamente constante até níveis de aproximadamente 2200 ppm. Isso indica que quando moldada por injeção a temperaturas de cerca de 190°C, a mistura misturada(*) de 3,4-DMDBS/DBS exibe desempenho bem-melhorado. Resumindo, misturas de 3,4-DMDBS e DBS têm uma janela de processamento bem mais larga que a de 3,4-DMDBS sozinho, que é desejável.

Fabricação

A invenção reivindicada pode ser feita em um ambiente de fabricação por misturar fisicamente a mistura desejada, em peso, de DBS (MILLAD®3905) e 3,4-DMDBS (MILLAD®3988), que são dois produtos separa-

dos, que são preparados em reações separadas. Logo, a quantidade relativa de um para o outro pode variar a qualquer grau desejado, já que eles são adicionados independentemente. Ambos os compostos são comercialmente disponíveis como pós de alta pureza, bem como formulações de batelada-mestre, de Milliken & Company de Spartanburg, South Carolina. Ambos os produtos permitem apropriar as razões de componentes para requerimentos de custo e clareza para uma dada aplicação.

Exemplos e Dados

Tabela 1: Composição de Polipropileno e Condições de Preparação para Opacidade ("Haze") e Amostras de Tc

Componente	Quantidade
Flocos de copolímero aleatório de polipropileno (Spheripol, 12 de TFF)	1000 gramas
Irganox® 1010, oxidante primário, disponível de Ciba	500 ppm
Irgafos® 168, oxidante secundário, disponível de Ciba	1000 ppm
Estereato de cálcio, varredor de ácido	800 ppm
Compostos ou composições clarificantes	como notado
Lupersol 101 (agente de craqueamento térmico disponível de Elf Atochem)	500 ppm

A resina base é um copolímero aleatório ("CPA") com uma TFF de aproximadamente 12 g/10 min. A resina base e todos os aditivos (como indicado na Tabela 1) foram pesados e então misturados em um misturador Henschel de alta intensidade por cerca de um minuto. As amostras foram então extruídas usando um extrusor de rosca única Deltaplast 25 mm com uma razão L/D de 30:1. Todas as zonas do extrusor foram estabelecidas para 190°C.

As amostras peletizadas foram moldadas em placas de (0,051 x 0,076 x 1,3 x 10⁻³m (2" x 3" x 0,05")) em um moldador por injeção Arburg de 40 ton, para os exemplos mostrados na Tabela 2. A espessura das placas foi checada por um micrômetro digital.

Tabela 2 – Preparação de Misturas de DBS Inventivas

Número do Exemplo	3,4-DMDBS (ppm)	DBS (ppm)
1	1600	200
2	1400	400
3	1200	600
4	1000	800
5	900	900
6	600	1200
7	300	1500
Exemplos comparativos		
8	1800	0
9	0	1800
10	0	0

As placas foram testadas para % de Opacidade ("Haze"), e os resultados são indicados na Tabela 3 e Tabela 4 aqui, nas várias temperaturas de moldagem indicadas.

5 Tabela 3 – Dados de Porcentagem de Opacidade ("Haze") a 1800 ppm de Concentração Total versus Temperatura de Moldagem

Nº do Exemplo/ Temperatura de Moldagem (°C)	% de Opacidade ("Haze") (ASTM Test Method D1003-00)
Exemplo 1/ 190°C	42,6
Exemplo 1/ 210°C	9,8
Exemplo 1/ 230°C	9,8
Exemplo 2/ 190°C	38,3
Exemplo 2/ 210°C	10,4
Exemplo 2/ 230°C	10,6
Exemplo 3/ 190°C	29,8
Exemplo 3/ 210°C	11,0
Exemplo 3/ 230°C	11,5
Exemplo 4/ 190°C	19,6
Exemplo 4/ 210°C	11,6
Exemplo 4/ 230°C	12,5
Exemplo 5/ 190°C	15,2
Exemplo 5/ 210°C	11,9
Exemplo 5/ 230°C	12,6
Exemplo 6/ 190°C	11,2

Tabela 3 - continuação

Nº do Exemplo/Temperatura de Mol-dagem (°C)	% de Opacidade ("Haze") (ASTM Test Method D1003-00)
Exemplo 6/ 210°C	12,1
Exemplo 6/ 230°C	12,7
Exemplo 7/ 190°C	12,6
Exemplo 7/ 210°C	13,8
Exemplo 7/ 230°C	14,4
Exemplos Comparativos Abaixo	
Exemplo 8/ 190°C	43,3
Exemplo 8/ 210°C	9,8
Exemplo 8/ 230°C	9,4
Exemplo 9/ 190°C	19,7
Exemplo 9/ 210°C	22,4
Exemplo 9/ 230°C	24,4
Exemplo 10/ 190°C	53,3
Exemplo 10/ 210°C	60,4
Exemplo 10/ 230°C	64,0

Tabela 4: Porcentagem de Opacidade ("Haze") vs Níveis de Carga Vari-antes e Temperaturas de Processamento

Composição de Clarificador (% em peso)	Temperatura de Processamento (°C)	% de Opacidade ("Haze") (ASTM Test Method D1003-00 Padrão)	Carga Total de Clarificador (ppm)
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	190	15,5	1500
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	210	13,9	1500
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	230	14,8	1500
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	190	13,9	1600
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	210	12,8	1600
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	230	13,8	1600
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	190	18,2	1800

Tabela 2 - continuação

Composição de Clarificador (% em peso)	Temperatura de Processamento (°C)	% de Opacidade ("Haze") (ASTM Test Method D1003-00 Padrão)	Carga Total de Clarificador (ppm)
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	210	11,4	1800
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	230	11,8	1800
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	190	18,3	2000
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	210	10,5	2000
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	230	11,0	2000
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	190	21,2	2200
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	210	10,0	2200
50% DBS/50% 3,4-DMDBS	230	10,4	2200
Exemplos Comparativos Abaixo			
100% 3,4-DMDBS	190	41,9	1500
100% 3,4-DMDBS	210	10,8	1500
100% 3,4-DMDBS	230	10,0	1500
100% 3,4-DMDBS	190	43,9	1600
100% 3,4-DMDBS	210	9,8	1600
100% 3,4-DMDBS	230	9,9	1600
100% 3,4-DMDBS	190	46,8	1800
100% 3,4-DMDBS	210	13,4	1800
100% 3,4-DMDBS	230	8,9	1800
100% 3,4-DMDBS	190	48,9	2000
100% 3,4-DMDBS	210	19,3	2000
100% 3,4-DMDBS	230	8,6	2000
100% 3,4-DMDBS	190	50,0	2200
100% 3,4-DMDBS	210	23,1	2200
100% 3,4-DMDBS	230	8,5	2200

A temperatura de cristalização (Tc) de pico das misturas inventivas da aplicação, por número de exemplo, é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Tc de Pico das Misturas Inventivas

Número do Exemplo	Tc de Pico (°C)
1	116,1
2	115,8
3	115,5
4	115,1
5	115,1
6	114,6
7	114,0
8	116,3
9	112,3

Entende-se para alguém ordinariamente versado na técnica que a presente discussão é uma descrição de modalidades exemplares apenas, e não é intencionada como limitando os aspectos mais largos da presente

5 invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliolefina incluindo:

(a) resina de polipropileno, dita resina de polipropileno com um valor de TFF de pelo menos cerca de 20 como medido por ASTM 12TM 1238-04;

5 (b) um primeiro composto incluindo bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol; e

(c) um segundo composto compreendendo dibenzilideno sorbitol.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o dito valor de TFF seja pelo menos cerca de 30.

10 3. Composição de acordo com reivindicação 1, onde dito valor de TFF seja pelo menos cerca de 50.

4. Composição de acordo com reivindicação 1, em que a razão de bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol para dibenzilideno sorbitol está entre cerca de 80:20 e cerca de 10:90.

15 5. Método para reduzir opacidade ("Haze") em uma composição de resina de polipropileno, dito método incluindo as etapas de:

(a) fornecimento de uma resina de polipropileno;

(b) combinação de um primeiro composto compreendendo bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol e um segundo composto incluindo dibenzilideno sorbitol com dita resina de polipropileno;

20 (c) formação de dita composição de polipropileno nucleada em um artigo plástico a uma temperatura não maior que cerca de 210°C.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, em que a dita etapa (c) fornece uma temperatura não maior que cerca de 200°C.

25 7. Método de acordo com a reivindicação 5, em que o dito valor de TFF de resina de polipropileno seja de pelo menos 20.

8. Método de acordo com a reivindicação 5, em que o dito valor de TFF de resina de polipropileno seja de pelo menos 30.

9. Método de acordo com a reivindicação 5 em que o dito valor de TFF de resina de polipropileno seja de pelo menos 50.

30 10. Método para reduzir opacidade ("Haze") em uma composição de resina de polipropileno, dito método incluindo as etapas de:

(a) fornecimento de uma resina de polipropileno;

(b) combinação de um primeiro composto incluindo bis-(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol e um segundo composto incluindo dibenzilideno sorbitol com dita resina de polipropileno, formando logo uma resina de polipropileno nucleada;

5 (c) formação por extrusão e/ou moldagem por injeção de dita composição de resina de polipropileno nucleada em um artigo plástico a uma temperatura não maior que 190°C.

11. Composição de aditivo adaptada para aplicação em poliolefinas de taxa de fluxo de fusão alta, dita composição aditiva incluindo uma
10 combinação de pelo menos dois compostos de agente nucleante, incluindo:

(a) um primeiro composto incluindo bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol; e

(b) um segundo composto incluindo dibenzilideno sorbitol; e

(c) em que a porcentagem em peso de dito primeiro composto
15 relativo ao total de tanto o primeiro como o segundo combinados está na faixa de cerca de 10-80 por cento em peso, ditos primeiro e segundo compostos sendo adaptados para reduzir opacidade ("Haze") em ditas poliolefinas de taxa de fluxo de fusão alta.

12. Composição aditiva de acordo com a reivindicação 11, em
20 que a dita porcentagem em peso de dito primeiro composto, como uma porcentagem do total tanto de (a) como de (b) tomados juntos, é maior que 25 por cento e menos que 50 por cento.

13. Resina de polipropileno nucleada com duas espécies contendo DBS aplicadas neste, dita resina de polipropileno nucleada consistindo
25 essencialmente em:

(a) uma resina de polipropileno, dita resina de polipropileno com um valor de TFF de pelo menos cerca de 20 como medido por ASTM 1238-04;

(b) um primeiro composto incluindo bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol; e
30

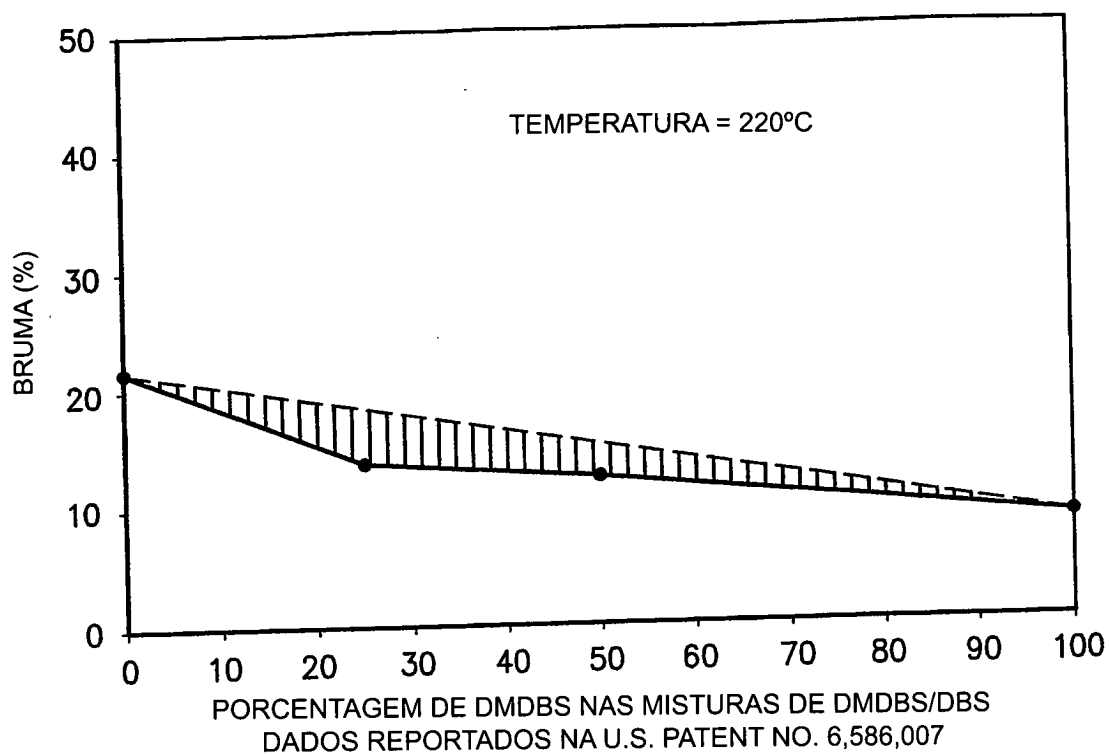
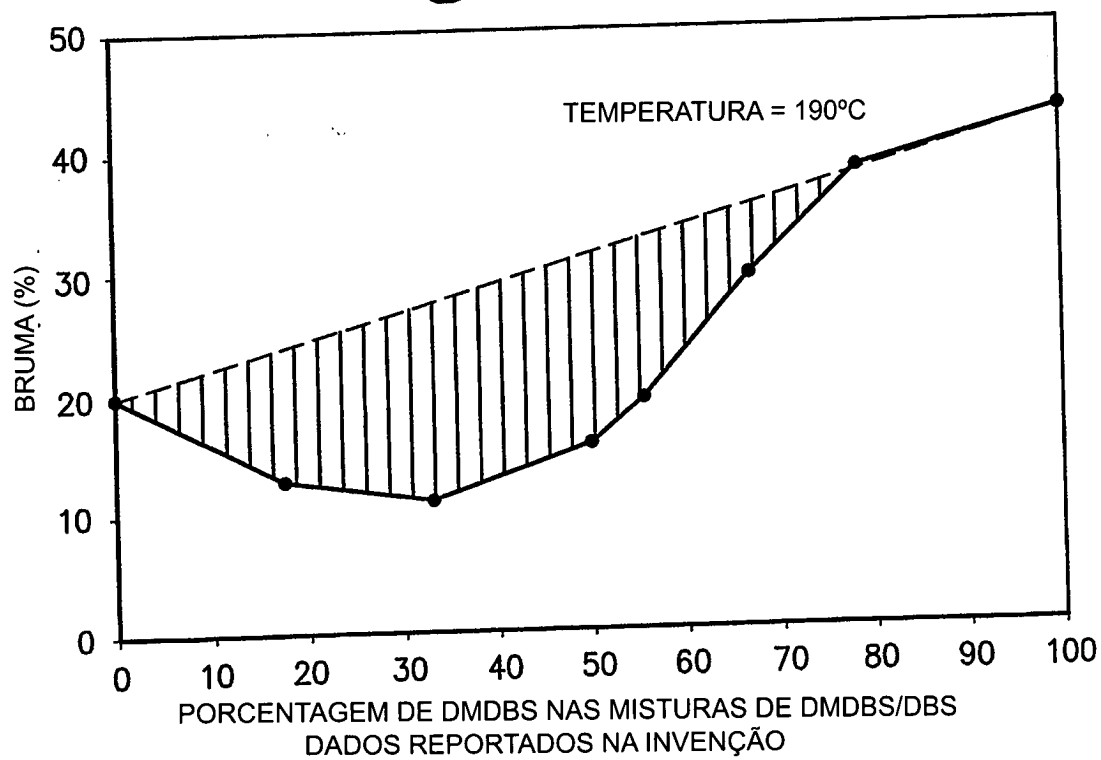
(c) um segundo composto incluindo dibenzilideno sorbitol.

14. Composição incluindo:

- (a) bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol,
- (b) dibenzilideno sorbitol, e
- (c) um agente de craqueamento térmico.

15. Composição de acordo com reivindicação 14, incluindo adicionalmente:

- (d) uma resina de polipropileno com um valor de TFF de pelo menos cerca de 20 como medido por ASTM 1238-04.

*Figure -1-**Figure -2-*

RESUMO

Patente da Invenção: **"MISTURAS DE COMPOSIÇÕES DE ADITIVO DE POLIOLEFINA E ARTIGOS"**.

5 A presente invenção refere-se a poliolefinas clarificadas como polipropileno são usadas amplamente para fazer artigos, recipientes, e similares, de polímero. Tais artigos podem ser fabricado pela injeção do polímero fundido em um molde ou dispositivo formador em processos de fabricação a taxas altas. Uma composição clarificada é fornecida para fornecer clareza otimizada e desempenho organoléptico a temperaturas de processamento
10 menores e/ou dentro de uma resina de polipropileno com maior taxa de fluxo de fusão.