



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

(21) PI0622260-9 A2



(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0622260 - 12/09/2006

(22) Data de Depósito: 12/09/2006

(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)

(51) Int.Cl.:
C08L 23/08
C08L 75/04
C08L 75/06

Notificação de Depósito de Pedido Dividido:
RPI 2082 de 30/11/2010

(54) Título: "PEÇA AUTOMOTIVA, PEÇA AUTOMOTIVA INTERNA, PAINEL DE INSTRUMENTOS E PAINEL DE PORTA"

(30) Prioridade Unionista: 12/09/2005 US 60/716,266

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

(72) Inventor(es): Laura Bauerle Weaver

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006035392 de 12/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/033117 de 22/03/2007

(57) Resumo: PEÇA AUTOMOTIVA, PEÇA AUTOMOTIVA INTERNA, PAINEL DE INSTRUMENTOS E PAINEL DE PORTA. A invenção refere-se a peças automotivas, compreendendo pelo menos um componente, preparado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 75, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.



PI0622260-9

"PEÇA AUTOMOTIVA, PEÇA AUTOMOTIVA INTERNA, PAINEL DE INSTRUMENTOS E PAINEL DE PORTA".

"Divido do PI 0617036-6 depositado em 12.03.2008"

Campo da invenção

5 A presente invenção refere-se a peças automotivas compreendendo pelo menos um componente formado de composições de etileno- α -olefina. As composições compreendem um interpolímero aleatório de etileno/ α -olefina e um poliuretano à base de polidieno diol.

10 Histórico da invenção

Na América do Norte, aproximadamente 25 milhões de libras de cloreto de polivinila flexível (f-PVC) são utilizadas em revestimento termoformado para aplicações automotivas, tais como painéis de instrumentos e de porta. Tal 15 revestimento é granulado, tendo a cor combinada com outros componentes internos. O revestimento para aplicações automotivas precisa satisfazer vários requisitos de uso final. Os principais requisitos de uso final incluem baixo valor de brilho, alta resistência da 20 superfície a risco/abrasão, alta resistência térmica e boa resistência ao impacto sob temperatura fria. Além disso, o laminado deve ter boa adesão a qualquer camada intermediária de espuma de poliuretano (PU), por exemplo, uma camada de espuma usada para prover um efeito de 25 amaciamento ou amortecimento a um painel automotivo.

As folhas ou peles poliméricas devem ter baixo brilho ou baixo fulgor, especialmente se a folha for colocada sob uma janela, tal como no painel de instrumentos (IP), sob a janela frontal de um automóvel. Além disso, o 30 brilho do material deve permanecer baixo durante toda a vida útil do veículo. O brilho de um material é tipicamente determinado medindo-se a luz refletida em ângulos específicos, e um teste de medição típico é realizado a 60 graus. As medições de reflexão são 35 convertidas em valores de brilho, e esses valores são tipicamente inferiores ou iguais a 2, para aplicações automotivas. O cloreto de polivinila flexível ou

plastificado possui tipicamente altos valores de brilho. Para reduzir o brilho do cloreto de polivinila flexível a nível aceitáveis para aplicações automotivas, uma camada final líquida de poliuretano é tipicamente aplicada.

- 5 As folhas de poliolefina termoplástica (TPOs) podem também ser usadas em aplicações automotivas. As folhas ou peles de poliolefina termoplástica possuem valores mais baixos de brilho se comparadas com cloreto de polivinila flexível, mas também possuem camada final de poliuretano
- 10 para principalmente aumentar as características de risco/abrasão na superfície, e com o benefício secundário de baixar o valor de brilho. Porém, novas tecnologias de granulação de superfície (por exemplo, microgranulação, provida de uma superfície granulada a
- 15 cilindro para a folha extrudada durante uma extrusão) estão surgindo, o que permitirá controle consistente do brilho numa grande variedade de padrões de granulação. Essas novas tecnologias poderiam previsivelmente eliminar a necessidade da camada final PU de poliolefinas que
- 20 possuem a quantidade certa de resistência à abrasão/risco para satisfazer os requisitos de aplicação. Exemplos dessas novas tecnologias são descritas na patente americana No. 5.902.854, aqui incorporada por referência. Outro requisito de uso final é que o revestimento (f-PVC
- 25 ou TPO) precisa suportar as temperaturas superiores de serviço experimentadas no interior do veículo, especialmente no calor do verão. O critério atual é que o revestimento suporte uma temperatura de 120°C, sem derreter, distorcer, tornar-se pegajoso ou exibir outras
- 30 alterações físicas. Concomitantemente com esse requisito está a necessidade de que o revestimento possa prover boas propriedades de impacto a baixas temperaturas, tais como a -40°C. Essa propriedade é de especial importância quando tal revestimento é utilizado para formar airbags
- 35 sem emendas (a segurança do ocupante do veículo durante abertura do airbag no inverno é de suprema importância; o critério é não haver fragmentos decorrentes da colisão

durante abertura do airbag). A temperatura de transição vítreia (T_g) do cloreto de polivinila é tipicamente de 20°C a -30° C, e assim, esse polímero prejudica as propriedades de impacto sob baixa temperatura a 5 temperaturas inferiores à sua T_g . As poliolefinas termoplásticas, porém, possuem tipicamente temperaturas de transição vítreia mais baixas, se comparadas com as do cloreto de polivinila, e, assim, possuem melhores propriedades de impacto a temperaturas frias. As 10 poliolefinas termoplásticas são tipicamente o material de escolha para airbags sem emendas e outros dispositivos de segurança, que se abrem/desdobram durante um impacto veicular, particularmente em climas frios.

As poliolefinas termoplásticas também possuem melhor 15 durabilidade a longo prazo se comparadas com o cloreto de polivinila flexível, conforme demonstrado pela pequena alteração nas propriedades reológicas e/ou mecânicas mediante envelhecimento térmico a 120°C nas TPOs. A 120°C, o cloreto de polivinila tipicamente perde o 20 plastificante, e, portanto perde o alongamento (elasticidade) tornando-se frágil e suscetível a trincas. O revestimento de olefina termoplástica (TPO) está sendo cada vez mais utilizado em painéis de instrumentos e de portas de revestimento macio. O processo típico de 25 montagem requer a junção, num processo de moldagem, de uma pele de poliolefina termoplástica flexível termoformada e de um substrato de superfície dura, formando uma espuma de poliuretano entre as duas camadas. O substrato de superfície dura é tipicamente composto de 30 uma poliolefina termoplástica, uma mistura de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)-acrilonitrila-butadieno-estireno/policarbonato (ABS/PC). Em aplicações de painel de instrumentos, os substratos de ABS e de ABS/PC estão sendo substituídos por TPOs duras, que são 35 geralmente reforçadas com uma carga. Uma mistura precursora de poliuretano (um isocianato líquido, um poliol líquido e um catalisador) é injetada entre a pele

de TPO e a superfície dura, e então reagida para formar uma camada intermediária e espumada.

As poliolefinas termoplásticas, devido à sua natureza não-polar, geralmente não aderem a materiais polares, 5 tais como poliuretanos. Assim, uma folha de olefina termoplástica flexível é convencionalmente tratada na superfície com uma solução de primer (básica), contendo um ou mais compostos polares, para aumentar a adesão a uma superfície de poliuretano. Soluções de primer típicas 10 contém uma poliolefina maleatada clorada. Tal tratamento de superfície requer uma grande área de ventilação, equipada para manuseio do revestimento numa aplicação de gravura; um mecanismo de aplicação de primer, tal como um tanque de imersão; e um meio de secagem para vaporizar a 15 água e outros portadores de solvente. Além disso, a pele de olefina termoplástica flexível deve aderir, sem lacunas e outros defeitos visíveis, à espuma de poliuretano. A espuma de poliuretano deve aderir à superfície de poliolefina termoplástica, sem delaminação 20 na interface (ou falha adesiva). Uma aplicação descontínua de uma solução de primer pode levar à formação de lacunas entre a pele de olefina termoplástica e a espuma de poliuretano em áreas desprovidas de primer. As lacunas superficiais são um problema oneroso para os 25 fabricantes de peças automotivas, já que as peças que possuem lacunas na superfície não podem ser usadas na montagem de um veículo, sendo então sucateadas.

A Publicação Internacional No.2005/090426 descreve copolímeros, especialmente copolímero em multibloco, 30 neles contendo dois ou mais segmentos ou blocos, diferentes quanto às propriedades químicas ou físicas e que são preparados polimerizando-se propileno, 4-metil-1-penteno, ou outra alfa-olefina C5-8 e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, especialmente etileno, na 35 presença de uma composição compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação de: (A) um primeiro catalisador de polimerização olefínico complexo

metálico, (B) um segundo catalisador de polimerização olefínico complexo metálico, capazes de preparar polímeros que diferem quanto às suas propriedades químicas ou físicas do polímero preparado através do catalisador (A), sob condições equivalentes de polimerização, e (C) um agente de translado de cadeia.

A Publicação Internacional No. 2006/102154 descreve misturas poliméricas que compreendem: 1). Pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina, e 2). Pelo menos uma poliolefina ou pelo menos um copolímero estirênico em bloco ou uma combinação dos mesmos. Tais poliolefinas incluem, porém não se restringem a polietileno de alta densidade, alta resistência de fundido e polipropileno de alta resistência de fundido. Os interpolímeros de etileno/α-olefina são copolímeros aleatórios em bloco compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole. As poliolefinas podem ser homopolímeros ou interpolímeros. As misturas poliméricas resultantes podem ser usadas para preparar artigos flexíveis moldados.

A patente americana No. 6.156.842 refere-se a estruturas e artigos fabricados com comportamento de moldagem/remoldagem (e processos para sua preparação) e que compreende:

de cerca de 1 a 100% em peso (com base nos pesos combinados de Componentes A e B) de pelo menos um interpolímero substancialmente aleatório tendo um I₂ de 0,1 a cerca de 1.000g/10 min e um M_w/M_n de cerca de 1,5 a cerca de 20, e que compreende:

de cerca de 38 a cerca de 65 moles por cento de unidades poliméricas derivadas de:

(a) pelo menos um monômero aromático de vinila ou vinilideno, ou

(b) pelo menos um monômero alifático ou cicloalifático impedido de vinila ou vinilideno, ou

(c) uma combinação de pelo menos um monômero aromático de vinila ou vinilideno e pelo menos um monômero alifático ou cicloalifático impedido de vinila ou vinilideno, e

(2) de cerca de 35 a cerca de 62 moles por cento de unidades poliméricas derivadas de etileno e/ou pelo menos uma alfa-olefina C₃-C₂₀, e

5 (B) de 0 a cerca de 99% em peso (com base nos pesos combinados de Componentes A e B) de pelo menos um polímero que não o do Componente A; e

(c) de 0 a cerca de 50% em peso (com base nos pesos combinados dos componentes A, B, C e D de pelo menos um secante; e

10 (D) de 0 a cerca de 80% em peso (com base nos pesos combinados dos componentes A, B, C e D) de pelo menos uma carga.

Há uma necessidade de se desenvolver composições poliolefinicas termoplásticas apropriadas, que possam ser 15 formadas em folhas que não requeiram uma camada final de poliuretano para controle de brilho ou riscos, e que tenham boa adesão às espumas de poliuretano. Além disso, é preferido que o revestimento, formado com tais composições, tenham uma contra-camada adesiva, que 20 permita a adesão da folha termoformada a uma camada de espuma de poliuretano intermediária (termofixa), formada a partir de precursores de reagente que possam ser injetados entre a folha e um substrato termoplástico e reagidos, sem escoamento. Há também a necessidade de se 25 desenvolver uma folha de camada superior resistente a intempéries e com baixo brilho e/ou boa resistência à abrasão e risco, formada de uma composição que possa ser co-extrudada com uma composição de olefina termoplástica flexível para formar uma composição de película ou folha 30 contendo pelo menos duas camadas. Tal folha co-extrudada reduziria as etapas onerosas de fabricação e as questões ambientais, embas associadas com as soluções de primer, e proveria uma pele de olefina termoplástica com propriedades melhoradas de superfície. Pelo menos algumas 35 dessas e de outras necessidades foram atendidas pela invenção aqui descrita.

Sumário da invenção

A invenção provê uma peça automotiva compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 75 e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.

Descrição dos desenhos

10 A Figura 1 mostra o resultado da superfície de um teste de descascamento de espuma numa amostra de espuma contendo uma folha extrudada, preparada a partir de uma composição contendo um copolímero aleatório de etileno/buteno-1 e de um poliuretano à base de polibutadieno diol e que é aderida a uma espuma de poliuretano;

15 A Figura 2 mostra os resultados de superfície de um teste de descascamento de espuma de uma amostra de espuma contendo uma folha moldada por compressão, preparada a partir de uma composição contendo um copolímero aleatório de etileno/buteno-1 e um poliuretano à base de polibutadieno diol e que é aderida a uma espuma de poliuretano;

20 As Figuras 3 e 4 mostram micrográficos eletrônicos de transmissão de uma mistura extrudada de uma composição 50/50 de copolímero aleatório de etileno/buteno-1/poliuretano à base de polibutadieno diol;

25 As Figuras 5 e 6 ilustram micrográficos eletrônicos de transmissão de uma mistura extrudada de uma composição 75/25 de copolímero aleatório de etileno/buteno-1/poliuretano à base de polibutadieno diol; e

30 As Figuras 7 e 8 ilustram micrográficos eletrônicos de transmissão de uma mistura extrudada de uma composição 25/75 de copolímero aleatório de etileno/buteno-1/poliuretano à base de polibutadieno diol.

Descrição detalhada da invenção

A invenção provê uma peça automotiva compreendendo pelo

menos um componente formado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol. As composições da invenção são 5 especialmente adequadas para a fabricação de peças automotivas termoformadas, tais como painéis de instrumentos e painéis de porta. As composições da invenção são também adequadas para folhas laminadas para uso em aplicações automotivas.

10 Especificamente, a invenção provê uma composição contendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno-diol, e onde o pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 75, 15 preferivelmente de -6 a 70, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.

20 Numa outra concretização, a peça é uma peça automotiva interna. Em outra concretização, a peça é uma pele de painel de instrumentos. Em outra concretização, a peça é uma pele de painel de porta. Em outra concretização, a peça é uma folha laminada espumada.

A invenção também provê uma peça interna automotiva, 25 compreendendo uma película, dita película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70, e uma 30 densidade igual ou inferior a 0,93 g/cc.

A invenção também provê um painel de instrumentos, 35 compreendendo uma película, dita película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero

de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70, e uma densidade igual ou inferior a 0,93 g/cc.

A invenção também provê um painel de porta, compreendendo uma película, dita película compreendendo pelo menos duas 5 camadas ou substratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de 10 etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70, e uma densidade igual ou inferior a 0,93 g/cc.

A invenção também provê uma peça automotiva interna compreendendo pelo menos um componente formado do seguinte: (a) uma película compreendendo pelo menos duas 15 camadas ou substratos e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de 20 etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70 e uma densidade igual ou inferior a 0,93 g/cc, e (b) uma espuma de poliuretano. Numa outra concretização, a película é aderida a uma superfície da espuma de poliuretano. A invenção também provê um painel de instrumentos 25 compreendendo tal peça. Em outra concretização, a adesão entre a película e a espuma de poliuretano é mais forte do que a adesão entre a espuma e outra película, preparada de uma composição compreendendo os mesmos componentes da película, exceto o poliuretano à base de 30 polidieno diol.

Em especial, a composição contém pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e onde o pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina 35 possui um PRR de -6 a 75, preferivelmente de -6 a 70, e uma densidade igual ou inferior a 0,93 g/cc. Todos os valores e subfaixas individuais de PRR de -6 a 75 estão

incluídos e descritos na presente invenção. Essa composição pode ainda conter pelo menos um polímero à base de propileno, selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e interpolímeros de propileno/ α -olefina.

Em uma concretização, o pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol é formado de um polidieno diol não-hidrogenado. Em outra concretização, o pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol é formado de um polidieno diol hidrogenado. Em outra concretização, o pelo menos um poliuretano à base de polidieno-diol é formado de um polidieno diol parcialmente hidrogenado.

Todos os valores e subfaixas individuais de PRR de -6 a 75 estão aqui incluídos e descritos. Esta composição pode ainda conter pelo menos um polímero à base de propileno, selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e interpolímeros de propileno- α -olefina.

Em uma concretização, pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol é formado de um polidieno diol não-hidrogenado. Em outra concretização, o pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol é formado de um polidieno diol hidrogenado. Em outra concretização, o pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol é formado de um polidieno diol parcialmente hidrogenado.

Em outra concretização, o copolímero aleatório de etileno/ α -olefina está presente como uma fase contínua ou co-contínua com o poliuretano à base de polidieno diol.

Em outra concretização, o copolímero aleatório de etileno/ α -olefina está presente como uma fase discreta com o poliuretano à base de polidieno diol.

Em outra concretização, a invenção provê tais composições, conforme acima discutido, e sendo que o copolímero aleatório de etileno/ α -olefina está presente como uma fase descontínua ou domínios dispersados numa fase contínua ou matriz do poliuretano à base de polidieno diol. Em uma concretização, os domínios de etileno/ α -olefina dispersados têm um comprimento que

varia de 0,2 micron a mais de 18 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento que varia de 0,5 micron a mais de 18 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento que varia de 0,2 micron a 40 microns. Em outra concretização ainda, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento que varia de 0,5 micron a 20 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento de 0,01 micron a 20 microns, preferivelmente de 0,1 micron a 10 microns, e mais preferivelmente de 0,5 micron a 7 microns.

Em outra concretização, a invenção provê tais composições, conforme acima discutido, e sendo que o copolímero aleatório de etileno/α-olefina está presente na forma de uma fase descontínua não-orientada ou de domínios dispersados numa fase contínua ou matriz do poliuretano à base de polidieno diol. Em uma concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina tem um comprimento que varia de 0,2 micron a mais de 10 microns.

Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento variando de 0,2 micron a 20 microns, e preferivelmente de 0,5 micron a 10 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina tem uma largura que varia de 0,01 micron a 20 microns, preferivelmente de 0,05 microns a 10 microns, e mais preferivelmente de 0,1 micron a 7 microns.

Em outra concretização, a invenção provê tais composições, conforme acima discutido, e sendo que o poliuretano à base de polidieno diol está presente como uma fase descontínua orientada ou domínios dispersados numa fase contínua ou matriz de copolímero aleatório de etileno/α-olefina. Em uma concretização, os domínios dispersados de poliuretano têm um comprimento que varia de 0,2 micron a mais de 29 microns. Em outra

concretização, os domínios dispersados de poliuretano têm um comprimento que varia de 0,5 micron a mais de 29 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de poliuretano tem uma largura que varia de 0,001 micron
5 a 5 microns, preferivelmente de 0,01 micron a 2 microns, e mais preferivelmente de 0,05 micron a 1 micron.

Em uma concretização, as composições da invenção são utilizadas como contra-camada adesiva ou camada de união, para a junção de resinas incompatíveis; por exemplo, para
10 unir uma camada de poliolefina, tal como uma folha de TPO termoformada e uma camada de poliuretano.

Em outra concretização, as composições da invenção são preparadas sem a necessidade de um compatibilizante, e por isso não o contém, inclusive, porém não limitado a
15 poliolefina enxertada com anidrido maleico (elastômero ou polipropileno); outros polímeros funcionalizados e seus produtos de reação, conforme descritos na patente americana No. 6.414.081; e copolímeros em bloco contendo blocos de um monoalquíleno areno e dieno conjugado
20 hidrogenado ou não-hidrogenado conforme descrito na patente americana No. 5.623.019. Tais compatibilizantes são tipicamente necessários em composições convencionais de poliolefina/poliuretano. Em outra concretização, as composições da invenção são preparadas sem a necessidade de óleo, e em especial, sem a necessidade (e por isso não
25 o contém) de um óleo diluente não-polar conforme descrito na patente americana No. 6.251.982. Em outra concretização, as composições não contém um dispersante, inclusive, porém não limitado a pequenas moléculas e
30 oligômeros contendo grupos funcionais polares tais como hidroxila, amino, ácido carboxílico e outros, conforme descrito na patente americana No. 5.364.908.

Em outra concretização, a composição da invenção pode ser usada como um aderente para cola ou tinta. Em outra
35 concretização, o poliuretano à base de polidieno diol pode ser hidrogenado para aumentar a estabilidade ultravioleta (UV) da composição, e assim, pode ser usado

como uma camada externa ou final num revestimento de multicamada.

A invenção também provê outras concretizações das composições, conforme aqui descrito, e combinações de 5 duas ou mais concretizações.

Conforme discutido acima, a invenção provê artigos automotivos compreendendo pelo menos um componente da composição da invenção, conforme aqui discutido. Tais artigos incluem, porém não se restringem a peças 10 automotivas internas, tais como painel de instrumentos e painéis de porta; tecidos revestidos utilizados em aplicações automotivas, revestimento de pára-choques, moldagem lateral de carroceria, bem como acabamento interno e externo.

15 Tais artigos podem ser preparados através de uma ou mais das respectivas operações, inclusive, porém não restrito a extrusão, termoformação, moldagem a sopro, moldagem por injeção, processo de formação de espuma e calandragem.

Em outra concretização da invenção, o artigo automotivo 20 contém uma película da invenção e uma espuma de poliuretano, e sendo que a película é aderida a uma superfície da espuma de poliuretano. Tal artigo pode ser um painel de instrumentos. Numa outra concretização, a adesão entre a película da invenção e a espuma de 25 poliuretano é mais forte do que a adesão entre a espuma e outra película, preparado de uma composição compreendendo os mesmos componentes da película da invenção, exceto o poliuretano à base de polidieno diol.

Em outra concretização, é provida uma película contendo 30 pelo menos duas camadas ou estratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formada de uma composição da invenção conforme aqui descrito.

Em outra concretização da invenção, tal película é formada por co-extrusão ou laminação.

35 Tal película pode conter uma ou mais características morfológicas conforme aqui descrito.

Um artigo automotivo contendo pelo menos um componente,

contendo tal película, ou formado a partir de tal película, é também provido. Tais artigos incluem, porém não se restringem a peças automotivas internas, peles de painel, revestimentos em tecido, perfis formados a vácuo, 5 componentes de calçados, folhas laminadas, e outros artigos. Tais artigos podem ser preparados através dos respectivos processos conforme aqui discutidos.

Em outra concretização da invenção, é provida uma película, compreendendo pelo menos três camadas ou 10 estratos, e sendo que pelo menos uma camada ou estrato é formado de uma composição inventiva, conforme aqui descrito. Em outro aspecto da invenção, tal película é formada através de co-extrusão ou laminação. Tal película pode conter uma ou mais das características morfológicas 15 conforme aqui descritas. Um artigo automotivo contendo pelo menos um componente, contendo tal película, ou formado de tal película, é também provido. Tais artigos incluem, porém não se restringem a peças automotivas internas, revestimento de pára-choques, moldagem lateral 20 de carroceria, e outros artigos, bem como acabamento interno e externo. Tais artigos podem ser preparados através dos respectivos processos conforme aqui discutidos.

Em outra concretização da invenção ainda, uma película é 25 provida, contendo pelo menos duas camadas, e sendo que pelo menos uma camada é formada de uma composição da invenção, e sendo que pelo menos a outra camada é formada de uma composição elastomérica termoplástica reologicamente modificada e substancialmente livre de 30 gel, dita composição elastomérica compreendendo um polímero de etileno/α-olefina, ou uma mistura polimérica de etileno/α-olefina e pelo menos um polímero, selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e copolímeros de propileno/etileno, e 35 sendo que a composição elastomérica possui uma combinação de pelo menos três das quatro seguintes características:
- um índice de redução na força de cisalhamento ("shear

thinning") de pelo menos 20;

- uma resistência de fundido que é pelo menos 1,5 vezes maior que a da composição sem modificação reológica;
- uma temperatura de solidificação que é pelo menos 10°C maior do que a da composição sem modificação reológica; e
- um limite de temperatura superior de serviço que é pelo menos 10°C maior do que o da composição sem modificação reológica. Em uma concretização, a reologia é modificada por meio de um ou mais compostos geradores de radical livre, radiação, calor ou uma combinação dos mesmos. Em outra concretização, a composição elastomérica termoplástica possui um teor de gel insolúvel inferior a 10 por cento, preferivelmente inferior a 5 por cento, ainda mais preferivelmente inferior a 2 por cento, e

ainda mais preferivelmente inferior a 0,5 por cento, e o mais preferivelmente inferior a limites detectáveis quando se utiliza xileno como solvente. A invenção provê ainda um artigo automotivo, compreendendo tal película, ou formado de tal película.

Em outra concretização, a invenção provê uma película, contendo pelo menos duas camadas e sendo que pelo menos uma camada é formada de uma composição da invenção, e sendo que pelo menos uma outra camada é formada de uma composição compreendendo um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina que possui uma resistência de fundido maior ou igual a 5 cN.

A invenção provê ainda um artigo automotivo, compreendendo tal película, ou formado de tal película.

Em especial, a invenção provê uma peça automotiva interna compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição inventiva. Numa outra concretização, a peça automotiva é uma peça automotiva interna. Em outra concretização, a peça é uma pele de painel de instrumentos ou uma pele de painel de porta. Em outra concretização, a peça é uma folha laminada espumada.

Em outra concretização, a invenção provê uma peça automotiva interna, compreendendo uma película, dita

película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e onde pelo menos uma camada ou substrato é formada de uma composição da invenção.

5 Em outra concretização, a invenção provê um painel de instrumentos, compreendendo uma película, dita película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e onde pelo menos uma camada ou substrato é formada de uma composição da invenção.

10 Em outra concretização, a invenção provê um painel de porta, compreendendo uma película, dita película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e onde pelo menos uma camada ou substrato é formada de uma composição da invenção.

15 Em outra concretização, a invenção provê uma peça automotiva interna compreendendo pelo menos um componente formado do seguinte: (a) uma película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos e onde pelo menos uma camada ou substrato é formada de uma composição da invenção e (b) uma espuma de poliuretano. Numa outra 20 concretização, a película é aderida a uma superfície da espuma de poliuretano. Em outra concretização ainda, a invenção provê um painel de instrumentos compreendendo a peça compreendendo a película aderida à espuma de poliuretano. Em outra concretização, a adesão entre a 25 película e a espuma de poliuretano é mais forte do que a adesão entre a espuma e outra película, preparada de uma composição compreendendo os mesmos componentes da película, com exceção do poliuretano à base de polidieno diol.

30 A invenção também provê métodos para preparar as composições e artigos aqui descritos. A invenção também provê diversas concretizações e combinações de duas ou mais concretizações, das composições, artigos e métodos, conforme aqui descritos.

35 Composições da Invenção

As composições da presente invenção contém pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos

um poliuretano à base de polidieno diol. Em uma concretização, o interpolímero de etileno/α-olefina está presente numa quantidade maior ou igual a 50 por cento em peso, e o poliuretano à base de polidieno diol numa 5 quantidade inferior ou igual a 50 por cento em peso, e onde ambas as porcentagens baseiam-se no peso combinado do interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e o poliuretano à base de polidieno diol. As quantidades são preferivelmente de 50 a 90 por cento em peso de 10 interpolímero aleatório de etileno/α-olefina, e de 50 a 10 por cento em peso de poliuretano à base de polidieno diol, e mais preferivelmente de 50 a 85 por cento em peso de interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e de 50 a 15 por cento em peso de poliuretano à base de polidieno 15 diol. Em outra concretização, a composição compreende de 55 a 80 por cento em peso do interpolímero aleatório de etileno/α-olefina, e de 45 a 20 por cento em peso do poliuretano à base de polidieno diol. As quantidades são selecionadas até um total de 100 por cento em peso. Todos 20 os valores e subfaixas individuais de 50 a 90 por cento em peso de interpolímero aleatório de etileno/α-olefina estão aqui incluídos e descritos. Todos os valores e subfaixas individuais de 50 a 10 por cento em peso de poliuretano à base de polidieno diol estão aqui incluídos 25 e descritos.

Composições preferidas da presente invenção compreendem 50 por cento em peso ou mais, e preferivelmente 60 por cento em peso ou mais de etileno/α-olefina, e 50 por cento em peso ou menos e preferivelmente 40 por cento em 30 peso ou menos do poliuretano à base de polidieno diol. Em uma concretização, a composição compreende de 50 por cento em peso a 80 por cento em peso e preferivelmente de 55 por cento em peso a 77 por cento em peso do etileno/α-olefina; e 20 por cento em peso a 50 por cento em peso e 35 preferivelmente de 23 a 45 por cento em peso do poliuretano à base de polidieno diol; e onde ambas porcentagens baseiam-se no peso combinado do

interpolímero aleatório de etileno/ α -olefina e do poliuretano à base de polidieno diol.

Em outra concretização, as composições da invenção compreendem mais de 85 por cento em peso, preferivelmente 5 mais de 90 por cento em peso, e mais preferivelmente mais de 95 por cento em peso, com base no peso total da composição, do peso combinado do interpolímero aleatório de etileno/ α -olefina e do poliuretano à base de polidieno diol.

10 Em uma concretização, as composições da invenção possuem um índice de fusão (I_2) de 0,01 g/10 min a 100 g/10 min, preferivelmente de 0,1g/10 min a 50 g/10 min e mais preferivelmente de 1g/10 min a 40g/10 min, e ainda mais preferivelmente de 5g/10 min a 40 g/10 min, conforme determinado utilizando ASTM D-1238 (190°C, carga 2,16 kg). Todos os valores e subfaixas individuais de 0,01g/10 min a 100g/10 min estão aqui incluídos e descritos. Em outra concretização, a composição possui um índice de fusão I_2 , maior ou igual a 0,01 g/10 min, preferivelmente 15 maior ou igual a 1g/10 min e mais preferivelmente maior ou igual a 5g/10 min. Em outra concretização, a composição possui um índice de fusão, I_2 , menor ou igual a 100g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 50g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 20g/10 min.

20 Maior ou igual a 1g/10 min e mais preferivelmente maior ou igual a 5g/10 min. Em outra concretização, a composição possui um índice de fusão, I_2 , menor ou igual a 100g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 50g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 20g/10 min.

25 Em outra concretização, as composições possuem uma cristalinidade percentual menor ou igual a 50%, preferivelmente menor ou igual a 30% e mais preferivelmente menor ou igual a 20%, conforme medido por DSC. Preferivelmente, esses polímeros possuem uma 30 cristalinidade percentual de 2% a 50%, incluindo todos os valores e subfaixas individuais de 2% a 50%. Tais valores e subfaixas individuais estão aqui incluídos e descritos. Em outra concretização, as composições possuem uma densidade maior ou igual a 0,855 g/cm³, preferivelmente 35 maior ou igual a 0,86 g/cm³, e maior ou igual a 0,87 g/cm³; uma densidade menor ou igual a 0,97 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,96 g/cm³, e mais

preferivelmente menor ou igual a 0,95 g/cm³. Em uma concretização, a densidade é de 0,855 g/cm³ a 0,97 g/cm³, e preferivelmente de 0,86 g/cm³ a 0,95 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,865 g/cm³ a 0,93 g/cm³. Todos os 5 valores e subfaixas individuais de 0,855 g/cm³ a 0,97 g/cm³ estão aqui incluídos e descritos.

Em outra concretização, as composições, na forma fabricada, possuem uma resistência à tração de 5 a 40 MPa, preferivelmente de 8 a 30 MPa, e ainda mais 10 preferivelmente de 9 a 20 MPa. Todos os valores e subfaixas individuais de 5 a 40 MPa estão aqui incluídos e descritos.

Em outra concretização, as composições, na forma fabricada, possuem um alongamento na direção da máquina 15 ou na direção transversal da máquina, de 50 a 600 por cento ou de 50 a 500 por cento, e mais preferivelmente de 50 a 300 por cento e ainda mais preferivelmente de 50 a 200 por cento. Todos os valores e subfaixas individuais de 50 a 500 por cento estão aqui incluídos e descritos.

20 Em outra concretização, as composições possuem uma resistência de fundido de 0,5 a 50 cN, e mais preferivelmente de 0,5 a 20 cN, e ainda mais preferivelmente de 0,5 a 10 cN. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,5 a 50 cN estão aqui incluídos 25 e descritos.

Em outra concretização, as composições possuem uma tensão superficial de 10 a 100 dinas/cm e mais preferivelmente de 20 a 70 dinas/cm e ainda mais preferivelmente de 30 a 50 dinas/cm (à temperatura ambiente ou 23°C). Todos os 30 valores e subfaixas individuais de 10 a 100 dinas/cm estão aqui incluídos e descritos.

35 Em outra concretização, as composições possuem uma tensão superficial maior ou igual a 30 dinas/cm, mais preferivelmente maior ou igual a 35 dinas/cm e ainda mais preferivelmente maior ou igual a 40 dinas/cm (à temperatura ambiente ou 23°C). Em outra concretização, a composição possui uma tensão superficial igual ou maior

que 30 dinas/cm (à temperatura ambiente) ou 23°C).

Em uma concretização, a invenção provê tais composições, conforme discutido acima e sendo que o copolímero aleatório de etileno/α-olefina está presente como fase 5 contínua ou co-contínua com o poliuretano à base de polidieno diol.

Em outra concretização, a invenção provê tais composições, conforme discutido acima, e sendo que o copolímero aleatório de etileno/α-olefina está presente 10 como uma fase discreta no poliuretano à base de polidieno diol.

Em outra concretização, as composições estão presentes numa forma morfológica, em que o copolímero aleatório de etileno/α-olefina está presente como uma fase descontínua 15 ou domínios dispersados numa fase contínua ou matriz do poliuretano à base de polidieno diol. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento que varia de 0,2 micron a mais de 18 microns. Em outra concretização, os domínios 20 dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento que varia de 0,5 microns a mais de 18 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm uma extensão que varia de 0,2 micron a 40 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados 25 de etileno/α-olefina têm uma extensão que varia de 0,5 micron a 20 microns. Em outra concretização ainda, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm uma largura que varia de 0,01 micron a 20 microns, preferivelmente de 0,1 micron a 10 microns, e mais preferivelmente de 0,5 30 micron a 7 microns. Em relação à largura dos domínios dispersados, todos os valores e subfaixas individuais de 0,01 micron a 20 microns estão aqui incluídos e descritos.

Em outra concretização, as composições estão presentes 35 numa forma morfológica, em que o copolímero de etileno/α-olefina está presente numa fase descontínua não-orientada ou domínios dispersados numa fase contínua ou matriz do

poliuretano à base de polidieno diol. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm uma extensão que varia de 0,2 micron a mais de 10 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm um comprimento que varia de 0,2 micron a 20 microns e preferivelmente de 0,5 micron a 10 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de etileno/α-olefina têm uma largura que varia de 0,01 micron a 20 microns, preferivelmente de 0,05 micron a 10 microns, e mais preferivelmente de 0,1 micron a 7 microns. Em relação à largura dos domínios dispersados, todos os valores e subfaixas individuais de 0,01 micron a 20 microns estão aqui incluídos e descritos.

Em outra concretização, as composições estão presentes numa forma morfológica, em que o poliuretano à base de polidieno diol está presente numa fase descontínua orientada ou domínios dispersados numa fase contínua ou matriz do copolímero aleatório de etileno/α-olefina. Em uma concretização, os domínios dispersados de poliuretano têm um comprimento que varia de 0,2 micron a mais de 29 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de poliuretano têm um comprimento que varia de 0,5 micron a mais de 29 microns. Em outra concretização, os domínios dispersados de poliuretano têm uma largura que varia de 0,005 micron a 5 microns, preferivelmente de 0,01 micron a 2 microns, e mais preferivelmente de 0,05 micron a 1 micron. Em relação à largura dos domínios dispersados, todos os valores e subfaixas individuais de 0,005 micron a 5 microns estão aqui incluídos e descritos.

As composições da invenção podem ser preparadas combinando-se um ou mais interpolímeros de etileno/α-olefina com um ou mais poliuretanos à base de polidieno diol. Tipicamente, as composições da invenção são preparadas através de mistura pós-reactor dos componentes poliméricos (o interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e o poliuretano à base de polidieno diol). Uma

mistura pós-reactor ilustrativa consiste numa extrusão, na qual dois ou mais polímeros sólidos são alimentados numa extrusora, e fisicamente misturados numa composição substancialmente homogênea. As composições da invenção 5 podem ser reticuladas e/ou espumadas. Numa concretização preferida, as composições da invenção são preparadas misturando-se o interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e o poliuretano à base de polidieno diol num processo de fusão. Em outra concretização, o processo de 10 fusão é um processo de extrusão de fundido.

Além do interpolímero de etileno/α-olefina e do poliuretano à base de polidieno diol, as composições da invenção podem ainda conter pelo menos um aditivo, incluindo, porém não limitado a antioxidantes, 15 modificadores de tensão superficial, agentes de sopro, agentes espumantes, agentes antiestáticos, agentes de liberação, agentes reticuladores e agentes anti-blocagem. Um exemplo de antioxidante fenólico impedido é o antioxidante Irganox®1076 da Ciba-Geigy Corp. A 20 composição pode também conter pelo menos um elastômero contendo um agente de ramificação.

Em outra concretização, as composições contêm ainda um componente de polímero de polipropileno, tal como um homopolímero de propileno, um copolímero de propileno com 25 etileno ou pelo menos uma α-olefina, ou uma mistura de um homopolímero e de um copolímero, um homopolímero nucleado, um copolímero nucleado, ou uma mistura nucleada de um homopolímero ou de um copolímero. A α-olefina no copolímero de propileno pode ser 1-buteno, 1-penteno, 1- 30 hexeno, 1-hepteno, 1-octeno ou 4-metil-1-penteno. Etileno é o comonômero preferido. O copolímero pode ser um copolímero aleatório ou um copolímero em bloco ou uma mistura de um copolímero aleatório e de um copolímero em bloco. Os polímeros podem também ser ramificados. Como 35 tal, esse componente é preferivelmente selecionado do grupo consistindo de homopolímeros de polipropileno e copolímeros de propileno/etileno ou suas misturas. Esse

componente pode ter uma taxa de fluxo de fundido (MFR) (230°C e 2,16 kg peso) de 0,1g/10 min a 150g/10 min, preferivelmente de 0,3 g/10 min a 60g/10 min, mais preferivelmente de 0,8 g/10 min a 40 g/10 min, e o mais preferivelmente de 0,8 g/10 min a 25g/10 min. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,1 a 150 g/10 min estão aqui incluídos e descritos. Esse componente pode também ter uma densidade de 0,84 g/cc a 0,92 g/cc, mais preferivelmente de 0,85 g/cc a 0,91 g/cc e o mais preferivelmente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,84 g/cc a 0,92 g/cc estão aqui incluídos e descritos. Esse componente pode ter um ponto de fusão maior que 125°C.

Conforme aqui utilizado, o termo "nucleado" refere-se a um polímero que foi modificado por adição de um agente nucleante tal como Millad®, um dibenzil sorbitol da Milliken. Outros agentes nucleantes convencionais também podem ser usados.

Os polímeros de polipropileno a seguir descritos podem ser usados nas composições da invenção. PROFAX SR-256M, uma resina clarificada de copolímero de polipropileno com uma densidade de 0,90 g/cc e um MFR de 2g/10 min, da Basell (Elkton, MD). PROFAX 8623, uma resina de copolímero de polipropileno resistente a impacto com uma densidade de 0,90g/cc e um MFR de 1,5g/10 min, também da Basell (Elkton, MD). Plastômeros e elastômeros VERSIFY da The Dow Chemical Company, e disponíveis como copolímeros de propileno/etileno com densidades variando de 0,86g/cc a 0,89 g/cc e MFRs variando de 2g/10 min a 25g/10 min.

Numa concretização preferida, a composição da invenção é coextrudada com outra poliolefina a e de uma película compreendendo pelo menos duas camadas ou estratos. Em outra concretização, a composição da invenção é coextrudada com uma ou mais poliolefinas a e de uma película compreendendo pelo menos três camadas ou estratos. Poliolefinas adequadas para coextrusão incluem interpolímeros de etileno/α-olefina com alta resistência

de fundido (≥ 5 cN), e composições elastoméricas termoplásticas substancialmente livres de gel e reologicamente modificadas, conforme descrito na patente americana No. 6.506.842, cujo conteúdo foi aqui incorporado por referência.

Artigos compreendendo componentes formados de tais películas estão também incluídos no escopo da invenção.

Está também no escopo da presente invenção combinar a composição compreendendo o interpolímero aleatório de etileno/ α -olefina e o poliuretano à base de polidieno diol, com um ou mais outros tipos de poliuretanos termoplásticos, tais como uretanos à base de poliéter/poliol e/ou uretanos à base de poliéster/poliol.

Em tais composições, cada poliuretano pode ou não conter um ou mais grupos insaturados. Da mesma forma, tais composições podem também conter uma ou mais poliolefinas adicionais e/ou um ou mais elastômeros poliolefínicos.

Poliéter polióis adequados incluem, porém não se restringem aos obtidos através da alcoxilação de moléculas de partida adequadas com um óxido de alquíleno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno ou suas misturas.

Poliéster/polióis apropriados incluem, porém não se restringem a poli(alquíleno alcanodioato)glicóis, preparados através de um processo de esterificação convencional utilizando um excesso polar de um glicol alifático, em relação a um ácido alcanodióico. Isocianatos apropriados e, se necessário, extensores de cadeia e interruptores de cadeia, são aqui descritos.

As composições da invenção podem conter uma combinação de duas ou mais concretizações conforme aqui descrito.

Componente de Interpolímero Aleatório de Etileno/ α -Olefina

As composições da invenção compreendem pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/ α -olefina (EAO). O termo "interpolímero" conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero tendo nele polimerizados pelo menos dois

monômeros. Esse termo inclui, por exemplo, copolímeros, terpolímeros, e tetrapolímeros. Um interpolímero de etileno/α-olefina é um polímero preparado polimerizando-se etileno com pelo menos um comonômero, tipicamente uma alfa-olefina (α-olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20) ou um dieno, tal como 1,4-butadieno ou 1,4-hexadieno. Todos os valores e subfaixas individuais de 3 a 20 átomos de carbono estão aqui incluídos e descritos.

α-Olefinas ilustrativas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e estireno. A α-olefina é desejavelmente uma α-olefina C3-C10. Preferivelmente, a α-olefina é propileno, 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno.

Interpolímeros ilustrativos incluem copolímeros de etileno/propileno (EP), copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno (EH), copolímeros de etileno/octeno (EO), interpolímeros modificados de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM), tais como interpolímeros modificados de etileno/propileno/dieno (EPDM) e terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Copolímeros preferidos incluem polímeros de EP, EB, EH e EO. Em outra concretização, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem incorporação de comonômero(s) no polímero final maior que 5 por cento em peso, preferivelmente maior que 10 por cento em peso, com base no peso total de monômeros polimerizáveis. A quantidade de incorporação de comonômero(s) pode ser maior que 15 por cento em peso, e pode ainda ser maior que 20 ou 25 por cento em peso, com base no peso total de monômeros polimerizáveis.

Os interpolímeros de EAO da presente invenção são interpolímeros ramificados de cadeia longa, em comparação com os interpolímeros de EAO lineares (ramificações de cadeia curta ou sem ramificações) atualmente disponíveis no mercado. Em geral, "ramificação de cadeia longa" ou "LCB" significa uma extensão de cadeia que excede a extensão de uma cadeia curta resultante da incorporação de uma alfa-olefina na cadeia principal de um polímero de

EAO. Em outra concretização, os interpolímeros de EAO são preparados de pelo menos um catalisador que pode formar ramificações de cadeia longa na cadeia polimérica principal.

- 5 A capacidade de incorporar ramificação de cadeia longa (LCB) nas cadeias poliméricas principais foi discutida em diversas patentes. Por exemplo, na patente americana No. 3.821.143, um 1,4-hexadieno é utilizado como monômero de ramificação para preparar polímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) com LCB. Tais agentes de ramificação são às vezes designados "agentes de ramificação H". As patentes americanas Nos. 6.300.451 e 6.372.847 também usam diversos agentes de ramificação do tipo H para preparar polímeros tendo LCB. Descobriu-se 10 que os catalisadores de geometria forçada (CGC) têm a capacidade de incorporar ramificações de cadeia longa, tais como, por exemplo, macromonômeros com terminação vinila, na cadeia polimérica principal para formar polímeros com LCB (vide patente americana 15 5.278.272(adiante designada 'patente 272')e patente americana 5.272.236). Tal ramificação é designada "ramificação tipo T". Todas essas patentes são aqui incorporadas, em sua totalidade, por referência.
- A patente '272 ensina que tais CGCs são exclusivos em sua 20 capacidade de incorporar ramificações de cadeia longa numa cadeia polimérica principal. A quantidade de LCB que pode ser incorporada por esses CGCs é de "0,01 LCB/1000 átomos de carbono" a "3 LCB/1000 átomos de carbono". O número de átomos de carbono inclui os carbonos da cadeia 25 principal e os carbonos ramificados. Existem diversos outros métodos que podem ser usados para definir o grau de LCB numa molécula. Um desses métodos é ensinado na patente americana 6.372.847. Esse método utiliza os dados de relaxamento de tensão Mooney para calcular a relação 30 MLRA/ML. MLRA é a Área de Relaxamento Mooney e ML é a viscosidade Mooney do polímero. Outro método é o PRR, que 35 utiliza viscosidades de interpolímero para calcular os

níveis de LCB num polímero.

A viscosidade do interpolímero é convenientemente medida em poises (dina-segundo/centímetro quadrado (d-seg/cm²)) a taxas de cisalhamento numa faixa de 0,1-100 radianos por segundo (rad/seg) e a 190°C sob uma atmosfera de nitrogênio, utilizando um espectrômetro mecânico dinâmico (tal como um RMS-800 ou ARES da Rheometrics), sob uma varredura dinâmica feita de 0,1 a 100 rad/seg. As viscosidades a 0,1 rad/seg e 100 rad/seg podem ser representadas, respectivamente, como V_{0,1} e V₁₀₀ com uma relação das duas sendo designadas como RR e expressadas como V_{0,1}/V₁₀₀.

O valor PRR é calculado através da fórmula:

PRR = RR + [3,82 - Viscosidade Mooney do interpolímero (ML₁₊₄ a 125°C) x 0,3]. A determinação de PRR é descrita na patente americana 6.680.361, aqui totalmente incorporada por referência.

Em uma concretização, o interpolímero EAO possui um PRR de 1 a 70, preferivelmente de 8 a 70, mais preferivelmente de 12 a 60, ainda mais preferivelmente de 15 a 55, e o mais preferivelmente de 18 a 50. As atuais resinas EAO disponíveis no mercado, tendo níveis normais de LCB, possuem tipicamente valores de PRR inferiores a 3. Em outra concretização, o interpolímero de EAO possui um PRR inferior a 3, e preferivelmente inferior a 2. Em outra concretização, o interpolímero de EAO possui um PRR de -1 a 3, preferivelmente de 0,5 a 3, e mais preferivelmente de 1 a 3. Todos os valores e subfaixas individuais de PRR de -1 a 70 estão aqui incluídos e descritos. Um valor PRR de 70 é equivalente a um valor MLRA/MV de 7,6.

A ramificação do tipo T é tipicamente obtida através da copolimerização de etileno ou de outras alfa-olefinas, com macromonômeros insaturados na extremidade da cadeia, na presença de um catalisador de metalloceno, sob as condições apropriadas de reator, tais como as descritas em WO 00/26268 (e US 6.680.361) aqui incorporada por

referência em sua totalidade. Se forem desejados níveis extremamente altos de LCB, a ramificação do tipo H é o método preferido, já que a ramificação do tipo T possui um limite superior prático em relação ao grau de LCB.

5 Conforme discutido em WO 00/26268, à medida que o nível de ramificação do tipo T aumenta, a eficiência ou rendimento do processo de fabricação diminui significativamente, até atingir um ponto em que a produção torna-se economicamente inviável. Os polímeros

10 com LCB do tipo T podem ser produzidos através de catalisadores de metalloceno, sem géis mensuráveis, mas com níveis muito altos de LCB do tipo T. Devido ao fato de o macromônômero incorporado à cadeia polimérica crescente possuir um local de insaturação reativo, o

15 polímero resultante contém apenas cadeias laterais de extensões variadas, e em diferentes intervalos ao longo da cadeia polimérica principal.

A ramificação do tipo H é tipicamente obtida através de copolimerização de etileno, ou outras alfa-olefinas, com

20 um dieno tendo duas ligações duplas, reativas com um tipo de catalisador não de metalloceno no processo de polimerização. Conforme o nome indica, o dieno liga uma molécula de polímero a outra molécula de polímero através da ponte de dieno, a molécula de polímero resultante

25 lembrando um "H", o que poderia ser descrito mais como uma reticulação do que como uma ramificação de cadeia longa. A ramificação do tipo H é tipicamente utilizada quando se deseja níveis de ramificação extremamente altos. Se for utilizado dieno demais, a molécula de

30 polímero pode formar ramificação ou reticulação em demasia, fazendo com que a molécula de polímero se torne insolúvel no solvente de reação (num processo em solução) e, assim, levando a molécula de polímero a se dispersar da solução, resultando na formação de partículas de gel

35 no polímero.

Adicionalmente, o uso de agentes de ramificação do tipo H podem desativar os catalisadores de metalloceno e

reduzirem a eficiência do catalisador. Assim, quando os agentes de ramificação do tipo H são usados, os catalisadores utilizados, tipicamente não são catalisadores de metalloceno. Os catalisadores utilizados para preparar os polímeros ramificados do tipo H na patente americana No. 6.372.847 são catalisadores do tipo vanádio.

Os polímeros de LCB do tipo T são descritos na patente americana No. 5.272.236, onde o grau de LCB é de 0,01 LCB/1000 átomos de carbono a 3 LCB/1000 átomos de carbono e nos quais o catalisador é um catalisador de geometria forçada (catalisador de metalloceno). De acordo com P.Doerpinghaus e D.Baird, em The Journal of Rheology, 47(3), pág. 717-736 Maio/Junho 2003, "Separating the Effects of Sparse Long-Chain Branching on Rheology from Those Due to Molecular Weight in Polyethylenes", os processos de radical livre, tais como os utilizados para preparar polietileno de baixa densidade (LDPE), produzem polímeros com níveis extremamente altos de LCB. Por exemplo, a resina NA952 na Tabela I de Doerpinghaus e Baird é um LDPE preparado através de um processo de radical livre e, de acordo com a Tabela II, contém 3,9 LCB/1000 átomos de carbono. Etileno alfa-olefinas (copolímeros de etileno-octeno) da The Dow Chemical Company (Midland, Michigan, USA) considerados como tendo níveis médios de LCB, incluem resinas Affinity PL1880 e Affinity PL 1840 das Tabelas I e II, respectivamente, e contém 0,018 e 0,057 LCB/1000 átomos de carbono.

Em uma concretização da invenção, o componente de EAO possui níveis de LCB do tipo T excedendo muito os dos atuais EAOs disponíveis no mercado, mas possui níveis de LCB abaixo dos que poderiam ser obtidos utilizando agentes de ramificação do tipo H e de radical livre. A Tabela 1 relaciona os níveis de LCB de diversos tipos de interpolímeros de etileno/α-olefina úteis na invenção.

Preferivelmente, os interpolímeros de EAO da invenção possuem uma distribuição de peso molecular (MWD) de 1,5 a

4,5, mais preferivelmente de 1,8 a 3,8 e o mais preferivelmente de 2,0 a 3,4. Todos os valores e subfaixas individuais de 1,5 a 5, estão aqui incluídos e descritos. Os interpolímeros de EAO possuem uma densidade 5 inferior ou igual a 0,93 g/cc, preferivelmente inferior ou igual a 0,92 g/cc, e mais preferivelmente inferior ou igual a 0,91 g/cc. Em outra concretização, os interpolímeros de EAO possuem uma densidade maior ou igual a 0,86 g/cc, preferivelmente maior ou igual a 0,87 10 g/cc, e mais preferivelmente maior ou igual a 0,88 g/cc. Em outra concretização, os interpolímeros de EAO possuem uma densidade de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc e todos os valores e subfaixas individuais de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc estão aqui incluídas e descritas.

15 Em uma concretização, os interpolímeros de EAO possuem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 0,1 g/10 min, preferivelmente maior ou igual a 0,5g/10 min e mais preferivelmente maior ou igual a 1,0 g/10 min. Em outra concretização, os interpolímeros de EAO possuem um índice 20 de fusão, I_2 , inferior ou igual a 30g/10 min, preferivelmente inferior ou igual a 25g/10 min, e mais preferivelmente inferior ou igual a 20g/10 min. Em outra concretização, os interpolímeros de EAO possuem um índice de fusão, I_2 , de 0,1 g/10 min a 30 g/10 min, 25 preferivelmente de 0,1g/10 min a 20g/10 min, e mais preferivelmente de 0,1g/10 min a 15g/10 min. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,1 g/10 min a 30 g/10 min estão aqui incluídas e descritas.

Os interpolímeros de EAO adequados para a invenção podem 30 ser preparados através do processo descrito em WO 00/26268. EAO-1, EAO-2-1, EAO-8 e EAO-9 foram preparados através do procedimento descrito em WO 00/26268, utilizando um sistema catalisador misto descrito na patente americana 6.369.176. EAO-7-1 foi preparado em 35 reatores duais através do procedimento descrito em WO 00/26268. EAO-E-A foi preparado conforme descrito nas patentes americanas 5.272.236 e 5.278.272. As patentes

americanas Nos. 5.272.236; 5.278.272 e 6.369.176 são aqui incorporadas, por referência, em sua totalidade.

TABELA 1 : Interpolímeros Aleatórios de Etileno/ α -Olefina

EAO	Visc. Mooney	MLRA/M V	PRR	Comonômero(s)	% Peso Etileno	Densid. g/cc
Ramif. tipo "T" (níveis baixos)						
EAO-A	26,2	0,3	-2,9	buteno		
EAO-B	48,6	1,2	-5,5	buteno		
Ramif. tipo "T" níveis de baixos comerciais						
EAO-C	21,5	0,8	0,6	octeno		
EAO-D	34,4	1,2	-0,8	octeno		
EAO-E	34,1	1,2	-0,5	octeno		
EAO-E-A	32		0	octeno	58	0,86
EAO-F	18,3	0,6	-0,5	buteno		
Ramif. tipo "T" (altos níveis)						
EAO-1	40,1	3,8	29	buteno	87	0,90
EAO-2	27	2,8	22	buteno		
EAO-2-1	26		19	buteno	87	0,90
EAO-3	36,8	2,4	15	buteno		
EAO-4	17,8	2,3	12	buteno		
EAO-5	15,7	2,0	10	buteno		
EAO-6	37,1	7,6	70	propileno		
EAO-7	17,4	3,4	26	69,5% peso tiliteno/30% peso propileno/ 0,5% ENB	69,5	
EAO-7-1	20		21	propileno/dieno	69,5	0,87
EAO-8	26		45	propileno	70	0,87
EAO-9	30		17	octeno	70	0,88
Ramif. H						
EAO-G	24,5	10,9		76,8% peso etileno/22,3% peso propileno/0,9% ENB		
EAO-H	27	7,1	72	72% peso etileno/22% peso propileno/6% hexadieno		
EAO-I	50,4	7,1		71% peso etileno/23% peso propileno/6% hexadieno		
EAO-J	62,6	8,1	55	71% peso etileno/23% peso propileno/ 6% hexadieno		

Viscosidade Mooney: ML_{1+4} a $125^{\circ}C$

Exemplos de EAOs comerciais apropriados incluem os produtos Engage®, ENR, ENX, Nordel® e Nordel® IP da The Dow Chemical Company e Vistalon, da ExxonMobil Chemical Company.

Em outra concretização da invenção, os interpolímeros de EAO possuem uma viscosidade em cisalhamento de 0,1 rad/seg (também denominada como viscosidade em baixo cisalhamento) maior que 100.000 poises, preferivelmente maior que 200.000 poises, mais preferivelmente maior que 300.000 poises, e o mais preferivelmente maior que 400.000 poises. Essa viscosidade é obtida medindo-se a viscosidade de polímero a uma taxa de cisalhamento de 0,1 radiano por segundo (rad/seg) a $190^{\circ}C$, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando um espectrômetro mecânico dinâmico, tal como um RMS-800 ou ARES da Rheometrics.

A viscosidade em baixo cisalhamento é afetada pelo peso molecular de um polímero (MW) e pelo grau de LCB. O peso molecular é indiretamente medido por uma resistência de fundido do polímero. Como regra geral, quanto maior o peso molecular de um polímero, melhor a resistência de fundido. Porém, quando o peso molecular fica demasiadamente alto, o processamento dos polímeros torna-se impossível. A incorporação de LCB numa cadeia polimérica principal melhora a processabilidade de polímero com alto MW. Assim, a viscosidade em baixo cisalhamento (0,1 rad/seg) é de certa forma uma medição do balanço de MW e LCB num polímero.

Em outra concretização da invenção, os interpolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina possuem uma resistência de fundido de 5 cN ou maior, preferivelmente 6 cN ou maior, e mais preferivelmente de 7cN ou maior. A resistência de fundido (MS), conforme aqui utilizada, é uma força de tração máxima, em centiNewtons (cN), medida num filamento fundido de um fundido polimérico extrudado de uma matriz de reômetro capilar a uma taxa de cisalhamento constante de 33 segundos recíprocos (seg^{-1}),

enquanto o filamento está sendo estirado por um par de cilindros de compressão que aceleram o filamento a uma velocidade de 0,24 centímetros por segundo (cm/seg), de uma velocidade inicial de 1 cm/seg. O filamento fundido é preferivelmente gerado aquecendo-se 10 gramas (g) de um polímero que é carregado num cilindro de um reômetro capilar Instron, equilibrando o polímero a 190°C por cinco minutos (min) e então extrudando-se o polímero a uma velocidade de pistão 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 de tração é preferivelmente medida com um Goettfert Rheotens posicionado de forma tal que os cilindros de compressão fiquem 10 cm diretamente abaixo de um ponto no qual o filamento sai da matriz capilar.

Em uma concretização, os polímeros (ou interpolímeros) de etileno/α-olefina são substancialmente lineares, homogeneamente ramificados, onde o comonômero de α-olefina é aleatoriamente distribuído dentro de uma dada molécula de polímero, e substancialmente todas as moléculas de polímero possuem a mesma relação etileno-para-comonômero. Os interpolímeros de etileno substancialmente lineares utilizados na presente invenção são descritos nas patentes americanas Nos. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 e 6.723.810; cujos conteúdos foram aqui incorporados por referência em sua totalidade. Os interpolímeros de etileno substancialmente lineares são polímeros de etileno homogeneamente ramificados tendo ramificação de cadeia longa. As ramificações de cadeia longa possuem a mesma distribuição de comonômero da cadeia polimérica principal e podem ter aproximadamente a mesma extensão da cadeia polimérica principal.

"Substancialmente linear", tipicamente, faz referência a um polímero que é substituído, em média, com 0,01 ramificações de cadeia longa por 1000 carbonos totais (inclusive tanto os carbonos da cadeia principal como os

da ramificação) a 3 ramificações de cadeia longa por 1000 carbonos totais, conforme acima discutido para a patente '272. Alguns polímeros podem ser substituídos com 0,01 ramificações de cadeia longa por 1000 carbonos totais a 1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais.

Exemplos comerciais de polímeros substancialmente lineares incluem os polímeros ENGAGETM (da DuPont Dow Elastomers L.L.C.) e os polímeros AFFINITYTM (da The Dow Chemical Company).

Os interpolímeros de etileno substancialmente lineares formam uma classe exclusiva de polímeros de etileno homogeneamente ramificados. Diferem substancialmente da classe bastante conhecida de interpolímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados descritos por Elston na patente americana No. 3.645.992 e, além disso, não pertencem à mesma classe dos polímeros lineares convencionais de etileno polimerizado com catalisador Ziegler-Natta (por exemplo, o polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE), o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) ou o polietileno de alta densidade (HDPE) preparados, por exemplo, utilizando a técnica descrita por Anderson et al. na patente americana No. 4.076.698); também não pertencem à mesma classe dos polietilenos de alta pressão, iniciados com radical livre e altamente ramificados, tais como, por exemplo, os copolímeros de etileno de baixa densidade (LDPE), os copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) e os copolímeros de etileno acetato de vinila (EVA).

Os interpolímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados e substancialmente lineares úteis na invenção possuem excelente processabilidade, mesmo tendo uma distribuição de peso molecular relativamente estreita. De forma surpreendente, a relação de fluxo de fundido (I10/I2), de acordo com ASTM D 1238 dos interpolímeros de etileno substancialmente lineares pode ser amplamente diversificada e essencialmente independentemente da distribuição de peso molecular (Mw/Mn ou MWD). Esse

comportamento surpreendente é completamente contrário ao comportamento dos interpolímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados convencionais, tais como os descritos, por exemplo, por Elston na patente americana No. 3.645.992, e os interpolímeros lineares heterogeneamente ramificados convencionais de polietileno polimerizado com Ziegler-Natta, tais como os descritos, por exemplo, por Anderson et al., na patente americana No. 4.076.698. Ao contrário dos interpolímeros de etileno substancialmente lineares, os interpolímeros de etileno lineares (sejam homogênea ou heterogeneamente ramificados) possuem propriedades reológicas, de forma tal que quando a distribuição de peso molecular aumenta, aumenta também o valor I₁₀/I₂.

15 O componente aleatório de etileno/α-olefina das composições da invenção podem conter uma combinação de duas ou mais concretizações conforme aqui descrito.

Componente de Poliuretano

Os poliuretanos da presente invenção são, cada qual, independentemente preparados a partir de um polidieno funcional, que é caracterizado por ter uma cadeia principal hidrocarbonada e pelo menos um (preferivelmente cerca de 2) grupo(s) com reatividade de isocianato ligado nas extremidades da molécula ou ligados de forma pendente na molécula. Essa funcionalidade pode ser qualquer um dos grupos que reagem com os isocianatos para formar ligações covalentes. Essa funcionalidade preferivelmente contém "átomos de hidrogênio ativo" com exemplos típicos sendo hidroxila, amino primário, amino secundário, sulfidrila, e suas misturas. O termo "átomos de hidrogênio ativo" refere-se a átomos de hidrogênio que, devido à sua localização numa molécula, exibem atividade de acordo com o teste de Zerewitinoff, descrito por Kohler em J.Am.Chemical Soc., 49, 31-81 (1927), aqui incorporado por referência. O teor do segmento insaturado no poliuretano é de 1 a 95 por cento em peso, e preferivelmente de 10 a 50 por cento em peso. Numa

concretização preferida, o componente de poliuretano é preparado a partir de um polidieno diol. Em outra concretização da invenção, o componente de poliuretano é preparado de um polidieno funcionalizado, que contém 5 grupos com reatividade de isocianato diferentes de hidroxila. O poliuretano é também misturado com um etileno/α-olefina aleatório conforme aqui descrito.

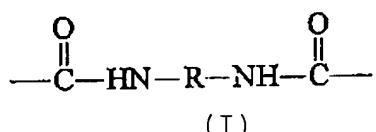
Um método para preparar tais polidienos funcionais consiste num processo de duas etapas no qual um dieno 10 conjugado é crescido através de polimerização aniónica de ambas as extremidades de um iniciador difuncional. O peso molecular do polidieno é controlado pela razão molar do dieno conjugado para o iniciador. Na segunda etapa, as extremidades são então capeadas com óxido de alquíleno 15 (tal como óxido de etileno ou propileno) para produzir um diol insaturado. Esse processo específico é descrito em Kamienski (US 4.039.593, aqui incorporado por referência). Em tais processos, é possível adicionar óxido de alquíleno excedente e formar cadeias curtas de 20 poli(óxido de alquíleno) nas extremidades do polidieno. Tais materiais estão incluídos no escopo da presente invenção.

Os dienos conjugados utilizados na preparação do polidieno funcional tipicamente contém de 4 a 24 25 carbonos, e preferivelmente de 4 a 8 carbonos. Díenos típicos incluem butadieno e isopreno, e polidienos funcionais típicos são o polibutadieno e o poliisopreno capeado em cada uma das extremidades com óxido de etileno. Esses polidienos possuem pelo menos um grupo 30 funcional por molécula, e tipicamente possuem um peso molecular médio numérico de 500 a 10.000 g/mol e preferivelmente de 500 a 5.000 g/mol. O grupo funcional é preferivelmente grupo hidroxila. Dois polidieno dióis preferidos são polibutadieno diol e poliisopreno diol, e 35 mais preferivelmente polibutadieno diol.

O poliuretano da presente invenção é preparado reagindo-se o polidieno funcional com um isocianato e

opcionalmente um extensor de cadeia. No método de "pré-polímero", tipicamente um ou mais polidienos funcionais são reagidos com um ou mais isocianatos para formar um pré-polímero. O pré-polímero é também reagido com um ou mais extensores de cadeia. Alternativamente, os poliuretanos podem ser preparados através de uma reação única ("one-shot") de todos os reagentes. Poliuretanos típicos possuem um peso molecular médio numérico de 5.000 a 1.000.000 g/mol, e mais preferivelmente de 20.000 a 100.000 g/mol.

Os diisocianatos adequados para uso na preparação do segmento duro dos poliuretanos de acordo com a presente invenção incluem diisocianatos aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos, e suas combinações. Um exemplo de uma unidade estrutural derivada de diisocianato (OCN-R-NCO) é representado pela seguinte fórmula (I):



onde R é um grupo alquíleno, cicloalquíleno, ou aríleno. Exemplos representativos desses diisocianatos podem ser encontrados nas patentes americanas 4.385.133; 4.522.975; e 5.167.899, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. Os diisocianatos preferidos incluem, porém não se restringem a 4,4'-diisocianatodifenilmetano, p-feníleno diisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-diisocianato-ciclohexano, hexametíleno diisocianato, 1,5-naftáleno diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, e 2,4-tolueno diisocianato. Mais preferidos são o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano e o 4,4'-diisocianato-difenilmetano. O mais preferido é o 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Alguns exemplos de polidieno dióis e os poliuretanos correspondentes são descritos em Pytela et al, Novel Polybutadiene Diols for Thermoplastic Polyurethanes, International Polyurethane Conference, PU Lat Am. 2001;

and in Pytela et al, Novel Thermoplastic Polyurethanes for Adhesives and Sealants, Adhesives & Sealant Industriy, June 2003, pp.45-51; each incorporated herein by reference. Alguns exemplos de alguns polidieno dióis hidrogenados e poliuretanos correspondentes, são descritos na Publicação Internacional No. WO 99/02603 e Patente Européia correspondente EP 0 994 919 B1, cada uma delas aqui incorporada por referência. Conforme discutido nas duas últimas referências, a hidrogenação pode ser realizada através de uma variedade de processos estabelecidos, inclusive hidrogenação na presença de catalisadores como o níquel de Raney, metais nobres, tais como platina, catalisadores de metal de transição solúveis e catalisadores de titânio, como na patente americana No. 5.039.755, aqui incorporado por referência. Da mesma forma, os polímeros podem ter blocos de dieno diferentes, e esses blocos de dieno podem ser seletivamente hidrogenados, conforme descrito na patente americana No. 5.229.464, aqui incorporada por referência.

Os diisocianatos também incluem compostos de isocianato alifáticos e cicloalifáticos, tais como 1,6-hexametileno-diisocianato; 1-isocianato-3,5,5-trimetil-1-3-isocianatometilciclohexano; 2,4- e 2,6-hexahidrotoluenodiisocianato, bem como as misturas isoméricas correspondentes; 4,4'-,2,2'- e 2,4'-diciclohexil-metanodiisocianato, bem como as misturas isoméricas correspondentes. Da mesma forma, o 1,3-tetrametileno xileno diisocianato pode ser utilizado com a presente invenção. O isocianato pode ser selecionado de isocianatos orgânicos, isocianatos modificados, pré-polímeros à base de isocianato, e suas misturas. Conforme discutido acima, os poliuretanos podem ser preparados misturando-se todos os ingredientes, essencialmente ao mesmo tempo, num processo único ("one-shot") ou podem ser preparados mediante adição em etapas dos ingredientes num "processo de pré-polímero" com os processos sendo executados na presença de, ou sem a

adição de aditivos opcionais. A reação para formar poliuretano pode ser conduzida em massa, ou em solução, com ou sem a adição de um catalisador apropriado que poderia promover a reação de isocianatos com hidroxila ou outra funcionalidade. Exemplos de uma preparação típica desses poliuretanos foram descritos por Masse (vide patente americana 5.864.001, totalmente incorporada na presente invenção).

O outro componente principal do segmento duro dos poliuretanos da presente invenção é pelo menos um extensor de cadeia, bastante conhecido nesse campo de tecnologia. Conforme é conhecido, quando o extensor de cadeia é um diol, o produto resultante é um TPU. Quando o extensor de cadeia é diamina ou aminoálcool, o produto resultante é tecnicamente um TPUU.

Os extensores de cadeia que podem ser usados na invenção são caracterizados por dois ou mais, preferivelmente por dois grupos funcionais, cada um contendo "átomos de hidrogênio ativo". Esses grupos funcionais estão preferivelmente na forma de hidroxila, amino primário, amino secundário, e suas misturas. O termo "átomos de hidrogênio ativo" refere-se a átomos de hidrogênio que, devido à sua localização numa molécula exibe atividade de acordo com o teste de Zerewitinoff, conforme descrito por Kohler em J.Am.Chemical Soc., 49, 31-81 (1927).

Os extensores de cadeia podem ser alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos e são exemplificados por dióis, diaminas e aminoálcoois. Extensores de cadeia difuncionais ilustrativos são o etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, e outros pentano dióis, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, outros 2-etil-hexanodióis, 1,6-hexanodiol e outros hexanodióis, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, decanodióis, dodecanodióis, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(2-hidroxietoxi)-ciclohexano, 1,3-

ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(2-hidroxietoxi)benzeno, Esterdiol 204, N-metiletanolamina, N-metiliso-propilamina, 4-aminociclohexanol, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, dietilenotriamina, 5 tolueno-2,4-diamina e tolueno-1,6-diamina. Compostos alifáticos contendo de 2 a 8 átomos de carbono são preferidos. Se os poliuretanos termoplásticos ou solúveis precisarem ser preparados, os extensores de cadeia serão de natureza difuncional. Os extensores de cadeia de amina 10 incluem, porém não se restringem a etilenodiamina, monometanolamina e propilenodiamina.

Os extensores de cadeia lineares comumente utilizados são geralmente os compostos de diol, diamina ou aminoálcool, caracterizados por ter um peso molecular não superior a 15 400 Dalton (ou g/mol). Neste contexto, por "linear" entende-se não estar incluída nenhuma ramificação de carbono terciário. Exemplos de extensores de cadeia apropriados são representados pelas seguintes fórmulas: HO-(CH₂)_n-OH, H₂N-(CH₂)_n-NH₂ e H₂N-(CH₂)_n-OH, onde "n" é 20 tipicamente um número de 1 a 50.

Um primeiro e comum extensor de cadeia o 1,4-butano diol ("butano diol" ou "BDO"), e é representado pela seguinte fórmula : HO-CH₂CH₂-CH₂-CH₂-OH.

Outros extensores de cadeia adequados incluem etileno 25 glicol; dietileno glicol; 1,3-propanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,5-heptano diol; trietilenoglicol; ou suas combinações.

Também apropriados são os extensores de cadeia cílicos que são geralmente compostos de diol, diamina ou 30 aminoálcool, caracterizados por ter um peso molecular não superior a 400 Dalton (ou g/mol). Nesse contexto, por "cíclico" entende-se uma estrutura de anel e as estruturas de anel típicas incluem, porém não se restringem a estruturas de anel de 5 a 8 membros com 35 ramificações hidroxila-alquila. Exemplos de extensor de cadeia cílico são representados pelas seguintes fórmulas: HO-R-(anel)-R'-OH e HO-R-O-(anel)-O-R'-OH, onde

R e R' são cadeias alquila contendo de 1 a 5 carbonos, e cada anel possui de 5 a 8 membros, preferivelmente todos os carbonos. Nesses exemplos, um ou ambos OHs terminais podem ser substituídos com -NH₂. Extensores de cadeia cílicos incluem ciclohexano dimetanol ("CHDM"), hidroquinona bis-2-hidroxietil éter (HQEE).

Uma unidade estrutural de ciclohexanodimetanol (CHDM), um extensor de cadeia cílico preferido, é representada pela seguinte fórmula : HO-CH₂-(anel de ciclohexano)-CH₂-OH.

O(s) extensor(es) de cadeia é(são) incorporado(s) no poliuretano em quantidades determinadas pela seleção dos componentes reagentes específicos, das quantidades desejadas dos segmentos duros e moles, e do índice suficiente para prover boas propriedades mecânicas, tais como módulo e resistência à ruptura.

As composições de poliuretano da presente invenção podem conter de 2 a 25 por cento em peso, preferivelmente de 3 a 20 por cento em peso, mais preferivelmente de 4 a 18 por cento em peso, do componente extensor de cadeia.

Se desejado, opcionalmente, pequenas quantidades de compostos monohidroxi funcionais ou monoamino funcionais, freqüentemente denominados "interruptores de cadeia" podem ser usados para controlar o peso molecular. Interruptores de cadeia representativos são os propanóis, butanóis, pentanóis, e hexanóis. Quando utilizados, os interruptores de cadeia estão tipicamente presentes em quantidades menores de 0,1 por cento em peso a 2 por cento em peso de toda mistura de reação levando à composição de poliuretano.

Conforme é conhecido pelos habilitados na técnica, a relação de isocianato para grupo funcional total determina o peso molecular médio numérico (Mn) do polímero. Em alguns casos, é desejável utilizar um excesso muito pequeno de isocianato.

Para os polímeros lineares de alto peso molecular (Mn), os materiais de partida com 2 grupos funcionais por cadeia são desejáveis. Porém, é possível acomodar

materiais de partida com uma faixa de funcionalidade. Por exemplo, um polidieno com uma extremidade funcional poderia ser utilizado para capear ambas as extremidades de um poliuretano, com a porção central consistindo de 5 porções repetitivas de extensor de cadeia de isocianato. Polidienos com mais de dois grupos funcionais formarão polímeros ramificados. Embora a reticulação e os géis sejam um problema, se o grau de funcionalidade for alto demais, isso pode ser geralmente controlado pelas 10 condições do processo. Tais polímeros ramificados exibirão algumas características reológicas desejáveis em alguns casos, tais como alta resistência de fundido.

Opcionalmente, os catalisadores que promovem ou facilitam a formação de grupos uretano podem ser usados na 15 formulação. Catalisadores úteis ilustrativos são o octanoato estanhoso, o dilaurato de dibutilestanho, o oleato estanhoso, o titanato de tetrabutilestanho, cloreto de tributilestanho, naftenato de cobalto, óxido de dibutilestanho, óxido de potássio, cloreto estânico, 20 N,N,N,N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter, 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano; quelatos de zircônio, quelatos de alumínio e carbonatos de bismuto. Os catalisadores, quando utilizados, são tipicamente empregados em quantidades catalíticas que 25 podem variar de 0,001 por cento em peso, e menos a 2 por cento em peso e mais, com base na quantidade total de ingredientes formadores de poliuretano.

Adicionalmente, podem ser usados aditivos para modificar as propriedades do poliuretano da presente invenção. 30 Aditivos podem ser incluídos nas quantidades convencionais conhecidas no estado da técnica e na literatura. Geralmente os aditivos são usados para prover propriedades desejadas específicas aos poliuretanos, tais como diversos antioxidantes, inibidores de ultravioleta, 35 ceras, agentes espessantes e cargas. Quando cargas são utilizadas, elas podem ser orgânicas ou inorgânicas, porém são geralmente inorgânicas tais como argila, talco,

cálcio, carbonato, sílicas. Da mesma forma, aditivos fibrosos tais como fibra de vidro ou carbono podem ser adicionados para conferir certas propriedades.

Numa concretização preferida da invenção, o poliuretano é 5 formado de um polidieno diol, um isocianato, e um extensor de cadeia, e preferivelmente um extensor de cadeia alifático. Em outra concretização, o poliuretano à base de polidieno diol é hidrogenado.

Em outra concretização, o polidieno diol é formado de 10 dienos conjugados tendo de 4 a 24 carbonos, e preferivelmente tendo de 4 a 8 carbonos. Conforme discutido acima, dienos típicos incluem butadieno e isopreno, e polidienos típicos incluem polibutadieno e poliisopreno, e polibutadieno hidrogenado e poliisopreno 15 hidrogenado. Numa concretização preferida, esses polidienos possuem pelo menos um, e mais preferivelmente pelo menos dois grupos hidroxila na molécula, e tipicamente possuem um peso molecular médio numérico de 500 a 10.000 g/mol, e mais preferivelmente de 1.000 a 20 5.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 1.500 a 3.000 g/mol. Preferivelmente, o polidieno diol é um polibutadieno diol ou um poliisopreno diol, e mais preferivelmente um polibutadieno diol.

Em outra concretização, o poliuretano à base de polidieno 25 diol é formado de uma composição compreendendo de 15 a 40 por cento em peso de diisocianato, de 50 a 75 por cento em peso de um polidieno diol, e de 5 a 15 por cento em peso de um extensor de cadeia.

Em outra concretização, o polidieno diol é um 30 polibutadieno diol ou um poliisopreno diol e preferivamente é um polibutadieno diol. Em outra concretização, o diisocianato é um diisocianato aromático, e mais preferivelmente 4,4'-difenilmetano diisocianato. Em outra concretização ainda, o extensor de 35 cadeia é um diol alifático. Em outra concretização, o polidieno diol possui um peso molecular médio numérico de 500 a 10.000 g/mol e mais preferivelmente de 1.000 a

5.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 1.500 a 3.000 g/mol. Em outra concretização, o polidieno diol é não-hidrogenado. Em outra concretização, o polidieno diol é parcialmente hidrogenado.

- 5 O componente de poliuretano das composições da invenção pode conter uma combinação de duas ou mais concretizações conforme descrito na presente invenção.

Aplicações

As composições da presente invenção podem ser fabricadas em peças, folhas ou outro artigo de fabricação, utilizando qualquer processo de extrusão, termoformação, calandragem, moldagem a sopro, processo de moldagem de espuma ou de moldagem a injeção. Os componentes da composição podem ser alimentados ao processo pré-misturados, ou, numa concretização preferida, os componentes podem ser alimentados diretamente no equipamento de processo, extrusora de conversão, de maneira que a composição seja formada no processo de extrusão, termoformação, calandragem, moldagem a sopro, processo de moldagem de espuma ou de moldagem a injeção. As composições também podem ser misturadas com outro polímero antes da fabricação de um artigo. Tal mistura pode ocorrer através de qualquer uma de uma variedade de técnicas convencionais, uma das quais sendo a mistura a seco de pelotas (pellets) da composição poliolefínica termoplástica com pelotas de outro polímero.

Uma listagem parcial, porém não completa, de artigos que podem ser fabricados a partir das composições da invenção inclui peças de carroceria automotiva, tais como painéis de instrumentos, peles de painéis de instrumento, espuma para painéis de instrumento, revestimentos de pára-choques, moldagens laterais da carroceria, colunas internas, acabamento automotivo externo, acabamento automotivo interno, tiras de vedação, dutos de ar e coberturas de roda. As composições podem também ser usadas em aplicações não-automotivas, tais como películas de polímero, folhas de polímero, espumas, tubulação,

fibras, e revestimentos. Artigos não-automotivos adicionais incluem latas de lixo, recipientes de armazenamento ou de embalagem, tiras ou cadarços de equipamentos para corte de grama, cortadores de grama, 5 mangueiras de jardim, e outras peças de utensílios para jardinagem, vedações para refrigerador, peças para veículos recreativos, peças para carrinhos de golfe, peças para utilitários, brinquedos, peças para embarcações, materiais para calçados e de construção, 10 tais como construção civil e construção de móveis. As composições podem ser usadas em aplicações para telhados, tais como membranas para telhados. Conforme discutido, as composições podem ser usadas na fabricação de componentes de calçados, tais como solas unitárias que são moldadas 15 por injeção ou moldadas por compressão, e especialmente utilizadas numa bota para trabalho industrial e em componentes de solados internos e externos. Um habilitado na técnica poderá aumentar essa lista sem experimentação indevida.

20 Para aplicação em extrusão de folha, as composições da invenção podem ter um índice de fusão, I_2 , inferior ou igual a 2g/10 min ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$), uma densidade inferior a 1,0g/cc, e conter de 25 a 75 por cento em peso, com base no peso total da composição, do interpolímero de 25 etileno/ α -olefina. Da mesma forma, é preferido que o poliuretano à base de polidieno diol tenha uma relação NCO/OH de 0,90 a 1,10, preferivelmente de 0,95 a 1,05, e mais preferivelmente de 0,98 a 1,03.

30 Para aplicações de moldagem por injeção, as composições da invenção podem ter um índice de fusão, I_2 , de 2 a 30 g/10 min ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$), uma densidade inferior a 0,91 g/cc e conter de 25 a 75 por cento em peso, com base no peso total da composição, do interpolímero de etileno/ α -olefina. Da mesma forma, é preferido que o poliuretano à 35 base de polidieno diol tenha uma relação NCO/OH de 0,90 a 1,10, preferivelmente de 0,95 a 1,05, e mais preferivelmente de 0,98 a 1,03.

Para aplicações de moldagem a sopro, as composições da invenção podem ter um índice de fusão, I_2 , inferior ou igual a 2g/10 min ($190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$), uma densidade inferior ou igual a 1,0 g/cc. e conter de 25 a 75 por cento em peso, com base no peso total da composição do interpolímero de etileno/ α -olefina. Da mesma forma, é preferido que o poliuretano à base de polidieno diol tenha uma relação NCO/OH de 0,90 a 1,10, preferivelmente de 0,95 a 1,05, e mais preferivelmente de 0,98 a 1,03.

Para aplicações em reticulação de espuma, as composições da invenção podem ter um índice de fusão, I_2 , de 1 a 5 g/10 min ($190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$), uma densidade inferior a 0,89 g/cc, e conter de 25 a 75 por cento em peso, com base no peso total da composição do interpolímero de etileno/ α -olefina. Da mesma forma, é preferido que o poliuretano à base de polidieno diol tenha uma relação de NCO/OH de 0,90 a 1,10, preferivelmente de 0,95 a 1,05, e mais preferivelmente de 0,98 a 1,03.

Os artigos automotivos podem ser preparados através de uma variedade de processos. Podem ser moldados por injeção, moldados a sopro, moldados por compressão, moldados por injeção a baixa pressão, extrusados, e então termoformados através de termoformação a vácuo em molde macho e molde fêmea, ou preparados através de processo híbrido tal como moldagem a baixa pressão, onde uma manta de composição ainda fundida é colocada contra a parte posterior de um compósito de espuma de pele e pressionado sob baixa pressão para formar a pele e ligá-la ao substrato de TPO rígido. As folhas extrusadas formadas a partir das composições da invenção podem ser termoformadas em formas automotivas comerciais, tais como formas de painel, painéis de instrumentos, e painéis de porta. A termoformação geralmente envolve a pressão ou compressão de um plástico flexível, em forma de folha, sobre um gabarito para dar um formato final. A folha é formada sobre o gabarito utilizando pressão e calor. Folhas termoformáveis podem ser preparadas de pelotas ou

pó de resina das composições da invenção através de fundição, calandragem, laminação, extrusão, moldagem por compressão, ou outra técnica. No processo de termoformação, as folhas formadas a partir das 5 composições da invenção são tipicamente aquecidas e então esticadas sobre um molde (gabarito). A folha estirada é então resfriada sobre a superfície do molde, e a peça resultante passa por remoção do excesso de folha não inclusa no molde. As composições da invenção são 10 especialmente adequadas para aplicações de termoformação, e provêem peças automotivas com boa definição a temperaturas e tempos de ciclo de termoformação apropriados. Temperaturas de termoformação apropriadas podem variar de 120°C a 220°C. O habilitado na técnica 15 pode estabelecer condições apropriadas de termoformação com base no molde (gabarito) de interesse.

As composições da invenção também possuem boa moldabilidade e podem ser usadas para formar peças automotivas moldadas por injeção com boas propriedades 20 mecânicas. A temperatura apropriada para moldagem por injeção pode ser de 120°C a 220° C. O habilitado na técnica pode estabelecer condições apropriadas de termoformação com base no molde (gabarito) de interesse. As peças automotivas da invenção podem ser preparadas 25 utilizando ferramental de moldagem por injeção, e está incluído no escopo da invenção formar peças moldadas por injeção utilizando ferramentas desenhadas para resinas PC e ABS convencionais.

Artigos automotivos adicionais, que podem ser fabricados 30 através desses processos incluem, porém não se restringem a retentores de painel de instrumentos, tampas, painéis Valence (painel de fechamento do pára-brisa), bordas do grupo de instrumentos, bordas do console central, parte interna e externa do porta-luvas, colunas e mastros, 35 pilares A, B e C, todas as áreas e tampas de armazenamento variadas e peças localizadas sob o capô, tais como alojamentos para ventoinhas.

Definições

Qualquer faixa numérica aqui citada inclui todos os valores do mais baixo ao mais alto, em incrementos de uma unidade, contanto que haja intervalo de pelo menos duas unidades entre qualquer valor mais baixo e qualquer valor mais alto. Como exemplo, se for estipulado que uma propriedade composicional, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, peso molecular, viscosidade, índice de fusão, é de 100 a 1.000, significa que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc, e subfaixas tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, são expressamente enumerados no presente relatório. Para faixas contendo valores que são inferiores a um, ou contendo números fracionais maiores que um (ex: 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada como sendo de 0,0001, 0,001, 0,01, ou 0,1, conforme apropriado. Para faixas contendo números de apenas um dígito inferiores a dez (ex: de 1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada como sendo 0,1. Esses são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mais baixo e o valor mais alto enumerado, devem ser consideradas como expressamente citadas nessa aplicação. Faixas numéricas foram citadas, conforme aqui discutido, com referência ao índice de fusão, distribuição de peso molecular (M_w/M_n), cristalinidade percentual, comonômero percentual, número de átomos de carbono no comonômero, e outras propriedades.

O termo "interpómero aleatório de etileno/ α -olefina", conforme aqui utilizado, é definido como utilizado no estado da técnica em referência a polímeros, e refere-se a interpómeros à base de etileno nos quais o(s) comonômero(s) é/são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Os termos "interpómero de etileno" ou "interpómero de etileno/ α -olefina", conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero formado de unidades monoméricas predominantemente de etileno

- (maior que 50 moles por cento). A porcentagem molar é baseada nos moles totais de monômeros polimerizáveis.
- O termo "poliuretano à base de polidieno-diol", conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero de poliuretano formado, em parte, de um polidieno diol.
- O termo "hidrogenação" é conhecido no estado da técnica, e conforme aqui utilizado, refere-se à hidrogenação (reação de hidrogênio com grupos alqueno) de ligações duplas no polidieno diol, e refere-se ao produto final (hidrogenado). Conforme aqui utilizado, o termo "hidrogenação" refere-se à hidrogenação completa de todas as ligações duplas, ou à hidrogenação quase completa (aproximadamente de mais de 95 moles por cento) das ligações duplas, no polidieno diol. O termo "hidrogenação parcial", conforme aqui utilizado, refere-se à reação de hidrogenação, e ao produto final, sendo que em ambos, uma quantidade significativa (aproximadamente maior que 5 moles por cento) das ligações duplas, no polidieno diol, não são hidrogenadas.
- O termo "composição", conforme aqui utilizado, inclui uma mistura de materiais, que compreendem a composição, bem como os produtos de reação e os produtos de decomposição formados dos materiais da composição.
- O termo "polímero", conforme aqui utilizado, refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando-se monômeros, de tipo igual ou diferente. Assim, o termo genérico polímero abrange o termo homopolímero, geralmente empregado para referir-se a polímeros preparados de apenas um tipo de monômero, e o termo interpolímero conforme adiante definido.
- O termo "interpolímero", conforme aqui utilizado, refere-se a polímeros preparados através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui copolímeros, sendo geralmente empregado para referir-se a polímeros preparados de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados de mais de dois tipos diferentes de

monômeros.

Os termos "mistura" ou "mistura polimérica" conforme aqui utilizados, significam uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada em fases. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinado com base em espectroscopia eletrônica de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raio-x e outros métodos conhecidos no estado da técnica.

10 Métodos de Teste

A densidade foi determinada de acordo com ASTM D792-00, Método B.

O brilho foi determinado de acordo com ASTM D2457-03. Um reflectômetro 268 multiangular é utilizado para medir o brilho a 60°. A luz é dirigida sobre a superfície granulada da folha extrudada a 60 graus, e a luz refletida é medida fotoelétricamente.

Índice de fusão, I_2 , em g/10 min, medido utilizando ASTM D-1238-04 (versão C), Condição 190°C/2,16 kg. A anotação "I₁₀" refere-se a um índice de fusão, em g/10 min, medido utilizando ASTM D-1238-04, Condição 190°C/10,0 kg. A anotação "I₂₁" refere-se a um índice de fusão, em g/10 min, medido utilizando ASTM D-1238-04, Condição 190°C/2,16 kg.

25 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) - Um instrumento DSC 2920 modulado da TA Instruments foi usado num modo não-modulado para definir a cristalinidade percentual relativa e para monitorar as características de T_c, T_g e T_m de cada polímero ou composto. O método aquecimento-resfriamento-aquecimento, utilizando purga de nitrogênio, foi conduzido numa amostra de 9-10mg.

30 O comportamento térmico da amostra foi investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra foi rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico prévio. A amostra foi então resfriada a -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra foi

então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento foram registradas.

5 A resistência à tração final e o alongamento na ruptura foram medidos de acordo com ASTM D-638-03. As duas medições foram realizadas a 23°C em corpos de prova IV do tipo D638 cortados em matriz.

10 A tensão superficial foi medida de acordo com DIN 53364 (1986). Foram utilizadas tintas de teste Arcotec, que são fluidos de tensão superficial definida, e disponíveis nas faixas de 28 a 56 nM/m.

15 As propriedades de dureza de folha foram medidas de acordo com ASTM D2240-05. As propriedades de tração foram determinadas de acordo com o método de teste padrão ASTM D638-03.

20 A tensão de fusão foi medida em amostras de polímero selecionadas num Gottfert Rheotens a uma temperatura de 190°C. O Rheotens é composto de duas rodas de contra-rotação que puxam um filamento fundido extrudado de uma matriz capilar a uma velocidade constante. As rodas são equipadas com um balanço para medir a resposta à tensão do fundido à medida que as rodas aceleram. Permite-se então que as rodas acelerem até que ocorra ruptura do filamento. A força para romper o filamento é considerada 25 como a tensão de fusão em centiNewtons (cN).

RR ($V_{0,1}/V_{100}$) foi determinado mediante exame de amostras utilizando técnicas de reologia de fundido num espectrômetro mecânico dinâmico (DMS) ARES (Sistema de Expansão Reométrica Avançado) da Rheometric Scientific, Inc. As amostras foram examinadas a 190°C, utilizando o modo de freqüência dinâmica e fixadores de placa paralela de 25 milímetros (mm) de diâmetro com uma abertura de 2mm. Com uma taxa de deformação de 8% e uma taxa oscilatória que é incrementalmente aumentada de 0,1 a 100 35 rad/seg., cinco pontos de dados foram tomados para cada dezena de freqüência analisada. Cada amostra (em pelotas ou fardo) é moldada por compressão em placas de 3"(1,18

centímetros (cm)) com 1/8" espessura (0,049 cm) a 20.000 psi (pressão de 137,9 megapascais (MPA)) durante 1 minuto a 180°C. As placas são rapidamente temperadas e resfriadas (durante um período de 1 minuto) até 5 temperatura ambiente. Uma placa de 25mm é cortada da porção central da placa maior. Essas alíquotas de 25mm de diâmetro são então inseridas no ARES a 190°C e deixadas equilibrar durante cinco minutos antes do início do teste. As amostras são mantidas num ambiente de 10 nitrogênio durante todas as análises para minimizar a degradação oxidativa. A redução e manipulação dos dados são realizadas pelo pacote de software ARES2/A5:RSI Oschestrator baseado em Windows 95. RR mede a relação da viscosidade versus a curva de taxa de cisalhamento.

15 A Viscosidade Mooney de interpolímero, MV, (ML 1+4 a 125°C) foi medida de acordo com o teste do American Society for Testing and Materiais D1646-94 (ASTM D1646-94). O PRR é calculado a partir do MV e do RR de acordo com a fórmula apresentada acima. ML refere-se ao Rotor 20 Mooney Grande. Essa Viscosidade Mooney pode também ser medida de acordo com o método de teste atual, ASTM D1646-04. O viscosímetro é um instrumento MW2000 da Monsanto. Com referência à composição elastomérica termoplástica substancialmente isenta de gel e reologicamente 25 modificada, conforme discutido acima, aplicam-se as seguintes definições e métodos de teste.

O índice de redução na força de cisalhamento (STI) ("Shear Thinning"), conforme aqui utilizado, é uma relação da viscosidade do polímero a uma baixa taxa de 30 cisalhamento especificada dividida pela viscosidade do polímero a uma alta taxa de cisalhamento especificada. Para polímeros de etileno/alfa-olefina (EAO), uma temperatura de teste convencional STI é de 190°C. A viscosidade do polímero é convenientemente medida em 35 poises (dina-segundo/centímetro quadrado (cm^2) a taxas de cisalhamento na faixa de 0,1 radiano por segundo (rad/seg) a 100 rad/seg e a 190°C, sob atmosfera de

nitrogênio, utilizando um espectrômetro mecânico dinâmico tal como um RMS-800 ou ARES da Rheometrics. O índice de redução na força de cisalhamento é relação da "viscosidade do polímero a 0,1 rad/seg" para a 5 "viscosidade do polímero a 100 rad/seg)."

A resistência de fundido (MS), conforme aqui utilizada, é uma força de tensão máxima, em centiNewtons (cN) medida num filamento fundido de um fundido polimérico extrudado de uma matriz de reômetro capilar a uma taxa de 10 cisalhamento constante de 33 segundos recíprocos (seg^{-1}), enquanto o filamento está sendo estirado por um par de cilindros de compressão que aceleram o filamento a uma velocidade de 0,24 centímetros por segundo (cm/seg^2) de uma velocidade inicial de 1 cm/seg. O filamento fundido é 15 preferivelmente gerado aquecendo-se 10 gramas (g) de um polímero que é carregado num cilindro de um reômetro capilar Instron, equilibrando o polímero a 190°C durante cinco minutos (min) e então extrudando-se o polímero a uma velocidade de pistão de 2,54 cm/min através de uma 20 matriz capilar com um diâmetro de 0,21 cm e um comprimento de 4,19 cm. A força de tração é preferivelmente medida com um Goettfert Rheotens posicionado de forma tal que os cilindros de compressão fiquem 10 cm diretamente abaixo de um ponto do qual o 25 filamento sai da matriz capilar.

Temperatura de solidificação (ST), conforme aqui utilizada, é a endotermia de pico de temperatura mais alta, medida durante o resfriamento (em °C) através de calorimetria diferencial exploratória (DSC), tal como o 30 da TA Instruments, Inc. à medida que o polímero é primeiramente aquecido a uma taxa de 10°C/minuto (min) de temperatura ambiente até uma temperatura de 200°C, e então resfriado a uma taxa de 10°C/min até uma temperatura de -30°C e então tipicamente reaquecido a uma 35 taxa de 10°C/min a uma temperatura de 200°C.

Temperatura superior de serviço (UST), conforme aqui utilizada, é a temperatura (°C) na qual a sonda de

penetração do analisador termomecânico (TMA) penetra num corpo de prova que tem uma espessura de dois a três milímetros (mm) até uma profundidade de 900 micrômetros (μm). Um TMA apropriado é produzido pela TA Instruments, Inc. Força de um Newton (N) é aplicada à sonda de penetração, quando esta se apoia sobre uma superfície do corpo de prova que se encontra numa câmara onde a temperatura é aumentada até uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os exemplos a seguir ilustram a invenção, porém não a restringem explicitamente ou por implicação.

EXEMPLOS EXPERIMENTAIS

Composições

As composições experimentais estão relacionadas na Tabela 2.

ENR86 (ou EAO-2) é um copolímero aleatório de etileno/buteno-1, e é descrito na Tabela 1 (vide EAO-2) como sendo inferior a 0,5 g/10 min.

TPU35 é um poliuretano à base de polibutadieno diol, com uma densidade inferior a 1,0 g/cc, uma Tg de -35°C e um ponto de amolecimento de 90°C . TPU 35 possui 35 por cento em peso de segmento duro, e um índice de fusão, I₂, de 17g/10 min (ASTM D-1238, $190^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$).

As composições 1 e 2 mostram excelentes valores de brilho em comparação com a Composição 3 (75% em peso do TPU) e a Composição 4 (100% do ENR 86), indicando que os níveis críticos de ambos os componentes são necessários para reduzir o brilho. As composições não continham compatibilizante.

Tabela 2 - Composição e Propriedades (quantidades em porcentagem em peso).

Composição	1	2	3	4
ENR86	75%	50%	25%	100%
TPU35 (17MI)	25%	50%	75%	0
Tração, MPA direção da máquina	17	13	17	34,9
Tração, MPA direção transv.máquina	14,9	11,2	11	32,3
%Alongamento direção da máquina	125	100	145	750
%Alongamento direção transv.da máquina	130	105	130	760
Ruptura Matriz C, lbf/pol	80	67,3	58	77,8
% Brilho, a 60 graus	3,1	6,4	61,4	104
Tensão superf.dinas/cm	44	46	41	28
DSC, Tc	79,85	79,75	79,26	78,3
DSC, Tm	92,73	93,15	92,73	93
DSC, % cristalinidade	14,09	11,87	7,551	29
Densidade, g/cc	0,9185	0,9415	0,9649	0,901
I2 (190°C/2,16kg)	0,89	4,481	11,509	<0,5
I10 (190°C/10,0kg)	11,01	33,65	78,68	3,9

Mistura e Extrusão de Laminado Representativos

O TPU35 (17 MI) foi secado a 80°C, da noite para o dia, e 5 então misturado em tambor rotativo com o ENR86. A misturada em tambor rotativo foi então combinada (homogeneizada sob fusão) numa extrusora WP-ZSK-25, utilizando as condições mostradas na Tabela 3 abaixo. As condições da extrusora foram as seguintes: zona 1 = 90, 10 zona 2 = 120, zona 3 = 130, zona 4 = 130, zona 5 = 130, zona 6 = 130, zona 7 = 130, Matriz (zona 8) = 140 (todas em °C).

Tabela 3 - Condições de Combinação/Mistura

	#1(75/25 ENR86/TPU35)	#2(50/50 ENR86/TPU35)	#3(25/75 ENR86/TPU35)
Extrusora, rpm	400	550	250
% torque	67	73	85
Pressão matriz psi	224	500	900
Temp.fusão, °C	213	194	166

A extrusão no laminado ocorreu diversas semanas após a 15 etapa de combinação. Assim, antes da extrusão, a mistura combinada foi secada a 80°C, da noite para o dia, para eliminar a umidade (tal umidade causa a formação de

bolhas durante a produção da folha) antes que a mistura fosse extrudada em laminado de 0,010-0,015" espessura. As condições de extrusão de folha foram as seguintes: empilhamento 3 rolos, extrusora Killion, zona 1 = 140, 5 zona 2 = 166, zona 3 = 177, zona 4 = 182, matriz = 175 (todas em °C); produzido um laminado de 20 mils de espessura.

Observou-se que o laminado extrudado tinha um brilho inferior ao brilho do laminado de TPO tradicional (o que 10 é uma vantagem em alguns casos em que se deseja baixo brilho) e o laminado apresentava melhor resistência ao risco/abrasão do que o laminado de TPO tradicional. Da mesma forma, a composição 50/50 tinha excelente adesão a uma espuma de poliuretano, conforme discutido abaixo.

15 Composições Adicionais

Composições adicionais são providas abaixo na Tabela 4. Essas composições foram preparadas alimentando-se os componentes para uma extrusora de dupla rosca sob as condições mostradas na Tabela 5, para formar folhas.

20 Tabela 4 - Composições Adicionais

Composição	5	6	7
ENR86 (% peso)	75%	63%	50%
TPU35 (1MI) (%peso)	25%	37%	50%
Tração, MPa, direção máquina	15,8	11,0	7,9
Tração, MPa direção transv. máquina	14,7	7,9	5,4
% alongamento direção máquina	390	500	240
% alongamento direção transv. máquina	602	500	300
Ruptura matriz C, MD, N/mm	68,4	57	52
Ruptura matriz C, CD, N/mm	27,5	30,5	15,1
Dureza Shore A	77	78	54
Tensão superficial, dinas/cm	44	46	41
Abrasão DIN, perda em mm ³	78	218	441
%brilho a 60° (lado granulado)	4,3	4,6	4,6
%brilho a 60° (lado liso)	4,7	5,0	5,7
Tensão superfl. lado liso	42	48	38

Tabela 5 : Condições de Processamento

Amostras	5-7
Extrusora	W-P ZSK 25
Zona 1 °C	140
Zona 2 °C	170
Zona 3 °C	175
Zona 4 °C	180
Zona 5 °C	180
Zona 6 °C	180
Zona 7 °C	180
Zona 8 °C	
Matriz °C	190
RPM	500
% torque	65
amps	
Pressão matriz (psi)	435
Fusão (°C)	214
Lbs/h	50

Conforme pode ser observado a partir dos resultados na Tabela 4, as composições possuem excelentes propriedades mecânicas, incluindo altos valores de alongamento, e 5 excelentes resistências à tração. As composições (folhas) também possuem baixos valores de brilho. Melhores propriedades de tração e alongamento são mostradas para as composições contendo ENR86 de "63 por cento em peso" e "75 por cento em peso", em comparação com a composição 10 contendo ENR86 de "50 por cento em peso".

Teste de Adesão

Procedimento Representativo

Uma folha extrudada (20 cm x 20 cm) da composição 50/50 [ENR86/TPU35(17MI)], conforme descrito na Tabela 2 acima, 15 foi fixada no anverso de peles de revestimento de painel de instrumentos automotivos individuais. As peles foram inseridas num molde de espuma com um substrato rígido moldado por injeção. Uma espuma de poliuretano foi injetada entre a pele e o substrato. A amostra foi 20 deixada curar por aproximadamente 24 horas antes do teste. A amostra foi então submetida a um teste de descascamento de espuma.

As amostras foram testadas de acordo com ISO 2411, Método

- de Teste Ford Lab (FLTM) (BN-151-06, utilizando as seguintes condições de teste:
- a). Temperatura ambiente 23°C
 - b). Método de teste portátil manual
 - 5 c). Largura da amostra - 25 mm
 - d). Três amostras por material
 - e). Unidade de medida : Newton por metro
 - f). Desempenho mínimo : 175 N
 - 10 g). Material#1: 50/50 ENR86/TPU35
 - h). Material#2: Espuma de poliuretano Renosol, 10 libras de densidade
 - i). Instrumento de teste: Dinamômetro portátil digital Chatillon, Modelo DFIS-50, s/n 25546 (data de calibração 15.03.05).
- 15 Os resultados de adesão constam da Tabela 6.

Tabela 6 : Resultados de Adesão à Espuma

Mistura de material	Resultados de adesão
ENR86 75%/TPU35(17MI) 25%	aprovado 360 N
ENR86 50%/TPU35(17MI) 50%	aprovado 334N com 100% falha coesiva em espuma
ENR86 25%/TPU35(17MI) 75%	aprovado 340N com 100% falha coesiva em espuma

Conforme mostra a tabela acima, todas as amostras testadas apresentaram uma forte adesão à espuma. A Figura 1 mostra a área superficial da amostra representativa (50/50 ENR86/TPU35(17MI)). Conforme indicado nesta figura, a falha foi 100% coesiva por natureza e dentro da espuma de poliuretano. Esse resultado comprova a forte adesão entre a folha, formada com a composição da invenção, e a espuma.

Esse procedimento de teste foi repetido, com exceção de uma folha moldada por compressão da composição 50/50 que foi utilizada em lugar de uma folha extrudada. Neste caso, uma falha coesiva de 75% foi observada na espuma de poliuretano, e uma falha adesiva de 25% foi observada na interface folha/espuma. Esse resultado também evidencia a forte adesão entre a folha formada com a composição da invenção e a espuma de poliuretano.

Morfologia

A morfologia das folhas extrudadas, preparadas com composições de 50/50, 75/15 e 25/75 [ENR86/TPU35(17MI)], conforme descrito na Tabela 2, foi examinada através de 5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os micrográficos são mostrados nas Figuras 3-8.

Preparação, Análise e Resultados das Amostras

A amostra foi cortada próximo ao centro da folha e aparada no núcleo, paralelamente ao sentido do fluxo. O 10 bloco aparado foi confrontado e cortado com uma faca de diamante num micrótomo Leica UCT, equipado com uma câmara de criosecção FCS. As seções foram cortadas a -70°C até uma espessura de aproximadamente 100 nm. Os cortes foram colocados em grades de cobre virgem de 400 mesh, e pós- 15 coradas com a fase vapor de uma solução de tetraóxido de rutênio a 0,5% por aproximadamente 10 minutos.

TEM - A imagem TEM em campo claro foi realizada num microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1230, operado a uma tensão de aceleração de 100 kV. As imagens 20 foram capturadas utilizando câmara digital Gatan 791 e 794, e processadas utilizando software Adobe Photoshop 7,0. Os resultados são os seguintes:

As Figuras 3 e 4 correspondem a uma composição 50/50 [ENR86/TPU35(17MI)]. As imagens mostraram que a 25 morfologia compreendia uma matriz de TPU contínua, com domínios discretos de ENR, variando de 0,5 micron a mais de 18 microns de comprimento, dispersados na matriz de TPU. As regiões em cinza nos domínios EO são oclusões de TPU e as regiões mais claras na seção são lacunas 30 resultantes de alguma desagregação das duas resinas.

As Figuras 5 e 6 correspondem à composição 75/25 [ENR86/TPU35(17MI)]. As imagens mostraram que a morfologia compreendia uma matriz contínua de ENR, com domínios orientados de TPU, variando de 0,5 micron a mais 35 de 29 microns de comprimento, dispersados na matriz ENR. As regiões mais claras (identificadas com setas) são lacunas decorrentes de desagregação das duas resinas.

As Figuras 7 e 8 correspondem à composição 25/75 [ENR86/TPU35(17MI)]. As imagens mostraram que a morfologia compreendia uma matriz contínua de TPU, com domínios não orientados de ENR, variando de 0,5 micron a 5 8,7 microns de comprimento, dispersados na matriz de TPU. As regiões mais claras (identificadas com setas) são lacunas decorrentes de alguma desagregação das duas resinas.

Nessas amostras, observou-se uma pequena desagregação ou 10 ruptura interfacial entre as duas fases. Esse é um achado inesperado, já que tipicamente quantidades maciças de desagregação ou ruptura interfacial são observadas em misturas de poliolefina/poliuretano incompatibilizadas.

Resistência de Fundido

15 A resistência de fundido da composição 50/50[ENR86/TPU35(17MI)] variou, de quase zero a aproximadamente 2 cN. Essa composição é apropriada para um reforço adesivo numa poliolefina termoplástica com resistência de fundido mais elevada. Tal reforço adesivo 20 pode ser co-extrudado com a poliolefina termoplástica, e pode ter uma espessura de 0,001 a 0,005".

REIVINDICAÇÕES

1. Peça automotiva, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um componente, preparado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 75, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.
- 10 2. Peça, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser uma peça automotiva interna.
3. Peça, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser uma pele de painel de instrumentos.
- 15 4. Peça, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser uma pele de painel de porta.
5. Peça, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser uma folha laminada espumada.
- 20 6. Peça automotiva interna, caracterizada pelo fato de compreender uma película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e sendo que a pelo menos uma camada ou substrato é formada/o de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70 e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.
- 25 7. Painel de instrumentos, caracterizado pelo fato de compreender uma película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formada/o de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.
- 30 8. Painel de porta, caracterizado pelo fato de compreender uma película compreendendo pelo menos duas

- camadas ou substratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formada/o da composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol e
- 5 sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.
9. Peça automotiva interna, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um componente formado do seguinte:
- 10 (a) uma película compreendendo pelo menos duas camadas ou substratos, e sendo que pelo menos uma camada ou substrato é formada/o de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 70, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc e (b) uma espuma de poliuretano.
- 15 10. Peça, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de a película ser aderida a uma superfície da espuma de poliuretano.
11. Painel de instrumentos, caracterizado pelo fato de compreender a peça, conforme definida na reivindicação 10.
- 20 12. Peça, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de a adesão entre a película e a espuma de poliuretano ser mais forte do que a adesão entre a espuma e outra película, preparada de uma composição compreendendo os mesmos componentes da película, exceto o
- 25 poliuretano à base de polidieno diol.
- 30

1/4



FIG.1

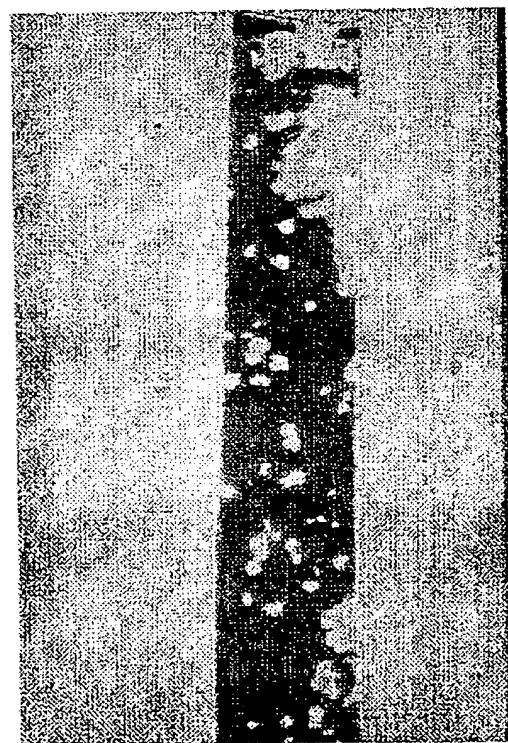


FIG.2

2/4

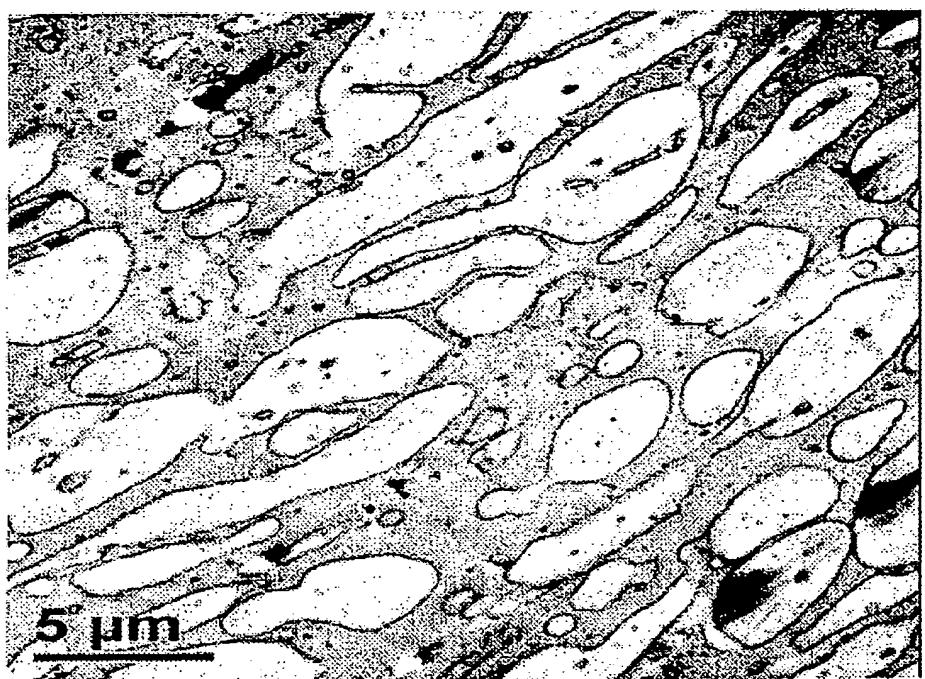


FIG.3

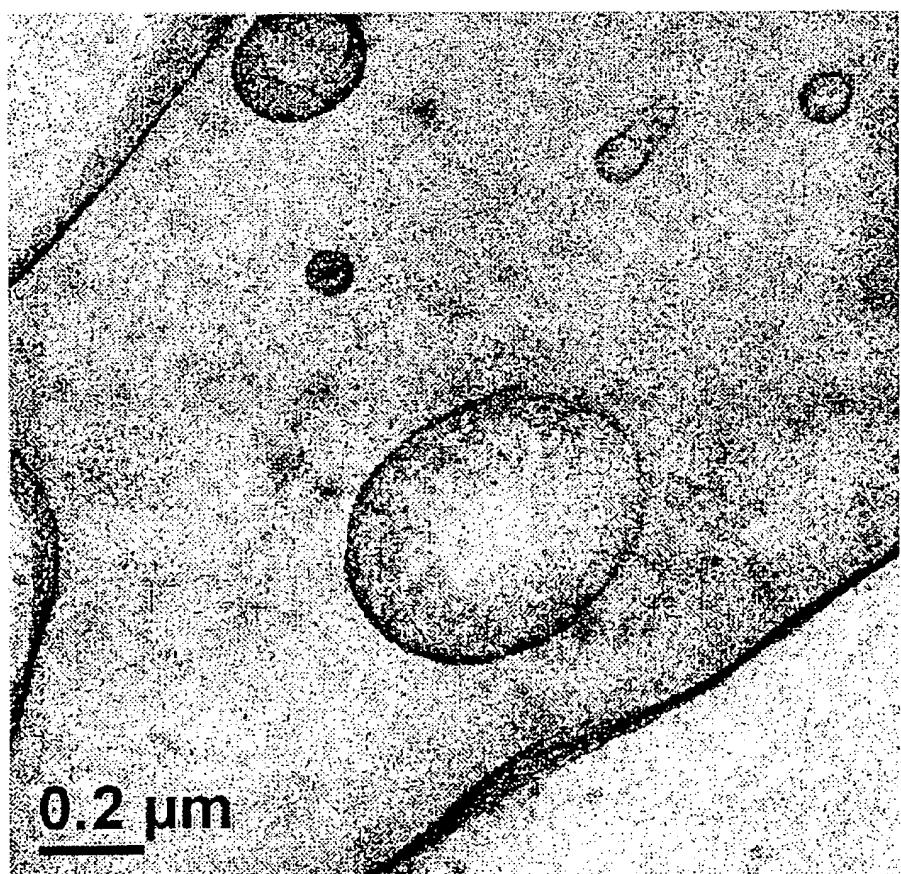


FIG.4

3/4

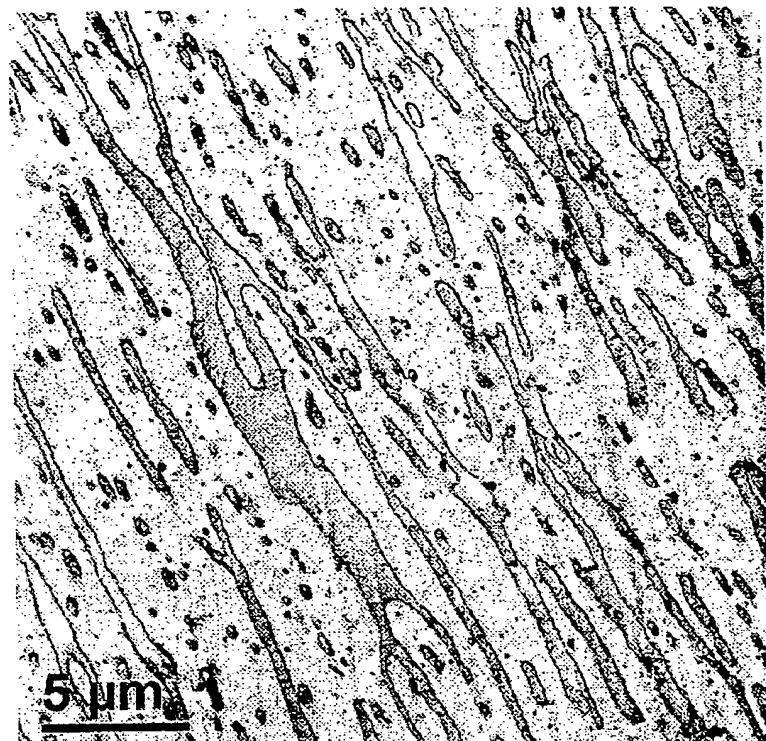


FIG.5

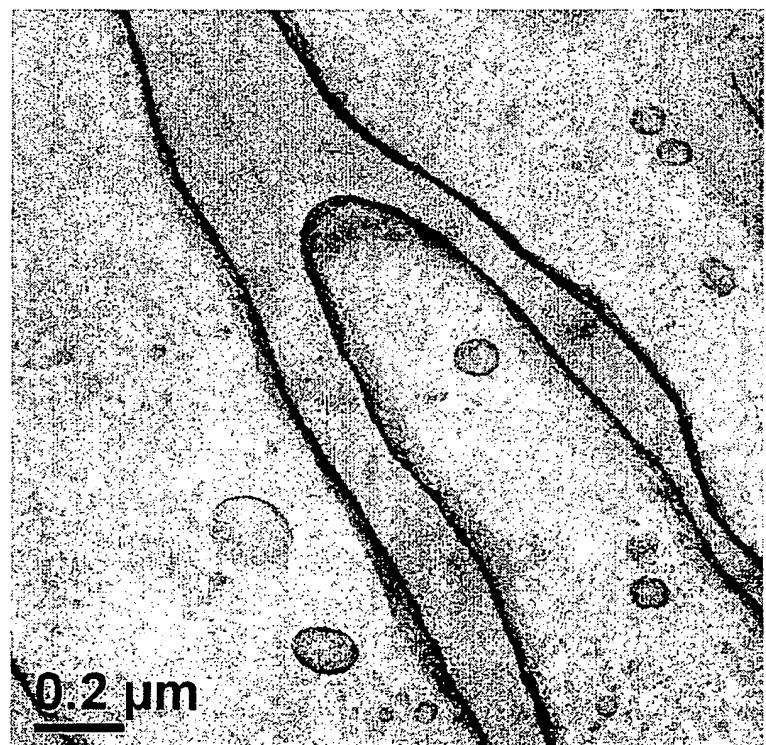


FIG.6

4/4

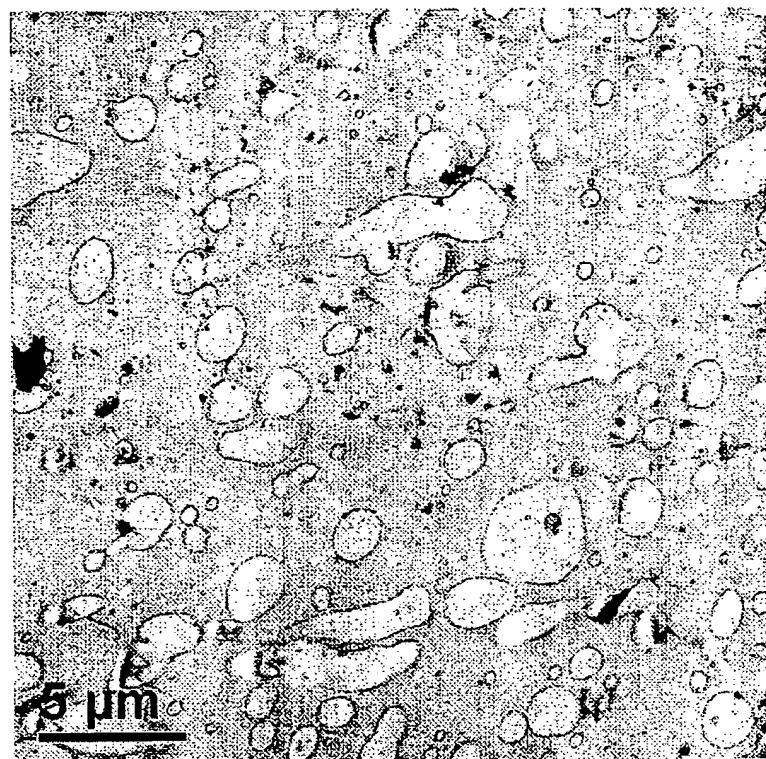


FIG.7

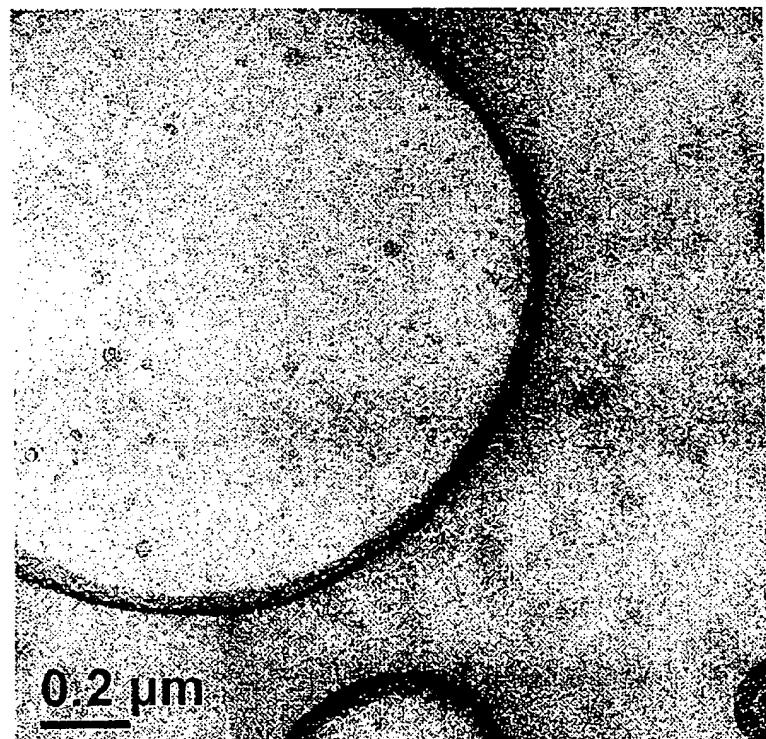


FIG.8

RESUMO

"PEÇA AUTOMOTIVA, PEÇA AUTOMOTIVA INTERNA, PAINEL DE INSTRUMENTOS E PAINEL DE PORTA".

A invenção refere-se a peças automotivas, compreendendo pelo menos um componente, preparado de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero aleatório de etileno/α-olefina e pelo menos um poliuretano à base de polidieno diol, e sendo que o pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina possui um PRR de -6 a 75, e uma densidade inferior ou igual a 0,93 g/cc.