



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

(21) PI 0712036-2 A2

BRPI0712036A2

(22) Data de Depósito: 09/05/2007
(43) Data da Publicação: 20/12/2011
(RPI 2137)

(51) Int.Cl.:
C08L 23/20
C08L 101/00

(54) Título: ADITIVOS DE PROCESSAMENTO DE POLÍMERO COMPATIBILIZADO

(30) Prioridade Unionista: 06/05/2006 US 60/798.834

(73) Titular(es): Jeffrey Jacob Cernohous

(72) Inventor(es): Jeffrey Jacob Cernohous

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel-shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007011185 de
09/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/136552de
29/11/2007

(57) Resumo: ADITIVOS DE PROCESSAMENTO DE POLÍMERO COMPATIBILIZADO A presente invenção refere-se a composições e métodos para aperfeiçoar o processamento em fusão de materiais poliméricos, e mais particularmente ao uso de aditivos de processamento de polímero compatibilizado para aumentar o processamento em fusão de matrizes poliméricas.

"ADITIVOS DE PROCESSAMENTO DE POLÍMERO COMPATIBILIZADO"

REFERÊNCIA REMISSIVA A PEDIDOS RELACIONADOS

Esse pedido reivindica prioridade para o pedido de patente provisional 60/798.834 depositado em 09 de maio de 2006.

**5 DECLARAÇÃO DE PESQUISA OU DESENVOLVIMENTO PATROCINADO POR
RECURSOS FEDERAIS**

A presente invenção não teve apoio de nenhum recurso federal.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a composições e métodos para melhorar o processamento em fusão de materiais poliméricos, e mais particularmente ao uso de aditivos de processamento de polímero compatibilizado para aumentar o processamento em fusão de materiais poliméricos. Em uma modalidade, um tensoativo é combinado com um lubrificante para formar um aditivo de processamento de polímero compatibilizado. Em uma modalidade preferida, o tensoativo é um oligômero de bloco anfifílico e o lubrificante é hidrofílico. Foi verificado que esses aditivos de processamento têm particularmente utilidade no aperfeiçoamento da capacidade de processamento de polímeros de poliolefina que são comumente utilizados em aplicações de filme fundido e soprado. Os aditivos de processamento da presente invenção têm também utilidade específica para melhorar a capacidade de processamento de polímeros cheios, incluindo aqueles cheios de materiais celulósicos.

20 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida ao fornecimento de uma solução eficaz em termos de custo para processar matrizes poliméricas. A presente invenção trata também do problema criado através do uso de elementos interferentes em matrizes poliméricas processáveis por fusão e o efeito adverso do elemento interferente sobre o desempenho de lubrificantes e meios auxiliares de processamento de polímero convencionais. WO20040254268 (Cernohous, e outros) descreve a combinação de um agente de acoplamento com um fluoropolímero para melhorar as propriedades físicas e capacidade de processamento de poliolefinas altamente cheias. Entretanto, níveis muito mais elevados de agentes de acoplamento e fluoropolímero (isto é, 1 – 2% em peso) são necessários para obter esses efeitos do que é típico para um aditivo de processamento de fluoropolímero (isto é, 0,05 – 0,1% em peso). Parece que isso é porque os aditivos de processamento descritos em WO20040254268 estão trabalhando por um mecanismo diferente do que aditivos de processamento de fluoropolímero convencionais. Especificamente, o aditivo de processamento em WO20040254268 parece aumentar a resistência à fusão da formulação compósita, tornando a mesma mais resistente à rasgadura de borda. Fluorotermoplásticos, incluindo PTFE são conhecidos na técnica para melhorar os polímeros cheios de resistência à fusão e são utilizados em WO2004025468. Adicionalmente, WO200402545268 descreve agentes de acoplamento que

têm um peso molecular relativamente elevado e índice de polidispersão. Isso é porque é sabido na técnica que agentes de acoplamento são mais eficazes em aperfeiçoar propriedades físicas se estiverem acima de seu peso molecular de emaranhado. Isso permite que os mesmos forneçam boa ligação interfacial entre a matriz e a carga. Entretanto, é sabido na 5 técnica que polímeros acima de seu peso molecular de emaranhado difundem mais lentamente na fusão do que aqueles que estão abaixo de seu peso molecular de emaranhado. Essas forças concorrentes (isto é, peso molecular e difusão) reduzem necessariamente a eficiência geral do agente de acoplamento em tensão interfacial em redução. Em aplicações de filme soprado, fluoropolímeros não podem ser utilizados em níveis de carga elevada visto 10 que podem transmitir névoa indesejável ao filme como resultado de sua incompatibilidade inerente com a matriz de poliolefina. Portanto, existe a necessidade de um aditivo de processamento que: 1) elimine defeitos de fusão na presença de cargas e aditivos interferentes, 2) não transmita névoa em filmes 3) não cause impacto negativo nas propriedades mecânicas da matriz de polímero e 4) sejam eficazes em uma faixa ampla de condições de processamento. O aditivo de processamento da presente invenção provê uma solução eficaz em 15 termos de custo para esse problema.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Materiais poliméricos possuem certas características viscoelásticas que, quando processadas por fusão, podem resultar em defeitos indesejáveis no material acabado. Isso é 20 particularmente evidente quando um polímero é processado por fusão acima de uma taxa de cisalhamento crítica. Isso pode fazer com que a superfície do extrusado apresente defeitos de fusão (por exemplo, fratura de fusão, asperaza superficial, rasgadura de borda, pele de tubarão). Um defeito de fusão comum é uma superfície áspera no extrusado, e é mencionado como fratura de fusão. Fratura de fusão é principalmente uma função da reologia do 25 polímero e temperatura e velocidade nas quais o polímero é processado. Esse fenômeno é particularmente problemático para materiais poliméricos que elementos interfrentes, incluindo cargas. A adição de cargas a sistemas poliméricos aumenta a viscosidade de fusão geral, desse modo tornando os mesmos mais difíceis de processar e defeitos de fusão mais prevalentes.

30 Materiais poliméricos processáveis por fusão, doravante mencionados como matrizes poliméricas e são freqüentemente combinados com certas cargas e/ou aditivos tanto para aumentar a economia como para transmitir características físicas desejáveis ao material processado. As cargas podem incluir vários materiais orgânicos ou inorgânicos misturados em todo o material hospedeiro polimérico. Por exemplo, fibras de madeira ou farelo de 35 madeira são freqüentemente incluídos com certos polímeros de hidrocarboneto para fazer um compósito que é apropriado como material de construção estrutural após processamento por fusão.

Aditivos de processamento de fluoropolímero são conhecidos na técnica que são capazes de diminuir defeitos de fusão em muitos materiais poliméricos. Acredita-se que funcionem pela formação de um revestimento dinâmico no equipamento de processamento e produzam deslizamento interfacial entre o equipamento de processamento e o material polimérico. Deslizamento interfacial nesse caso é definido como a redução de tensão superficial, e subsequentemente tensão de cisalhamento, entre a fusão de polímero e o equipamento de processamento. Fluoropolímeros são uma classe de materiais que são conhecidos por aperfeiçoarem a capacidade de processamento e eliminarem defeitos de fusão em composições termoplásticas. Entretanto, também é sabido na técnica que os fluoropolímeros podem ser menos eficazes ou mesmo não eficazes na presença de aditivos ou cargas com sítios reativos. Aditivos ou cargas tendo sítios reativos podem ter interações fortes com o fluoropolímero, desse modo evitando que o mesmo funcione adequadamente. Também é sabido que fluoropolímeros são materiais relativamente caros. Desse modo, níveis muito mais elevados de fluoropolímero devem ser utilizados para eliminar defeitos de fusão, uma solução que freqüentemente não é eficaz em termos de custo para a aplicação. Aditivos de processamento de fluoropolímero, devido à natureza dinâmica na qual revestem a matriz são conhecidos por serem eficazes somente em uma certa janela de "taxa de cisalhamento", nominalmente 200 s^{-1} a 2000 s^{-1} . Entretanto, muitos processos de fusão operam em faixas que expõem a matriz de polímero a graus mais elevados ou mais baixos de cisalhamento como resultado de seu tipo de processo específico, taxas de rendimento e equipamento. Por exemplo, taxas de cisalhamento muito baixas ($<100\text{ s}^{-1}$) são encontradas para processos que extrusam perfis grandes (por exemplo, extrusão de tubo) e taxas de cisalhamento muito elevadas ($>2000\text{ s}^{-1}$) são freqüentemente encontradas para processos de moldagem por injeção. Lubrificantes (isto é, estearatos, esteramidas, ceras) sofrem freqüentemente dos mesmos problemas. Lubrificantes são também problemáticos em que podem reduzir as propriedades físicas gerais do produto extrusado que é produzido e têm de ser utilizados em níveis de carga relativamente elevadas para serem eficazes. Desse modo, existe necessidade de se desenvolver um aditivo de processamento não reativo, eficaz em termos de custo que não causa impacto negativo sobre as propriedades físicas da matriz de polímero. Os aditivos revelados aqui oferecem uma solução eficaz em termos de custo para esses problemas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Meios auxiliares de processamento de polímero convencionais são aqueles materiais genericamente reconhecidos no campo de processamento em fusão como sendo capazes de fornecer deslizamento interfacial entre a fusão de polímero e o equipamento de processamento. Muitos fluoropolímeros são conhecidos que fornecem essa função que se baseiam em homo e copolímeros derivados a partir de difluoreto de vinilideno, hexafluoropropi-

leno e monômeros de tetrafluoroetileno.

Aditivos de processamento de polímero, quando utilizados em formulações comerciais são conhecidos por sua eficiência em aperfeiçoar o processamento de produtos poliméricos incluindo filme, folha, tubo, fio e cabo. É sabido na técnica que a adição de meios auxiliares de processamento de fluoropolímero em baixos níveis em uma formulação pode melhorar a qualidade superficial do produto pela eliminação de defeitos superficiais como fratura de fusão, evitar a ocorrência de acúmulo interno e/ou externo da matriz, e reduzir ou eliminar a formação de partículas de gel induzidas por processamento. O uso desse tipo de meio auxiliar de processamento de polímero pode diminuir também a pressão na fusão e a viscosidade aparente da fusão de polímero e desse modo causar impacto positivo em rendimento geral de extrusado ou permitir a utilização de temperaturas de processamento mais baixas. O aditivo de processamento da presente invenção mostra eficácia aperfeiçoada e é de uso mais econômico do que aditivos de processamento de fluoropolímero reconhecidos, convencionais.

Entretanto, os hidrogênios de metileno de fluoropolímeros contendo difluoreto de vinilideno são muito acídicos e são conhecidos por terem interações fortes com cargas tendo química superficial capaz de interações de base-ácido ou ligação de hidrogênio. Por esse motivo, tais materiais são freqüentemente ineficazes em aperfeiçoar capacidade de processamento de sistemas poliméricos contendo elementos orgânicos (por exemplo, materiais celulósicos) ou elementos interferentes inorgânicos (por exemplo, talco, sílica, alumina, fibras de vidro).

Matrizes poliméricas convencionalmente reconhecidas e elementos interferentes podem ser utilizados para formar a mistura polimérica apropriada para processamento em fusão. As matrizes poliméricas podem ser polímeros de hidrocarboneto ou não hidrocarboneto. Em uma modalidade, a matriz polimérica é um polímero baseado em olefina. Os elementos interferentes são genericamente aqueles materiais orgânicos ou inorgânicos utilizados como cargas ou aditivos na indústria de polímero (por exemplo, talco, mica, fibra de vidro, alumina, sílica).

Em outro aspecto da invenção, um material celulósico serve como o elemento interferente na matriz polimérica para formar uma mistura polimérica. Tais compósitos encontraram aplicação e uso extensos como materiais de construção. Entretanto, é sabido que compósitos de madeira de polímero (PWC) freqüentemente contêm 40 – 70% de fibra ou farelo de madeira na formulação. Como resultado, a viscosidade de fusão de sistemas de PWC é freqüentemente muito elevada, e a capacidade de processamento é extremamente ruim. Em extrusão de adorno de PWC, o extrusado pode sofrer de um fenômeno mencionado como rasgadura de borda. Esse se origina quando o material é processamento em uma taxa demasiadamente elevada, causando rasgadura regular e severa da superfície do compósito

extrusado. Os aditivos revelados aqui reduzem efetivamente torque, reduzem pressão de fusão e melhoram os defeitos de fusão em matrizes poliméricas cheias de materiais celulósicos.

A presente invenção considera um aditivo de processamento de polímero compatibilizado compreendendo um tensoativo e um lubrificante. Em uma modalidade preferida, o tensoativo é um oligômero de bloco anfifílico e o lubrificante é hidrofílico. A maioria dos oligômeros de bloco anfifílico da presente invenção tem um segmento compatível com poliolefina e um segmento compatível com lubrificante. Um exemplo de um tal material é um oligômero de bloco de polietileno-óxido de polietileno (comercialmente produzido por Baker Petrolite, Inc., Sugarland, TX). O lubrificante preferido utilizado na presente invenção é derivado de um oligômero ou polímero de óxido de polialquíleno. A combinação desses materiais produz um aditivo de processamento eficaz em termos de custo, superior para matrizes poliméricas.

A presente invenção também considera métodos para processamento por fusão das composições novas. Exemplos não limitadores de processos de fusão acessíveis a essa invenção incluem métodos como extrusão de filme soprado, extrusão de filme fundido, extrusão de perfil, extrusão de fibra, moldagem por injeção, moldagem a sopro, rotomoldagem e mistura em batelada.

Para fins da presente invenção, os seguintes termos utilizados nesse pedido são definidos como a seguir:

“**DEFEITOS DE FUSÃO**” significa problemas indesejáveis que surgem ao processar uma matriz de polímero em temperaturas elevadas e sob cisalhamento (por exemplo, fratura de fusão, aspereza superficial, rasgadura de borda, pele de tubarão)

“**ADITIVO DE PROCESSAMENTO DE POLÍMERO**” significa um material que quando adicionado a uma formulação melhora a capacidade de processamento em fusão da formulação (por exemplo, reduz defeitos de fusão).

“**MATRIZ POLIMÉRICA**” significa um material polimérico processável por fusão.

“**ELEMENTO INTERFERENTE**” significa um material que contém superfícies reativas ou sítios que têm afinidade a lubrificantes ou aditivos de processamento convencionais.

“**COMPOSIÇÃO PROCESSÁVEL POR FUSÃO**” significa uma formulação que é processada por fusão, tipicamente em temperaturas elevadas, por intermédio de uma técnica de processamento de polímero convencional como moldagem por extrusão ou injeção como exemplo.

“**TENSOATIVO**” significa um oligômero que aperfeiçoa a dispersão e uniformidade de um lubrificante em uma matriz polimérica, pela redução da tensão interfacial entre esses materiais.

“**LUBRIFICANTE**” significa um material que tem um ponto de fusão que é mais ba-

xo do que a temperatura de processamento em fusão da matriz de polímero e cuja viscosidade de fusão é menor do que 10.000 centipoise, sob condições de processamento em fusão.

5 “OLIGÔMERO” significa uma série de unidades de repetição monoméricas conectadas (isto é, AAAA) cujo peso molecular geral está abaixo do menor entre o peso molecular de emaranhado crítico conhecido para homopolímero correspondente ou 10.000 g/mol.

“POLÍMERO” significa uma série de unidades de repetição monoméricas conectadas (isto é, AAAA) cujo peso molecular geral está acima do menor entre seu peso molecular de emaranhado crítico ou 10.000 g/mol.

10 “OLIGÔMERO DE BLOCO” significa um oligômero tendo uma estrutura que compreende pelo menos dois blocos imiscíveis de unidades de repetição monoméricas (isto é, AAAA-BBBB).

“HIDROFÍLICO” significa polar (isto é, dispersável ou miscível em água).

“HIDROFÓBICO” significa não polar (isto é, miscível ou dispersável em óleo)

15 “COMPOSIÇÃO PROCESSÁVEL POR FUSÃO” significa uma formulação que é processada por fusão, tipicamente em temperaturas elevadas, por intermédio de uma técnica de processamento de polímero convencional como moldagem por injeção ou extrusão como exemplo.

20 “MATERIAL CELULÓSICO” significa materiais naturais ou artificiais derivados a partir de celulose. Materiais celulósicos incluem, por exemplo: farelo de madeira, fibras de madeira, pó de serra, aparas de madeira, fibras agrícolas, papel para jornal, papel, flax, cânhamo, cascas de grão, kenaf, juta, sisal, cascas de noz ou combinações dos mesmos.

25 As composições da presente invenção reduzem os defeitos de fusão encontrados quando matrizes poliméricas de processamento em fusão, que podem conter adicionalmente elementos interferentes. Para fins da invenção, composições de processamento em fusão são aquelas que são capazes de serem processadas enquanto pelo menos uma porção da composição está em um estado fundido. Métodos e equipamentos de processamento em fusão convencionalmente reconhecidos podem ser empregados no processamento das composições da presente invenção. Exemplos não limitadores de práticas de processamento em fusão incluem extrusão de filme soprado, extrusão de filme fundido, extrusão de perfil, moldagem por injeção, mistura em batelada, moldagem a sopro e rotomoldagem.

30 A matriz polimérica funciona como o polímero hospedeiro e é um componente primário da composição processável em fusão. Uma ampla variedade de polímeros convencionalmente reconhecidos na técnica como apropriados para processamento em fusão é útil como a matriz polimérica. A matriz polimérica inclui substancialmente polímeros que são às vezes mencionados como sendo difíceis de processar em fusão, especialmente quando combinado com um elemento interferente. Incluem polímeros tanto de hidrocarboneto como

de não hidrocarboneto. Os exemplos de matrizes poliméricos úteis incluem, porém não são limitados a, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, poliolefinas, poliestirenos, poliésteres, poli-carbonatos, policetonas, poliuréias, resinas de polivinil, poliacrilatos e polimetilacrilatos.

Matrizes poliméricas preferidas incluem polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polipropileno (PP), copolímeros de poliolefina (por exemplo, etileno-buteno, etileno-octeno, álcool de vinil etileno), poliestireno, copolímeros de poliestireno (por exemplo, poliestireno de alto impacto, copolímero de estireno butadieno acrilonitrila), poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, cloreto de polivinil (PVC), fluoropolímeros, Polímeros de cristal líquido, poliamidas, imidas de poliéster, sulfetos de polifenileno, polissulfonas, poliacetais, policarbonatos, óxidos de polifenileno, poliuretanos, elastômeros termoplásticos, epóxis, resinas alquídicas, melaminas, fenólicos, uréias, ésteres de vinil ou combinações dos mesmos. Matrizes poliméricas mais preferidas são poliolefinas.

Matrizes poliméricas que são derivadas de plásticos reciclados são também preferidas visto que são freqüentemente de custo mais baixo. Entretanto, como tais materiais são freqüentemente derivados de materiais vindo de fluxos de refugo múltiplo, tendo reologias de fusão muito diferentes. Isso pode tornar o material muito problemático para processar. O processamento de tais materiais com elementos interferentes pode ser ainda mais problemático. As composições de aditivo descritas aqui fornecem uma solução para esse problema. Isso deve ter um impacto comercial significativo visto que permitirá que plásticos reciclados, cheios de custo muito baixo sejam convertidos em produtos úteis em vez de serem aterrados.

A matriz polimérica é incluída nas composições processáveis por fusão em quantidades tipicamente aproximadamente maiores do que aproximadamente 30% em peso. Aqueles versados na técnica reconhecem que a quantidade de matriz polimérica variará dependendo, por exemplo, do tipo de polímero, tipo de elemento interferente, equipamento de processamento, condições de processamento e produto final desejado.

Matrizes poliméricas úteis incluem misturas de vários polímeros termoplásticos e misturas dos mesmos contendo aditivos convencionais como antioxidantes, estabilizadores de luz, cargas, fibras, agentes antibloqueio, estabilizadores de calor, modificadores de impacto, biocidas, compatibilizadores, meios de retardar chamas, plastificantes, taquificantes, substâncias corantes e pigmentos. A matriz polimérica pode ser incorporada na composição processável em fusão na forma de pós, pelotas, grânulos ou em qualquer outra forma extrusável.

O elemento interferente é genericamente qualquer carga ou aditivo convencional utilizado em composições de processamento em fusão que podem afetar adversamente a eficácia de meios auxiliares de processamento de polímero, convencionais. Em particular,

elementos interferentes podem afetar substancialmente a fratura de fusão de uma composição processável em fusão. Exemplos não limitadores de elementos interferentes incluem pigmentos, fibras de carbono, estabilizadores de luz de amina impedita, agentes antibloqueio, fibras de vidro, negro de fumo, óxido de alumínio, sílica, mica, materiais celulósicos, 5 ou um ou mais polímeros com grupos polares ou reativos. Os exemplos de polímeros com grupos reativos ou polares incluem, porém não são limitados a, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, funcionais, poliésteres, poliacrilatos e metacrilatos.

Em um aspecto da invenção, o elemento interferente é um material celulósico. Materiais celulósicos são comumente utilizados em composições processáveis em fusão para 10 transmitir características físicas específicas ou reduzir custo da composição acabada. Materiais celulósicos incluem, genericamente, materiais à base de madeira ou naturais tendo várias relações de aspectos, composições químicas, densidades e características físicas. Exemplos não limitadores de materiais celulósicos incluem farelo de madeira, fibras de madeira, pó de serra, aparas de madeira, papel para jornal, papel, linho, cânhamo, cascas de 15 arroz, kenaf, juta, sisal, cascas de amendoim. Combinações de materiais celulósicos, ou materiais celulósicos com outros elementos interferentes, também podem ser utilizados na composição processável em fusão.

A quantidade do elemento interferente na composição processável em fusão pode variar dependendo da matriz polimérica e das propriedades físicas desejáveis da composição acabada. Aqueles versados na técnica de processamento em fusão são capazes de 20 selecionar uma quantidade apropriada de um elemento interferente para casar com uma matriz polimérica específica para obter propriedades físicas desejáveis do material acabado. Tipicamente, o elemento interferente pode ser incorporado na composição processável em fusão em quantidades até aproximadamente 80% em peso. Adicionalmente, o(s) elemento(s) interferente(s) pode(m) ser fornecidos em várias formas dependendo das matrizes poliméricas específicas e aplicações de uso final.

O tensoativo do aditivo na presente invenção é escolhido de tal modo que seja anfifílico. Em uma modalidade preferida, o tensoativo tem um segmento hidrofílico e um hidrofóbico. O tensoativo da presente invenção é oligomérico. Modalidades preferidas da presente 30 invenção utilizam um oligômero de bloco anfifílico como tensoativo. Exemplos não limitadores de tensoativos úteis na presente invenção incluem: tensoativos aniônicos, tensoativos não iônicos, oligômeros funcionais terminais e oligômeros de bloco. Oligômeros de bloco de polietileno-b- óxido de etileno comercialmente disponíveis, e oligômeros de polietileno funcionalizados terminais (por exemplo, hidroxila, ácido carboxílico) são exemplos de tensoativos que têm utilidade específica na presente invenção.

Oligômeros de bloco anfifílico são tensoativos preferidos na presente invenção. Oligômeros de bloco são definidos como oligômeros que têm “blocos” de unidades monoméri-

cas de repetição (por exemplo, AAAAA-BBBBB). Na presente invenção, oligômeros de bloco anfifílicos são preferidos. Oligômeros de bloco anfifílico são definidos como tendo pelo menos dois blocos que são imiscíveis. Exemplos não limitadores de oligômeros de bloco anfifílico incluem aqueles contendo um bloco hidrofílico e um bloco hidrofóbico (por exemplo, polietileno-b-óxido de polietileno).

O lubrificante da presente invenção pode ser qualquer número de materiais que são convencionalmente utilizados em processamento em fusão. O lubrificante pode ser de natureza hidrofóbica, hidrofílica ou anfifílica. Exemplos não limitadores de lubrificantes incluem ceras de hidrocarboneto, estearatos de metal, estearatos, amidas de alquila e óxidos de

polialquíleno e glicóis. Polímeros de óxido de polietileno são conhecidos na técnica por ter propriedades lubrificantes. US 4.159.975 Praetorius e outros, descreve o uso de polietileno glicol (PEG) como lubrificante para termoplásticos. US 4.013.622 DeJuneas e outros, descreve a utilidade de PEG como um meio auxiliar de processamento para filme de polietileno.

US 4.855.360 Duchesne e outros e US 5.830.847 Blong e outros revelam que aditivos de processamento de fluoropolímero têm efeitos sinérgicos quando combinados com polímeros de polioxialquíleno, especialmente para sistemas termoplásticos contendo aditivos interferentes (por exemplo, estabilizadores de luz de amina impedida). Esse fenômeno é explicado pelo fato de que o polímero de polioxialquíleno polar tem afinidade preferencial para o aditivo interferente, desse modo limitando interação entre o fluoropolímero e o aditivo interferente e melhorando sua eficácia. De modo surpreendente, o requerente verificou que pela compatibilidade de um lubrificante, como óxido de polietileno, sua eficácia em reduzir defeitos de fusão é acentuadamente aperfeiçoada. Desse modo, concentrações mais baixas de aditivo de processamento compatibilizado são necessárias para eliminar defeitos de fusão, do que com um tensoativo ou lubrificante convencional sozinho.

A quantidade de meio auxiliar de processamento de polímero presente na composição processável em fusão depende de várias variáveis, como por exemplo, a matriz polimérica, o tipo e quantidade de elemento interferente, o tipo de equipamento de processamento em fusão, as condições de processamento e outros. Aqueles versados na técnica são capazes de selecionar uma quantidade apropriada de meio auxiliar de processamento de polímero para obter a redução desejada em deslizamento interfacial entre a matriz polimérica e o equipamento de processamento em fusão. Em uma modalidade preferida, o meio auxiliar de processamento de polímero é utilizado em 0,01 a 3,0 % em peso da matriz de polímero. Mais preferivelmente, o nível do meio auxiliar de processamento de polímero está entre 0,05 e 1,0% e mais preferivelmente entre 0,05 e 0,25%.

A razão de lubrificante para tensoativo pode ser variada. Entretanto, modalidades preferidas têm razões de lubrificante para tensoativo maiores do que 1:1, mais preferivelmente maiores do que 1,5:1 e mais preferivelmente maiores do que 2:1.

A composição processável em fusão da invenção pode ser preparada por qualquer de uma variedade de modos. Por exemplo, a matriz polimérica e o aditivo de processamento de polímero podem ser combinados por qualquer dos meios de mistura normalmente empregados na indústria de plástico, como com um moinho de composição, um misturador Banbury, ou um meio de extrusão de mistura no qual o aditivo de processamento é distribuído uniformemente em todo o polímero hospedeiro. O aditivo de processamento e o polímero hospedeiro podem ser utilizados na forma, por exemplo, de um pó, uma pelota, ou um produto granular. A operação de mistura é mais convenientemente realizada em uma temperatura acima do ponto de fusão ou ponto de amolecimento do aditivo de processamento, embora também seja exequível misturar em seco os componentes no estado sólido como materiais em partículas e então causar distribuição uniforme dos componentes por alimentação da mistura seca para um meio de extrusão de fusão de parafuso duplo. A mistura mesclada por fusão resultante pode ser extrusada diretamente na forma do formato final do produto ou peletizada ou de outro modo triturada em um tamanho em partículas desejado ou distribuição de tamanho e alimentada para um meio de extrusão, que será tipicamente um meio de extrusão de parafuso único, que processa em fusão a mistura mesclada para formar o formato de produto final.

O processamento em fusão é tipicamente executado em uma temperatura de 180° a 280°C, embora temperaturas operacionais ótimas sejam selecionadas dependendo do ponto de fusão, viscosidade de fusão e estabilidade térmica da composição. Tipos diferentes de equipamento de processamento de fusão, como meios de extrusão, podem ser utilizados para processar as composições processáveis em fusão da presente invenção. Meios de extrusão apropriados para uso com a presente invenção são descritos, por exemplo, por Rauwendaal, C., "Polymer Extrusion", 4^a edição, Hansen Gardner Publishers, 2001.

A matriz polimérica é incluída nas composições processáveis em fusão em quantidades aproximadamente tipicamente maiores do que aproximadamente 20% em peso. Aquelas versados na técnica reconhecem que a quantidade de matriz polimérica variará dependendo, por exemplo, do tipo de polímero, tipo de carga, equipamento de processamento, condições de processamento e produto final desejado.

A composição processável em fusão pode incluir também outros aditivos para transmitir atributos específicos para a composição compósita. Exemplos não limitadores de tais aditivos incluem antioxidantes, lubrificantes, estabilizadores de luz, agentes antibloqueio, estabilizadores de calor, biocidas, compatibilizadores, meios de retardar chamas, plastificantes, taquificantes, substâncias corantes e pigmentos.

A matriz polimérica pode ser incorporada na composição processável em fusão na forma de pós, pelotas, grânulos, ou em qualquer outra forma extrusável.

As composições processáveis em fusão podem ser utilizadas para fazer itens como

filmes, materiais de construção e componentes automotivos. Os exemplos incluem filme soprado, filme fundido, adorno residencial, componentes interiores automotivos, cobertura, partes laterais, componentes de janela e guarnição decorativa.

EXEMPLOS

5

Tabela 1. Chave de materiais para exemplos

material	Descrição
PP	P5M4K-007 um polipropileno 11.2 MFI comercialmente fornecido por Huntsman (Salt Lake City, UT)
HDPE	P4G4Z-011 Polietileno de alta densidade 0.8 MFI comercialmente fornecido por Huntsman (Salt Lake City, UT)
LLDPE	Barefoot Dowlex 2020G, comercialmente disponível a partir de Dow Chemical (Midland, MI)
FX5920A	Um PPA de fluoropolímero, comercialmente disponível a partir de 3M/Dyneon (Oakdale, MN)
Tensoativo	Unithox 450, um oligômero de óxido de polietileno-bloco de polietileno, comercialmente disponível a partir de Baker Petrolite Corporation (Sugarland, TX)
Lubrificante	Carbowax 8000, comercialmente disponível a partir de Dow Chemical (Midland, MI)
Fibra de madeira	Fibra de madeira dura de malha 40 comercialmente disponível a partir da American Wood Fibers (Schofield, WI)
sílica	Cinza vulcânica micronizada, comercialmente disponível a partir de Kansas Minerals Inc. (Mankato, KS)

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

I. COMPOSIÇÃO DE ADITIVO DE PROCESSAMENTO

Compostos aditivos de processamento foram preparados utilizando o seguinte protocolo. Aditivo de processamento e resina (LLDPE) foram misturados secos em um saco plástico e alimentados para dentro de um meio de extrusão de parafuso duplo de rotação em conjunto de interengrazamento de 27 mm utilizando um alimentador volumétrico e processado através de uma matriz de três filamentos (comercialmente disponível a partir da American Leistritz Extruder Corporation, Sommerville, NJ). Todas as amostras foram processadas em velocidade de parafuso de 150 rpm a 12,5 kg/h de rendimento geral utilizando o seguinte perfil de temperaturas: zona 1 = 150°C, zona 2 = 165°C, zona 3 = 180°C, zona 4 = 190°C, zona 5 = 190°C, zona 6 = 190°C, matriz = 190°C. Os filamentos resultantes foram extrusados subseqüentemente peletizados em pelotas de ~0,63 cm.

II. ESTUDOS DE PERFIL DE EXTRUSÃO

Perfis extrusados foram preparados e tesados utilizando o seguinte protocolo. Fibra

de madeira foi pré-seca por 4 horas a 93,33°C em um forno a vácuo em menos de 0,1 mmHg. Resina (PP ou HDPE), fibra de madeira foram então misturas secas em um saco plástico e alimentadas para dentro de um meio de extrusão de parafuso duplo de rotação em conjunto de interengrazamento de 27 mm utilizando um alimentador volumétrico e processado através de uma matriz de três filamentos (comercialmente disponível a partir da American Leistritz Extruder Corporation, Sommerville, NJ). Todas as amostras foram processadas em velocidade de parafuso de 150 rpm a 12,5 kg/h de rendimento geral utilizando o seguinte perfil de temperaturas: zona 1 = 150°C, zona 2 = 165°C, zona 3 = 180°C, zona 4 = 190°C, zona 5 = 190°C, zona 6 = 190°C, matriz = 190°C. Os filamentos resultantes foram extrusados subseqüentemente peletizados em pelotas de ~0,63 cm. As pelotas compósitas foram então misturadas a seco com a quantidade apropriada de composto aditivo de processamento e gravidade alimentada para dentro de um meio de extrusão de parafuso duplo cônico de 27 mm (comercialmente disponível a partir de C.W. Brabender, South Hackensack, NJ) adaptado com uma matriz de perfil de 2,54 cm x 0,635 cm. Todas as amostras foram processadas a 100 rpm de velocidade de parafuso utilizando o seguinte perfil de temperatura: zona 1 = 145°C, zona 2 = 185°C, zona 3 = 190°C, zona 4 = 190°C. A pressão e torque testemunhados sob essas condições de processamento foram registrados para cada amostra. O perfil resultante foi analisado em relação à qualidade superficial e grau de fratura de fusão foi determinado.

20 III. ESTUDOS DE EXTRUSÃO CAPILAR

A resina (por exemplo, LLDPE) foi misturada a seco com a quantidade apropriada de composto aditivo de processamento e alimentada por gravidade para dentro de um meio de extrusão de parafuso duplo cônico de 27 mm (comercialmente disponível a partir de C.W. Brabender, South Hackensack, NJ) adaptado com uma matriz capilar tendo uma abertura de perfil redondo de 0,254 cm. Todas as amostras foram processadas em várias velocidades de parafuso utilizando o seguinte perfil de temperatura: zona 1 = 145°C, zona 2 = 185°C, zona 3 = 190°C, zona 4 = 190°C. A pressão e torque testemunhados sob essas condições de processamento foram registrados para cada amostra. O perfil resultante foi analisado em relação à qualidade superficial e grau de fratura de fusão foi determinado.

30 IV. ESTUDOS DE EXTRUSÃO DE FILME SOPRADO

A resina (por exemplo, LLDPE) foi misturada a seco com a quantidade apropriada de composto aditivo de processamento e alimentada por gravidade para dentro de um meio de extrusão de parafuso único de 1,9 cm (comercialmente disponível a partir de C.W. Brabender, South Hackensack, NJ) adaptado com uma matriz de filme soprado e unidade de extração. A matriz tinha uma lacuna de 0,05 cm. Todas as amostras foram processadas em velocidade de parafuso de 75 rpm utilizando o seguinte perfil de temperatura: zona 1 = 145°C, zona 2 = 190°C, zona 3 = 190°C, zona 4 = 190°C. A pressão e torque testemunha-

dos sob essas condições de processamento foram registrados para cada amostra. O filme resultante foi analisado em relação à qualidade superficial e grau de fratura de fusão foi determinado.

TABELA 2. FORMULAÇÕES DE COMPOSTO ADITIVO DE PROCESSAMENTO
5 PARA OS EXEMPLOS COMPARATIVOS CE1 E EXEMPLOS 1 – 3

PPA	LLDPE	FX5920A	TENSOATIVO	LUBRIFICANTE
CE1	95	5	-	-
1	95	-	2,5	2,5
2	95	-	1,5	2,5
3	95	-	1	4

TABELA 3. FORMULAÇÕES DE PERFIL DE EXTRUSÃO PARA EXEMPLOS COMPARATIVOS CE2 – CE9 E EXEMPLOS 4 – 9

EXEMPLO	HDPE	PP	FIBRA DE MADEIRA	PPA	PPA%
CE2	50	-	50	-	
CE2		50	50	-	-
CE4	49	-	50	CE1	1
CE5	48	-	50	CE1	2
CE6	45		50	CE1	5
CE7		49	50	CE1	1
CE8		48	50	CE1	2
CE9		45	50	CE1	5
4	49		50	3	1
5	48		50	3	2
6	45		50	3	5
7		49	50	3	1
8		48	50	3	2
9		45	50	3	5

TABELA 5. FORMULAÇÕES DE EXTRUSÃO CAPILAR PARA EXEMPLOS COMPARATIVOS CE10 – CE17 E EXEMPLOS 10 – 17

EXEMPLO	LLDPE	SÍLICA	PPA	PPA %
CE10	100	-	-	-
CE11	99,5	0,5	-	-
CE12	99	-	CE1	1
CE13	98	-	CE1	2
CE14	96	-	CE1	4

CE15	98,5	0,5	CE1	1
CE16	97,5	0,5	CE1	2
CE17	95,5	0,5	CE1	4
10	99		3	1
11	98		3	2
12	96		3	4
13	98,5	0,5	3	1
14	97,5	0,5	3	2
15	95,5	0,5	3	4
16	98		1	1
17	98		2	1

TABELA 5. FORMULAÇÕES DE EXTRUSÃO DE FILME SOPRADO PARA EXEMPLOS COMPARATIVOS CE18 – CE25 E EXEMPLOS 18 – 23

EXEMPLO	LLDPE	SÍLICA	PPA	PPA %
CE18	100	-	-	-
CE19	99,5	0,5	-	-
CE20	99	-	CE1	1
CE21	98	-	CE1	2
CE22	96	-	CE1	4
CE23	98,5	0,5	CE1	1
CE24	97,5	0,5	CE1	2
CE25	95,5	0,5	CE1	4
18	99		3	1
19	98		3	2
20	96		3	4
21	98,5	0,5	3	1
22	97,5	0,5	3	2
23	96,5	0,5	3	4

TABELA 6. PRESSÃO, TORQUE E % DE DEFEITOS DE FUSÃO OBSERVADOS EM RELAÇÃO AOS EXEMPLOS COMPARATIVOS CE2 – CE24 E EXEMPLOS 4 – 23

EXEMPLO	TORQUE (mg)	PRESSÃO (MPa)	DEFEITOS DE FUSÃO
CE2	1900	1300	75
CE3	900	600	100
CE4	1900	1300	75
CE5	1900	1275	75

CE6	1900	1300	75
CE7	880	600	100
CE8	880	600	100
CE9	880	600	100
CE10	3950	1860	100
CE11	4050	1980	100
CE12	3650	1800	75
CE13	3120	2990	0
CE14	2650	1710	0
CE15	3850	1950	100
CE16	3700	1900	100
CE17	2850	1780	60
CE18	3860	1420	100
CE19	4050	1990	100
CE20	3150	1330	25
CE21	2670	1230	0
CE22	2230	1160	0
CE23	3320	1560	75
CE24	2890	1410	10
CE25	2430	1270	0
4	1250	970	75
5	1180	900	60
6	1000	840	25
7	780	600	80
8	700	580	40
9	660	570	20
10	2400	990	10
11	2240	950	0
12	1920	840	0
13	2510	970	0
14	1850	860	0
15	1790	780	0
16	2810	1030	25
17	2560	980	25
18	2700	980	50
19	2250	810	0

20	1950	750	0
21	2700	840	0
22	2200	800	0
23	1950	750	0

A partir dos exemplos dados acima, o aditivo de processamento da presente invenção reduz efetivamente pressão, torque e melhora a capacidade de processamento de matrizes poliméricas com e sem elementos interferentes presentes.

- A partir da revelação acima dos princípios gerais da presente invenção e da descrição detalhada precedente, aqueles versados nessa técnica compreenderão prontamente as várias modificações às quais a presente invenção é suscetível. Portanto, o escopo da invenção deve ser limitado somente pelas seguintes reivindicações e equivalentes do mesmo.
- 5

REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo de processamento, **CARACTERIZADO** por compreender:

- (a) um lubrificante; e
- (b) um tensoativo.

5 2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o lubrificante é hidrofílico.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o lubrificante é hidrofóbico.

10 4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o lubrificante é um oligômero ou polímero de óxido de polialquíleno.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo é um oligômero de bloco.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo é um oligômero de polietileno-bloco-óxido de polialquíleno.

15 7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo é um oligômero funcionalizado terminal.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo tem um peso molecular geral menor do que 5.000 g/mol.

20 9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo tem um peso molecular geral menor do que 2.500 g/mol.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo tem um peso molecular geral menor do que 1.000 g/mol.

11. Composição de matéria, **CARACTERIZADA** por compreender:

- (a) uma matriz de polímero
- (b) um lubrificante; e
- (c) um tensoativo.

25 12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a matriz polimérica é poliolefina polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polipropileno (PP), copolímeros de poliolefina (por exemplo, etileno-buteno, etileno-octeno, álcool de vinil etileno), poliestireno, copolímeros de poliestireno (por exemplo, poliestireno de alto impacto, copolímero de estireno butadieno acrilonitrila), poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, cloreto de polivinil (PVC), fluoropolímeros, Polímeros de cristal líquido, poliamidas, imidas de poliéster, sulfetos de polifenileno, polissulfonas, poliacetais, policarbonatos, óxidos de polifenileno, poliuretanos, termoplásticos

35 13. Composição, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a matriz polimérica é derivada a partir de um material reciclado.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a matriz polimérica é uma poliolefina.
15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a poliolefina é derivada de um material reciclado.
- 5 16. Composição de matéria, **CARACTERIZADA** por compreender:
 (a) uma matriz de polímero
 (b) um elemento interferente
 (c) um lubrificante; e
 (d) um tensoativo.
- 10 17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o elemento interferente inclui pelo menos um entre pigmentos, fibras de carbono, estabilizadores de luz, estabilizadores de calor, agentes antiestáticos, hidrotalcite, agentes antibloqueio, fibras de vidro, negro de fumo, óxido de alumínio, sílica, mica, carbonato de cálcio, ou um ou mais polímeros com grupos reativos ou polares.
- 15 18. Composição, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um polímero com grupos reativos ou polares inclui poliamidas, poliimidas, poliolefinas funcionais, poliésteres, poliacrilatos e metacrilatos.
- 20 19. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o elemento interferente é um material celulósico incluindo farelo de madeira, fibras de madeira, fibras agrícolas, pó de serra, aparas de madeira, papel para jornal, papel, linho, cânhamo, cascas de grão, kenaf, juta, sisal, cascas de noz ou combinações dos mesmos.
- 25 20. Composição, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o elemento interferente compreende entre 0 e 80% em peso da composição.
21. Composição, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o elemento interferente compreende entre 25 e 65 % em peso da composição.
22. Método para formar um artigo, **CARACTERIZADO** por compreender processamento em fusão da composição de acordo com as reivindicações 11 ou 16.
23. Método, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição não apresenta defeitos de fusão após processamento em fusão.
- 30 24. Método, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processamento em fusão inclui extrusão de filme, extrusão de fibra, extrusão de perfil, moldagem por injeção e moldagem a sopro.
- 35 25. Método, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método é utilizado para formar filmes, fibras, materiais de construção e componentes automotivos.

RESUMO

“ADITIVOS DE PROCESSAMENTO DE POLÍMERO COMPATIBILIZADO”

A presente invenção refere-se a composições e métodos para aperfeiçoar o processamento em fusão de materiais poliméricos, e mais particularmente ao uso de aditivos de processamento de polímero compatibilizado para aumentar o processamento em fusão de matrizes poliméricas.