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

(21) **PI0615500-6 A2**

(22) Data de Depósito: 10/07/2006
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)

BRPI0615500A2

(51) Int.Cl.:
C08F 255/04
C08L 51/06
C09J 151/06

(54) Título: **COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO PELO MENOS UM POLÍMERO DE ETILENO/(ALFA)-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE ETILENO/(ALFA)-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, E ARTIGO**

(30) Prioridade Unionista: 11/07/2005 US 60/698,183

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

(72) Inventor(es): Benjamin R. Rozenblat, Cynthia L. Rickey, Randall M. Contala, Selim Yalvac, Teresa P. Karjala

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006026689 de 10/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/008765de 18/01/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO PELO MENOS UM POLIMERO DE ETILENO/º-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE ETILENO/º-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, E ARTIGO. A invenção refere-se às composições contendo pelo menos uma poliolefina enxertada com silano, e em particular, às composições contendo pelo menos um polímero de etileno/º-olefina enxertados com silano tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177ºC (350ºF), e adesivos contendo as mesmas. Numa incorporação o polímero de etileno/º-olefina enxertados com silano é formado a partir de um polímero de etileno/º-olefina que tem uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5. A invenção refere-se também à preparação dos polímeros enxertados com silano, reagindo, por exemplo, um polímero de etileno/º-olefina com pelo menos um composto silano e pelo menos um iniciador.

"COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO PELO MENOS UM POLÍMERO DE ETILENO/α-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE ETILENO/α-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, E ARTIGO"

Campo da invenção

A presente invenção refere-se às composições contendo polímeros poliolefínicos enxertados com silano (ou "silanados"), e em particular, polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), à preparação de formulações de adesivos úteis, outras aplicações e artigos confeccionados com os mesmos, e métodos para preparar os mesmos. Os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano são preferivelmente formados a partir de polímeros de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5.

Histórico da invenção

Há necessidade de formulações de adesivos sensíveis à pressão (PSA) e de adesivos de matéria fundida quente (HMA) de baixa viscosidade, livres de solvente que mantenham força adesiva em altas temperaturas de uso (por exemplo, 40°C (104°F) ou maiores).

Há também necessidade de formulações de adesivos de baixa viscosidade, livres de solvente que possam ser usados numa variedade de aplicações, incluindo, mas não se limitando a, vedação de caixas e cartuchos, automotiva, em artes gráficas, em não tecidos, em montagem de painel, em fitas de alto desempenho, em adesivos de matéria fundida quente de contato, em revestimentos de papelão, em tintas, em produtos cosméticos e de cuidado pessoal, vedantes e em concentrados de aditivos e de cores, em fitas adesivas de tapetes, e em adesivos de trabalho em madeira.

No momento, alguns dos adesivos sensíveis à pressão (PSA) de alto desempenho baseados em copolímeros em blocos de estireno (SBCs) de alto peso molecular (MW) podem ser

produzidos apenas usando solventes. Eles não podem ser aplicados a partir de matéria fundida quente, devido à sua elevada viscosidade (peso molecular). A tendência é usar adesivos livres de solvente tanto por razões ambientais como as de custo. Igualmente, matérias fundidas quentes reativas baseadas na química de uretano são caras e apresentam questões de segurança, uma vez que utilizam química de isocianato.

A publicação U.S. n° 2005/0043455 divulga ceras de copolímeros ou homopolímeros poliolefínicos cristalinos, modificados via radicais livres com um composto de silano, e tendo uma viscosidade, medida a 170°C, entre 10 e 50.000 mPa.s, e um calor de fusão >10 J/g. O composto de silano usado para modificação inclui pelo menos uma dupla ligação olefínica e pelo menos um radical alcoxi ligado diretamente a silício. As ceras de poliolefinas usadas para modificação são preparadas usando um catalisador de metaloceno (vide resumo). Esta referência divulga o uso de altos níveis de iniciador por radicais livres, de 0,1 a 10 por cento em peso, baseado na cera de poliolefina, em relação à quantidade de silano empregada, de 0,1 a 40 por cento em peso, baseado na cera de poliolefina, (por exemplo, vide parágrafos [0097], [0098] e [0116]). A patente européia, EP 0 944 670 B1, divulga uma composição de elastômero polimerizável que inclui um elastômero de interpolímero de etileno/alfa-olefina enxertado com silano com uma dureza (Shore A) ≤ 85, e, opcionalmente um polímero olefínico cristalino. Exposição à umidade converte a composição reticulável numa composição de elastômero reticulado e enxertado, não porosa que tem uma dureza (Shore A) ≤ 85 e uma resistência à abrasão que é maior que aquela da composição reticulável (vide resumo). Esta patente divulga o uso de uma quantidade preferida de silano de 0,1 a 3,5 por cento em peso, e níveis relativamente elevados de iniciador, com uma razão de silano para iniciador de 10:1 a 30:1 (por exemplo, vide parágrafos

[0026] e [0027]).

A publicação internacional n° WO 2005/100501 divulga um artigo compreendendo (1) um componente funcionalizado, (2) uma agente de pegajosidade, e (3) um polímero olefínico, compreendendo uma o mais olefinas de C_3 a C_{40}, opcionalmente uma ou mais diolefinas, e menos que 5 mols de etileno, e tendo película de ponto T ("Dot T-Peel") de um Newton ou mais, um índice de ramificação (g') de 0,95 ou manos, medido no Mz do polímero, e um Mw de 100.000 ou menos. O componente funcional é selecionado do grupo consistindo de polímeros funcionalizados, oligômeros funcionalizados e agentes nucleantes beta (vide resumo). Os exemplos experimentais nesta referência se direcionam principalmente a polímeros baseados em polipropileno enxertados com anidrido maleico.

A patente U.S. n° 5.824.718 divulga polímeros de etileno substancialmente lineares enxertado com silano, curáveis, que são úteis como revestimentos de fios e cabos, tiras de vedação, fibras. Estes polímeros enxertados com silano podem estar com carga ou sem carga, e curam rapidamente em relação a muitos revestimentos comerciais (vide resumo). Esta patente divulga polímeros baseados em etileno/α-olefina com um índice de fusão (I_2) preferido de 0,5 a 200 g/10 min (por exemplo, vide coluna 4, linhas 7-10). Vide também patentes relacionadas, patentes U.S. n°s 5.741.858 e 6.084.935. A patente U.S. n° 4.806.594 divulga composição curável por água compreendendo: (a) pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo de homopolímeros enxertados com silano de etileno, propileno, ou 1-buteno (vide resumo). Nos exemplos desta patente, um polietileno de peso molecular relativamente alto é silanado (vide Exemplos 1-19).

A patente U.S. n° 5.995.474 divulga uma composição de adesivo que compreende uma poli(α-olefina) largamente amorfa enxertada com silano, preparada enxertando nesta poli(α-olefina) amorfa um composto de silano tendo de 1-3 grupos alcoxi, fixados diretamente ao silício, e pelo

menos uma parcela contendo dupla ligação olefínica, e depois reticulando a composição de adesivo por meio de água (vide resumo). Esta patente direciona-se principalmente para polímeros baseados em propileno. Divulgam-se polímeros enxertados adicionais nas patentes U.S. n°s 5.994.474, 5.705.565, 6.414.102, 6.043.401, 5.498.809, 5.266.627 e na EP 0850138 B1. Divulgam-se composições de misturas enxertadas nas patentes U.S. n°s 6.395.791, 6.583.222 e 6.583.188. As seguintes patentes/pedidos de patentes são direcionadas principalmente aos polímeros-base; patentes U.S. n°s 6.172.015, 6.335.410, 4.039.560, U.S. 2003114322 (WO 01/072855), WO 03/087178, WO 03/040201, WO 90/01503, WO 04/031292, e WO 04/035680.

Há necessidade de poliolefinas silanadas com excelentes propriedades de aderência para uso em composições de adesivos. Há necessidade ainda de adesivos livres de solventes tanto por razões ambientais como de custo. Estes temas podem ser satisfeitos pelas poliolefina silanadas da invenção, e pelas formulações de adesivos baseadas nestas poliolefinas. Os polímeros silanados nas formulações de adesivos têm desempenho semelhante ao das fitas de alto desempenho baseadas em SBC, sem a necessidade de um solvente. Ademais, os polímeros poliolefínicos silanados aqui descritos são mais baratos e mais seguros de usar. Além disso, a química de silano curável por umidade permite se usar adesivos de matéria fundida quente, tais como em aplicações automotivas sob a capota do motor, que requerem capacidades de desempenho em alta temperatura (40°C (104°F) ou acima). As poliolefinas silanadas da invenção podem ser usadas para preparar formulações de adesivos tanto para aplicações sensíveis à pressão como de matéria fundida quente.

Sumário da invenção

A invenção refere-se às misturas de poliolefinas e poliolefinas enxertadas com silano, em particular às composições contendo pelo menos um polímero de etileno/α-

olefina enxertado com silano tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F). Os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano e curados se formam a partir de polímeros de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5.

A invenção provê também formulações de adesivos, baseadas nestes polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano. Estas composições de adesivos têm excelente propriedades adesivas, incluindo uma temperatura de falha de aderência pelicular (PAFT) maior ou igual a 43°C (110°F), e uma temperatura de falha de aderência por cisalhamento (SAFT) maior ou igual a 60°C (140°F).

A invenção provê também a preparação de polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano, reagindo um polímero de etileno/α-olefina, tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5, com pelo menos um composto de silano e pelo menos um iniciador, e onde a razão ponderal do "pelo menos um composto de silano" para o "pelo menos um iniciador" é de 20:1 a 400:1, preferivelmente de 30:1 a 400:1, mais preferivelmente de 30:1 a 200:1, e ainda mais preferivelmente de 30:1 a 100:1. Noutro aspecto, a razão ponderal do "pelo menos um composto de silano" para o "pelo menos um iniciador" é de 40:1 a 400:1, preferivelmente de 40:1 a 200:1, e mais preferivelmente 40:1 a 100:1.

A invenção provê também composições contendo pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano, formado a partir de pelo menos um composto de silano, e onde a quantidade de composto de silano que é enxertado no polímero de etileno/α-olefina é maior que 0,25 por cento em peso, preferivelmente maior que 0,5 por cento em peso, mais preferivelmente maior que 1 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente maior que 2 por cento em peso, baseada no peso total da composição reativa.

Numa incorporação da invenção, o polímero de etileno/α-olefina contém uma razão de grupos terminais vinila para

a soma de todas as insaturações (vinila, vinilideno, cis, e trans), R_v, entre 0,001 e 0,5, preferivelmente entre 0,01 e 0,4, e mais preferivelmente entre 0,1 e 0,3, determinada por NMR de ^1H.

A invenção provê também outras poliolefinas enxertadas com silano, tais como polímeros de propileno/α-olefina enxertados com silano, e provê misturas de poliolefinas enxertadas com silano, discutidas abaixo.

A invenção provê ainda resinas e composições que contêm pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e onde a composição tem propriedades mecânicas melhores, comparadas com as de uma composição semelhante contendo o polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado. As propriedades mecânicas tanto da composição inventiva como da composição comparativa são medidas usando as mesmas condições de teste.

As poliolefinas enxertadas com silano da invenção podem compreender dois ou mais aspectos e/ou incorporações aqui descritos.

As composições da invenção podem compreender dois ou mais aspectos e/ou incorporações aqui descritos.

Os métodos ou processos da invenção podem compreender dois ou mais aspectos e/ou incorporações aqui descritos.

Descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra perfis de tensão-deformação de resinas enxertadas com silano curadas e as respectivas resinas-base (EO1 e EO2).

A Figura 2 mostra perfis de "módulo de armazenamento (G') contra temperatura" de resinas enxertadas com silano curadas e as respectivas resinas-base (EO1 e EO2).

A Figura 3 mostra perfis de TMA (Analisador termomecânico) de resinas enxertadas com silano curadas e as respectivas resinas-base (EO1 e EO2).

A Figura 4 mostra perfis de "aderência pelicular ao aço inoxidável contra o tempo" para duas resinas silanadas

curadas.

A Figura 5 mostra perfis de "SAFT (temperatura de falha de aderência por cisalhamento) contra o tempo" de duas resinas silanadas curadas.

Descrição detalhada da invenção

Poliolefinas silanadas

A presente invenção às misturas de poliolefinas e poliolefinas enxertadas com silano, em particular, aos polímeros de etileno/α-olefina enxertado com silano, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), e às composições baseadas nestes polímeros. Os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano se formam a partir de polímeros de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5. Os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano pode ser curados (reticulados) em resposta a exposição à umidade, e a reação de cura pode ser acelerada na presença de um catalisador de cura ou ativador. A invenção provê também formulações adesivas preparadas a partir de tais polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano.

Numa incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano têm uma viscosidade de matéria fundida de 2.000 cP a 50.000 cP. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e subfaixas de 2.000 cP a 50.000 cP. Mede-se a viscosidade de matéria fundida usando um viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferivelmente, a viscosidade de matéria fundida é de 4.000 cP a 40.000 cP, e mais preferivelmente de 5.000 cP e 30.000 cP. Noutra incorporação, a viscosidade de matéria fundida é de 4.000 cP a 20.000 cP, e mais preferivelmente de 6.000 cP e 18.000 cP.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano têm um peso molecular médio numérico de 5.000 a 25.000, preferivelmente de 6.000 a 20.000, e mais preferivelmente de 7.000 a 16.000. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores

individuais e subfaixas na faixa de 5.000 a 25.000. Noutra incorporação o peso molecular médio numérico é de 6.000 a 15.000, e mais preferivelmente de 7.000 a 14.000. Todos os pesos moleculares, aqui divulgados, têm a unidade "grama/mol".

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano têm um peso molecular médio ponderal de 10.000 a 50.000, preferivelmente de 12.000 a 40.000, e mais preferivelmente de 14.000 a 32.000. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e subfaixas na faixa de 10.000 a 50.000. Noutra incorporação, o peso molecular médio ponderal é de 10.000 a 40.000, preferivelmente de 11.000 a 30.000, e mais preferivelmente de 12.000 a 26.000. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e subfaixas na faixa de 10.000 a 40.000.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano têm uma distribuição de peso molecular de 1 a 5, preferivelmente de 1 a 3,5 ou de 1,5 a 4, e mais preferivelmente de 2 a 3. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e subfaixas de distribuição de peso molecular na faixa de 1 a 5.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano têm uma densidade de 0,855 g/cm^3 a 0,93 g/cm^3, e preferivelmente de 0,86 g/cm^3 a 0,90 g/cm^3, e mais preferivelmente de 0,865 g/cm^3 a 0,895 g/cm^3. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e subfaixas de densidade na faixa de 0,84 g/cm^3 a 0,93 g/cm^3.

A presente invenção provê ainda um processo para preparar os polímeros de etileno/α-olefina enxertados com silano da invenção, enxertando parcelas de silano nas insaturações residuais da cadeia polimérica e/ou grupos saturados na cadeia polimérica de um polímero de etileno/α-olefina. O polímero pode estar presente numa mistura de duas ou mais poliolefinas.

Numa incorporação, a quantidade de silano usado na reação

de enxertio é maior ou igual a 2 por cento em peso, preferivelmente maior ou igual a 3 por cento em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 5 por cento em peso, baseado no peso total da composição reativa, e a razão ponderal de silano para iniciador é de 20:1 a 400:1, preferivelmente de 30:1 a 400:1, mais preferivelmente de 30:1 a 200:1, e ainda mais preferivelmente de 30:1 a 100:1, incluindo todos os valores individuais de razões e subfaixas de 20:1 a 400:1. Divulgam-se aqui estas razões individuais e subfaixas. Noutra incorporação, a razão ponderal de silano para iniciador é de 40:1 a 400:1, preferivelmente de 40:1 a 300:1, mais preferivelmente de 40:1 a 200:1, e ainda mais preferivelmente de 40:1 a 100:1.

Noutra incorporação, a quantidade de constituintes silano enxertado na cadeia poliolefínica é maior que 0,5 por cento em peso, baseado no peso total da composição reativa (ou baseado no peso inicial de compostos de silano adicionados na composição reativa), determinada por análise FTIR. Numa incorporação adicional, esta quantidade é maior que dois por cento em peso. Todos os valores individuais e subfaixas maiores que 0,5 por cento em peso são consideradas dentro dos limites da abrangência desta invenção, e aqui se divulgam.

Noutra incorporação ainda, o polímero de etileno/α-olefina contém uma razão e grupos terminais vinila para a soma de todas as insaturações (vinila, vinilideno, cis, e trans), R_v, de 0,001 a 0,5, preferivelmente de 0,01 a 0,4, e mais preferivelmente de 0,1 a 0,3, determinada por NMR de ^1H. Todos os valores individuais de razão e subfaixas de 0,001 a 0,5 aqui se incluem e se divulgam.

A invenção provê ainda composições que contêm pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e sendo que a composição tem uma resistência à ruptura média maior que a resistência à ruptura média de uma composição semelhante, compreendendo

o polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado. Numa incorporação preferida, a resistência à ruptura média da composição inventiva é maior que a resistência à ruptura média da composição semelhante em pelo menos 15 por cento, preferivelmente em pelo menos 25 por cento, e muitíssimo preferivelmente em pelo menos 50 por cento.

A invenção provê ainda composições que contêm pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e sendo que a composição tem uma elongação na ruptura média maior que a elongação na ruptura média de uma composição semelhante, compreendendo o polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado. Numa incorporação preferida, a elongação na ruptura média da composição inventiva é maior que a elongação na ruptura média da composição semelhante em pelo menos 15 por cento, preferivelmente em pelo menos 25 por cento, ainda mais preferivelmente em pelo menos 50 por cento, e muitíssimo preferivelmente em pelo menos 100 por cento.

A invenção provê ainda composições que contêm pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e sendo que a composição tem uma energia na ruptura média maior que a energia na ruptura média de uma composição semelhante, compreendendo o polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado. Numa incorporação preferida, a energia na ruptura média da composição inventiva é maior que a energia na ruptura média da composição semelhante em pelo menos 15 por cento, preferivelmente em pelo menos 25 por cento, ainda mais preferivelmente em pelo menos 50 por cento, e muitíssimo preferivelmente em pelo menos 100 por cento ou 125 por cento.

A invenção provê ainda composições que contêm pelo menos

um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, e sendo que a composição tem um módulo de armazenamento, G', entre 10^4 e 10^6 dina/cm^2, numa temperatura de 100°C a 150°C.

A invenção provê ainda composições que contêm pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, e sendo que a diferença porcentual absoluta no módulo de armazenamento, G', da composição inventiva a 150°C, e o módulo de armazenamento da composição inventiva a 100°C, é menor que 50 por cento, preferivelmente menor que 25 por cento, e mais preferivelmente menor que 20 por cento.

A invenção provê ainda composições que contêm pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e sendo que a composição tem uma "profundidade de penetração de sonda TMA a -1 mm" numa temperatura que é maior que a "profundidade de penetração de sonda TMA a -1 mm" de uma composição semelhante, compreendendo o polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado. Numa incorporação preferida, a temperatura da "profundidade de penetração de sonda TMA a -1 mm" da composição inventiva é maior que temperatura da "profundidade de penetração de sonda TMA a -1 mm" da composição semelhante em pelo menos 4°C, preferivelmente em pelo menos 6°C, e mais preferivelmente em pelo menos 8°C.

Numa incorporação se forma o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano a partir de um polímero de etileno/α-olefina, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP (177°C). Noutra incorporação, o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano se forma a partir de um polímero de etileno/α-olefina, tendo pelo menos uma temperatura de fusão de 50°C a 80°C.

Noutra incorporação se forma o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano a partir de um polímero de

etileno/α-olefina que carece de ramificação de cadeia longa. Em outra incorporação ainda, o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano se forma a partir de um polímero de etileno/α-olefina que tem ramificação de cadeia longa.

Noutra incorporação, o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano se forma a partir de um copolímero de etileno e pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo de monômeros insaturados etilenicamente, dienos conjugados, dienos não conjugados, e polienos. Numa incorporação adicional, o comonômero é um monômero insaturado etilenicamente, selecionado do grupo consistindo das α-olefinas de C_3-C_{20}, estireno, estireno substituído com alquila, vinil-benzo-ciclobutano, e 1,4-hexadieno. Numa incorporação adicional ainda, a α-olefina de C_3-C_{20} é selecionada do grupo consistindo de 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno, e preferivelmente a α-olefina de C_3-C_{20} é selecionada do grupo consistindo de propileno e 1-octeno.

Noutra incorporação, prepara-se o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano, reagindo um polímero de etileno/α-olefina com pelo menos um composto de silano e pelo menos um iniciador, e sendo que, a razão ponderal do "pelo menos um composto de silano" para o "pelo menos um iniciador" é de 30:1 a 400:1. Numa incorporação adicional, a reação ocorre numa extrusora. Noutra incorporação, um polímero de etileno/α-olefina reage com um composto de silano e um iniciador, e sendo que o polímero de etileno/α-olefina tem uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5. Numa incorporação adicional, o polímero de etileno/α-olefina tem uma distribuição de peso molecular de 1 a 3. Já noutra incorporação adicional, o composto de silano, que reage com o polímero de etileno/α-olefina, está presente num quantidade de pelo menos 5 por cento em peso, baseada no peso total da composição reativa, e o iniciador está presente numa

quantidade de 300 ppm a 1500 ppm, baseada no peso total da composição reativa. Noutra incorporação, a quantidade do pelo menos um composto de silano que é enxertado no polímero de etileno/α-olefina é maior que 0,5 por cento em peso, e preferivelmente maior que 2 por cento em peso, baseada no peso total da composição reativa. Numa incorporação adicional, este silano enxertado está presente numa composição compreendendo ainda pelo menos um agente de pegajosidade, e pode ser formado um artigo a partir de tal composição. Noutra incorporação, a composição compreende ainda pelo menos uma cera, ou pelo menos um óleo.

Noutra incorporação, um polímero de etileno/α-olefina, tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5, reage com pelo menos um composto de silano e pelo menos um iniciador, para formar um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano, e sendo que a razão ponderal do "pelo menos um composto de silano" para o "pelo menos um iniciador" é de 30:1 a 400:1. Numa incorporação adicional, o polímero de etileno/α-olefina tem uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F). Noutra incorporação, prepara-se o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano por uma extrusão reativa.

Silanos

Os silanos apropriados para o processo de reticulação de silano incluem, mas não se limitam àqueles da fórmula geral (I):

$CH_2=CR-(COO)_x(C_nH_{2n})_ySiR'_3$ (I)

Nesta fórmula, R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; x e y são zero ou 1, contanto que quando X é 1, y é 1; n é um número inteiro de 1 a 12 inclusive, preferivelmente de 1 a 4, e cada R' é, independentemente, um grupo orgânico, incluindo mas não limitado a, um grupo alcoxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono (por exemplo, metoxi, etoxi, butoxi), grupo ariloxi (por exemplo, fenoxi), grupo araloxi (por exemplo, benziloxi), grupo

aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono (por exemplo, formiloxi, acetiloxi, propanoiloxi), grupos amino e amino substituídos (alquilamino, arilamino), ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono, contanto que não mais que um dos três grupos R' seja um grupo alquila. Noutra incorporação não mais que dois dos três grupos R' é um grupo alquila.

Além disso, na prática desta invenção poderá ser usado qualquer silano, ou misturas de silanos, que efetivamente enxertará e reticulará os polímeros de etileno. Os silanos apropriados incluem silanos insaturados que compreendem um grupo hidrocarbila insaturado etilenicamente, tal como grupo vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclo-hexenila ou γ-(met)acriloxi alila, como um grupo hidrolisável, tal como um grupo hidrocarbiloxi, hidrocarboniloxi, ou hidrocarbilamino. Exemplos de grupos hidrolisáveis incluem metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, e grupos alquil ou arilamino. Os silanos preferidos são alcoxi silanos insaturados que podem ser enxertados no polímero. Estes silanos e seu método de preparação estão mais completamente descritos na patente U.S. n° 5.266.627 para Meverden, et al., que aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência. Os silanos preferidos incluem vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, metacrilato de 3-(trimetoxi silil)propila (γ-(met)acriloxi propil trimetoxi silano), e misturas dos mesmos.

A quantidade usada de silano pode variar dependendo da natureza do polímero de etileno, do silano, cad condições de processo, da eficiência de enxertio, da aplicação final, e de fatores semelhantes. Para aplicações adesivas da invenção, a quantidade usada de silano numa extrusão reativa para enxertar uma resina-base é de pelo menos 2 por cento em peso, preferivelmente de pelo menos 4 por cento em peso ou de pelo menos 5 por cento em peso, baseada no peso da composição reativa. Noutra

incorporação, a quantidade usada de silano numa extrusão reativa para enxertar uma resina-base é de pelo menos 10 por cento em peso, baseada no peso da composição reativa.

Reação de enxertio

Há vários tipos de compostos que podem iniciar reações de enxertio por decomposição para formar radicais livres, incluindo compostos contendo azo, peroxi ácidos carboxílicos e peroxi ésteres, hidroperóxidos de alquila, e peróxidos de dialquila e diacila, entre outros. Foram descritos muitos destes compostos e suas propriedades (Referência: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 4ª edição, Wiley, Nova Iorque, 1999, Seção II, páginas 1-76). É preferível que a espécie se forme pela decomposição do iniciador para que seja um radical livre baseado em oxigênio. É mais preferível o iniciador ser selecionado de peroxi ésteres carboxílicos, peroxi cetais, peróxidos de dialquila, e peróxidos de diacila.

O silano pode ser enxertado no polímero por qualquer método convencional, tipicamente na presença de um iniciador de radicais livres, por exemplo peróxidos e azo compostos, etc., ou por radiação ionizante. Preferem-se os iniciadores orgânicos, tal como qualquer um dos iniciadores peróxidos, por exemplo, peróxido de dicumila, peróxido de di-terciobutila, perbenzoato de terciobutila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de terciobutila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-(diterciobutil peroxi)-hexano, peróxido de laurila, e peracetato de terciobutila, peróxido de terciobutil α-cumila, peróxido de di-tercioamila, peroxibenzoato de tercioamila, 1,1-bis-(terciobutil peroxi)-3,3,5-trimetil-ciclo-hexano, α,α'-bis(terciobutil peroxi)-1,3-diisopropil-benzeno, α,α'-bis(terciobutil peroxi)-1,4-diisopropil-benzeno, 2,5-bis)terciobutil peroxi)-2,5-dimetil-hexano, e 2,5-bis)terciobutil peroxi)-2,5-dimetil-3-hexino. Um azo composto apropriado é o nitrito de azo-bis-isobutila.

as quantidades empregadas de iniciador e silano, afetarão a estrutura final do polímero enxertado com silano, tal como, por exemplo, o grau de enxertio no polímero enxertado e o grau de reticulação no polímero curado. A estrutura resultante, por sua vez, afetará as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Tipicamente, as quantidades empregadas de iniciador e silano não ultrapassarão aquelas determinadas para prover o nível desejado de reticulação, e as propriedades resultantes no polímero.

A reação de enxertio deve ser executada em condições que maximizem os enxertos na cadeia principal do interpolímero, e minimizem as reações laterais, tais como a homopolimerização do agente de enxertio, que não é enxertado no interpolímero olefínico. A reação de enxertio pode ser executada numa ampla variedade de equipamentos, tais como, mas não limitado a, extrusoras de duas hélices, extrusoras de uma só hélice, Brabenders, reatores de batelada.

A quantidade de iniciador pode variar, mas para aplicações adesivas da invenção, se usa pelo menos 100 ppm de iniciador, preferivelmente pelo menos 300 ppm de iniciador, baseado na quantidade total da composição reativa. O iniciador pode estar presente na quantidade de 300 ppm a 1500 ppm ou 2000 ppm. Todos os valores individuais e subfaixas entre 300 ppm e 2000 ppm aqui se incluem e se divulgam. A razão ponderal de silano para iniciador também pode variar, mas para as aplicações adesivas da invenção, a razão ponderal silano:iniciador é preferivelmente de 20:1 a 400:1, e mais preferivelmente de 30:1 a 400:1, e ainda mais preferivelmente de 48:1 e 350:1, ou de 55:1 a 333:1. Noutra incorporação, a razão ponderal silano:iniciador é preferivelmente de 30:1 a 300:1, e mais preferivelmente de 30:1 a 200:1, e ainda mais preferivelmente de 30:1 e 100:1. Noutra incorporação, a razão ponderal silano:iniciador é preferivelmente de 40:1 a 400:1, preferivelmente de 40:1

a 300:1, e mais preferivelmente de 40:1 e 200:1, e ainda mais preferivelmente de 40:1 a 100:1. Estas razões de silano para iniciador, balanceadas com a eficiência de enxertio da reação, têm resultado em polímeros enxertado com silano que provêm excelentes propriedades de aderência.

Descobriu-se que misturando a resina com o silano e o iniciador no primeiro estágio de uma extrusora, em temperaturas de fusão de 120°C a 260°C, preferivelmente de 130°C a 250°C, se produzem resinas suficientemente silanadas. Todos dos valores individuais de temperatura e faixas de 120°C a 260°C aqui se incluem e se divulgam.

Tal como discutido acima, a reação de enxertio deve ser executada em condições que maximizem enxertos na cadeia principal do polímero, e minimizem reações laterais, tal como a homopolimerização do agente de enxertio, que não é enxertado no polímero olefínico. Alguns agentes de silano não sofrem ou sofrem homopolimerização mínima, devido às características estéricas na estrutura molecular, baixa reatividade e/ou outras razões.

Cura de poliolefina silanada

A cura (reticulação) é promovida com um catalisador de reticulação, e se pode usar qualquer catalisador que efetivamente promoverá a reticulação do silano enxertado particular. De modo geral, estes catalisadores incluem bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos, incluindo titanatos orgânicos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Podem ser usados dilaurato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, diacetato de dibutil estanho, dioctoato de dibutil estanho, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, e naftenato de cobalto. A quantidade de catalisador dependerá do sistema particular em questão. Pode estar presente um catalisador ou mistura de catalisadores numa quantidade de 0,01 por cento em peso a 1,0 por cento em peso, incluindo todas as quantidades

individuais e subfaixas entre 0,01 por cento em peso e 1,0 por cento em peso , baseado no peso total dos componentes da composição em questão.

Em determinadas incorporações da invenção reivindicada, podem ser efetivamente empregados sistemas reticuladores duplos, que usam uma combinação de radiação, calor, umidade e etapas de reticulação. Por exemplo, pode ser desejável empregar agentes de reticulação de peróxidos juntamente com agentes de reticulação de silanos, agentes de reticulação de silano juntamente com radiação, ou agentes de reticulação contendo enxofre juntamente com agentes de reticulação de silano. Os sistemas duplos de reticulação estão divulgados e reivindicados nas patentes U.S. n°s 5.911.940 e 6.124.370, cujos conteúdos inteiros de ambas aqui se incorporam por referência.

Polímeros de etileno/α-olefina

Os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano são interpolímeros de etileno e pelo menos um comonômero apropriado.

Os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) menor ou igual a 5, e preferivelmente menor ou igual a 4. Mais preferivelmente, os polímeros de etileno/α-olefina têm uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5, e mais preferivelmente de 1 a 3. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 a 5 aqui se incluem e se divulgam.

Os comonômeros preferidos incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno, dienos não conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por exemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno substituído por halogênio, estireno substituído por alquila, tetrafluoroetilenos, vinil benzo ciclobuteno, naftênicos, ciclo-alcenos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-octeno), e misturas dos mesmos. Tipicamente e preferivelmente, o

etileno é copolimerizado com uma α-olefina de C_3-C_{20}. Os comonômeros preferidos incluem propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno e 1-octeno, e mais preferivelmente incluem propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.

Os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma viscosidade de matéria fundida de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos os valores individuais e subfaixas de 2000 cP a 50.000 cP aqui se incluem e se divulgam. Mede-se a viscosidade de matéria fundida usando um viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferivelmente a viscosidade de matéria fundida é de 4.000 cP a 40.000 cP, e mais preferivelmente de 5.000 cP a 30.000 cP. Noutra incorporação, a viscosidade de matéria fundida é de 6.000 cP a 18.000 cP.

Numa incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm um índice de fusão (I_2) de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferivelmente de 250 g/10 min a 1.900 g/10 min, e mais preferivelmente de 300 g/10 min a 1.500 g/10 min, determinado usando ASTM D-1238 (190°C, carga de 2,16 kg). Todos os valores individuais e subfaixas de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min aqui se incluem e se divulgam. Noutra incorporação, o índice de fusão (I_2) é de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferivelmente de 450 g/10 min a 1.900 g/10 min, e mais preferivelmente de 450 g/10 min a 1.500 g/10 min, determinado usando ASTM D-1238 (190°C, carga de 2,16 kg).

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm um peso molecular médio numérico de 4.000 a 30.000, preferivelmente de 5.000 a 25.000, e mais preferivelmente de 6.000 a 14.000. Noutra incorporação o peso molecular médio numérico é de 5.000 a 15.000. Todos os valores individuais e subfaixas se incluem na faixa de 4.000 a 30.000, e aqui são divulgados. Todos os pesos

moleculares aqui divulgados, têm a unidade "g/mol".

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm um peso molecular médio ponderal de 8.000 a 60.000, preferivelmente de 10.000 a 50.000, e mais preferivelmente de 12.000 a 26.000. Noutra incorporação o peso molecular médio ponderal é de 10.000 a 30.000. Todos os valores individuais e subfaixas se incluem na faixa de 8.000 a 60.000 , e aqui são divulgados. Todos os pesos moleculares aqui divulgados, têm a unidade "g/mol".

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma porcentagem de cristalinidade menor ou igual a 60 por cento, preferivelmente menor ou igual a 40 por cento, e mais preferivelmente menor ou igual a 35 por cento, e ainda mais preferivelmente menor ou igual a 25 por cento ou 15 por cento, medido por DSC. Preferivelmente, estes polímeros têm uma porcentagem de cristalinidade de 2 por cento a 60 por cento, incluindo todos os valores e subfaixas de 2 por cento a 60 por cento. Tais valores individuais e subfaixas aqui são divulgados.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma incorporação de comonômero no polímero final maior que 2% molar, preferivelmente maior que 3% molar, baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis. A quantidade de incorporação de comonômero pode ser maior que 6% molar e pode ser ainda maior que 10% molar, baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm densidade de 0,855 g/cm^3 a 0,93 g/cm^3, e preferivelmente de 0,86 g/cm^3 a 0,90 g/cm^3, e mais preferivelmente de 0,865 g/cm^3 a 0,895 g/cm^3. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e

subfaixas de densidade na faixa de 0,855 g/cm^3 a 0,93 g/cm^3.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm um peso molecular médio numérico (M_n) menor ou igual a 25.000, com pesos moleculares médios numéricos de 5.000 a 25.000 sendo muitíssimo preferidos incluindo todos os valores individuais e subfaixas de 5.000 a 25.000. Estes valores individuais e subfaixas aqui são divulgados.

Noutra incorporação, os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm um peso molecular médio ponderal (M_w) menor ou igual a 40.000, com pesos moleculares médios ponderais de 10.000 a 40.000 sendo muitíssimo preferidos incluindo todos os valores individuais e subfaixas de 10.000 a 40.000. Estes valores individuais e subfaixas aqui são divulgados.

Exemplos de copolímeros de etileno/α-olefina apropriados incluem os polímeros AFFINITY™, obteníveis de The Dow Chemical Company. Outros exemplos de polímeros de etileno/α-olefina apropriados para a invenção incluem os polímeros de etileno de baixo peso molecular descritos nas patentes U.S. n°s 6.335.410, 6.054.544 e 6.723.810. Os conteúdos inteiros de cada uma destas patentes aqui se incorporam por referência. Outros polímeros apropriados incluem interpolímeros e copolímeros em blocos de etileno/α-olefina, e outros interpolímeros e copolímeros em blocos baseados em etileno conhecidos na técnica.

Os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano podem ser "homogêneos" ou "ramificados homogeneamente" preparados usando catalisadores de geometria constrita, divulgados nas patentes U.S. n°s 5.064.802, 5.132.380, 5.703.187, 6.034.021, 5.321.106 (EP 0 468 651), 6.118.013 (EP 0 514 828), e WO 93/19104 (patentes U.S. n°s 5.374.696, 5.532.394, 5.723.398), e WO 95/00526 (patentes U.S. n°s

5.470.993, 5.556.928, 5.624.878). Todas estas patentes e publicações aqui se incorporam totalmente, por referência. Outra classe apropriada de catalisadores usados para preparar tais polímeros é a dos catalisadores de metaloceno divulgados nas patentes U.S. n°s 5.044.438, 5.057.475, 5.096.867, e 5.324.800, todas as quais aqui se incorporam totalmente por referência. Os catalisadores de geometria constrita podem ser considerados como catalisadores de metaloceno, e ambos são algumas vezes referidos como "catalisadores de sítio único". Outros polímeros apropriados para uso na invenção estão descritos nas patentes U.S. n°s 5.272.236, 5.278.272, 6.054.544, 6.335.410 e 6.723.810 todas as quais aqui se incorporam totalmente por referência.

Os polímeros de etileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano podem ser polimerizados em dois reatores, com um primeiro polímero sendo polimerizado num primeiro reator, e um segundo polímero (de peso molecular maior, e/ou de densidade diferente, e/ou que seja heterogêneo) sendo polimerizado num segundo reator, que conecta em série ou em paralelo com o reator no qual se produz o primeiro polímero. Usa-se tal polimerização dupla para se preparar misturas poliméricas em reator tendo propriedades desejáveis. Um exemplo desta está divulgado em WO 94/00500.

Polímeros de propileno/α-olefina

Noutra incorporação, as reações de silanação e/ou cura podem ser usadas para silanar e/ou curar outros polímeros baseados em olefinas, além dos polímeros de etileno/α-olefina. Por exemplo, a silanação e cura, descritas acima, de polímeros de propileno/α-olefina, contendo pelo menos 50% molar de propileno polimerizado, caem dentro dos limites da invenção. Polímeros baseados em polipropileno apropriados incluem polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) e polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.),

polímeros REXTAC™ (Huntsman), e polímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Outros polímeros apropriados incluem interpolímeros e copolímeros em blocos de propileno/α-olefina, e outros interpolímeros e copolímeros em blocos baseados em polipropileno conhecidos na técnica.

A invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

Numa incorporação preferida, os polímeros de propileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma distribuição de peso molecular menor ou igual a 5, e preferivelmente menor ou igual a 4. Mais preferivelmente, os polímeros de propileno/α-olefina têm uma distribuição de peso molecular de 1,5 a 3,5, e mais preferivelmente de 2 a 3. Todos os valores individuais e subfaixas de 1,5 a 5 aqui são incluídos e divulgados.

os polímeros de propileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano são interpolímeros de propileno e pelo menos um comonômero apropriado. Os comonômeros preferidos incluem, mas não se limitam a, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno, dienos não conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por exemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno substituído por halogênio, estireno substituído por alquila, tetrafluoroetilenos, vinil benzo ciclobuteno, naftênicos, ciclo-alcenos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-octeno), e misturas dos mesmos. Tipicamente e preferivelmente, o comonômero é uma α-olefina de C_2 ou de C_4-C_{20}. Os comonômeros preferidos incluem etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno e 1-octeno, e mais preferivelmente incluem etileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.

Numa incorporação, os polímeros de propileno/α-olefina

usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma porcentagem de cristalinidade menor ou igual a 60 por cento, preferivelmente menor ou igual a 40 por cento, e mais preferivelmente menor ou igual a 35 por cento, medida por DSC. Preferivelmente, estes polímeros têm uma porcentagem de cristalinidade de 2 por cento a 60 por cento, incluindo todos os valores e subfaixas de 2 por cento a 60 por cento. Tais valores individuais e subfaixas aqui são divulgados.

Noutra incorporação, os polímeros de propileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma incorporação de comonômero no polímero final maior que 2% molar, preferivelmente maior que 3% molar, baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis. A quantidade de incorporação de comonômero pode ser maior que 6% molar e pode ser ainda, maior que 10% molar, baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis.

Noutra incorporação, os polímeros de propileno/α-olefina enxertados com silano têm uma densidade de 0,855 g/cm^3 a 0,895 g/cm^3, e preferivelmente de 0,86 g/cm^3 a 0,89 g/cm^3, e mais preferivelmente de 0,86 g/cm^3 a 0,88 g/cm^3. Incluem-se e divulgam-se aqui todos os valores individuais e subfaixas de densidade na faixa de 0,855 g/cm^3 a 0,895 g/cm^3.

Numa incorporação, os polímeros de propileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP, e preferivelmente de 250 cP a 50.000 cP. Todos os valores individuais e subfaixas de 250 cP a 50.000 cP aqui se incluem e se divulgam. Mede-se a viscosidade de matéria fundida usando um viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferivelmente a viscosidade de matéria fundida é de 500 cP a 20.000 cP, e mais preferivelmente de 1.000 cP a 10.000 cP.

Noutra incorporação, os polímeros de propileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano

da invenção têm um peso molecular médio numérico de 3.000 a 35.000, preferivelmente de 5.000 a 20.000, e mais preferivelmente de 6.000 a 15.000. Todos os valores individuais e subfaixas se incluem na faixa de 3.000 a 35.000, e aqui são divulgados. Todos os pesos moleculares aqui divulgados, têm a unidade "g/mol".

Noutra incorporação, os polímeros de propileno/α-olefina usados na preparação dos polímeros enxertados com silano da invenção têm um peso molecular médio ponderal de 6.000 a 70.000, preferivelmente de 10.000 a 40.000, e mais preferivelmente de 12.000 a 30.000. Todos os valores individuais e subfaixas de 6.000 a 70.000 aqui se incluem e se divulgam.

Misturas de poliolefinas silanadas

Noutra incorporação da invenção, uma mistura de duas ou mais poliolefinas é submetida à silanação e/ou cura, usando os silanos e agentes de cura discutidos acima.

O silano pode reagir com os polímeros da mistura de poliolefinas misturando os polímeros individuais com o silano e o iniciador no primeiro estágio de um reator extrusora. As temperaturas de processo nas quais ocorre a reação (de enxertio de silano) estão, tipicamente, entre 150°C e 260°C, preferivelmente entre 200°C e 235°C, dependendo do tempo de permanência e da meia vida do iniciador. A reação de enxertio deve ser executada em condições que maximizem os enxertos na cadeia principal polimérica, e minimizem as reações laterais.

Numa incorporação, a mistura de resinas contém um polímero de etileno/α-olefina e um polímero de propileno/α-olefina. Os polímeros de etileno/α-olefina e os polímeros de propileno/α-olefina apropriados incluem, mas não se limitam, àqueles acima descritos.

Aditivos

Tipicamente, os polímeros e as resinas usados na invenção são tratados com um ou mais estabilizadores, por exemplo, antioxidantes, tais como IRGANOX™ 1010 e IRGAFOS™ 168, ambos fornecidos por Ciba Specialty Chemicals.

Tipicamente, os polímeros são tratados com um ou mais estabilizadores antes de uma extrusão ou outros processos de fusão. Outros aditivos poliméricos incluem, mas não se limitam a, absorvedores de ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamento, retardantes de chama, plastificantes, auxiliares de processamento, lubrificantes, estabilizantes, inibidores de fumaça, agentes controladores de viscosidade, e agentes anti-bloqueio.

A invenção provê também uma composição compreendendo um produto de reação resultante da combinação de pelo menos um polímero de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5, pelo menos um composto silano, e pelo menos um iniciador, e sendo que o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina tem uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

Uma composição inventiva pode compreender ainda uma ou mais poliolefinas selecionadas do grupo consistindo de homopolímeros de polietileno, polímeros de etileno/α-olefina, homopolímeros de polipropileno e polímeros de propileno/α-olefina.

Noutra incorporação, uma composição inventiva pode compreender ainda pelo menos um polímero de estireno/etileno/butileno/estireno. Numa incorporação adicional, a composição compreende ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de agentes de pegajosidade, óleos, ceras e combinações dos mesmos.

Noutra incorporação, a invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), e formado a partir de um polímero de propileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 1,5 a 3,5. Numa incorporação adicional, a composição compreende ainda pelo menos um polímero de estireno/etileno/butileno/estireno. Já noutra

incorporação adicional, a composição compreende ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de agentes de pegajosidade, óleos, ceras e combinações dos mesmos.

A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que abrange pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano e pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, e sendo que pelo um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano tem uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F). Noutra incorporação, o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano está presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição e a composição compreende ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade baseado no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo baseado no peso total da composição. Noutra incorporação, o pelo um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano está presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e a composição compreende ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade baseado no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos uma cera baseada no peso total da composição. Noutra incorporação, a composição compreende ainda pelo menos um agente de pegajosidade, e se pode formar um artigo a partir de tal composição. Noutra incorporação, a composição compreende ainda pelo menos um óleo ou pelo menos uma cera.

Composições adesivas

As composições adesivas (adesivo de matéria fundida quente (HMA) e adesivo sensível à pressão (PSA)), baseadas em um ou mais polímeros enxertados com silano ou misturas, descritos acima, podem ser preparados por técnicas convencionais, tal como misturando os constituintes fundidos da formulação num dispositivo de

misturação, com ou sem catalisadores de cura. As composições adesivas da presente invenção exibem melhor resistência térmica em comparação com adesivos padrões de matéria fundida quente com grau de embalagem, projetados para temperaturas de aplicação de 177°C (350°F), e também têm viscosidades que são acessíveis nas temperaturas de aplicação menores que 149°C (300°F).

A viscosidade das composições adesivas dependerá da aplicação de uso final. Para adesivos de cartuchos e vedantes, são típicas as viscosidades na faixa de 500-1500 cP, a 177°C (350°F).

As composições adesivas se caracterizam ainda por ter baixas densidades acessíveis para processos de reciclagem e re-empastamento. Os adesivos exibem excelente resistência térmica, tendo valores de temperatura de aderência pelicular (PAFT) maiores que 43°C (110°F), preferivelmente maiores que 50°C (122°F), e mais preferivelmente maiores que 60°C (140°F). Os adesivos também exibem excelente flexibilidade em temperatura fria. Esta combinação de propriedades torna estes adesivos bem apropriados para adesivos de embalagem de baixa temperatura de aplicação, bem como para adesivos de embalagem de uso geral.

Os polímeros enxertados com silano ou misturas, discutidas acima, preferivelmente estarão presentes em quantidades de 20 por cento em peso a 65 por cento em peso baseado no peso total da formulação adesiva. Todos os valores individuais e subfaixas de 20 por cento a 65 por cento aqui se incluem e aqui são divulgados. Preferivelmente, os polímeros enxertados com silano ou misturas estarão presentes numa quantidade de 25 por cento em peso a 45 por cento em peso, e mais preferivelmente de 30 por cento em peso a 40 por cento em peso.

Adicionalmente, ou alternativamente, os polímeros enxertados com silano ou misturas podem ser combinados com: (a) outros homopolímeros, copolímeros e terpolímeros

de etileno, incluindo mas não se limitando a, polietileno de baixa densidade, assim como versões enxertadas e maleadas do mesmo, copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/acrilato de n-butila, copolímeros de etileno/acrilato de metila; (b) homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de propileno; (c) copolímeros em blocos borrachosos, incluindo aqueles tendo as configurações gerais de triblocos A-B-AS, multiblocos A-B-A-B-A-B, diblocos A-B e copolímeros em blocos radiais; e (d) outros polímeros baseados em olefinas. Os polímeros apropriados incluem polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) e polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Huntsman), e polímeros VESTOPLAST™ (Degussa), e polímeros de alto impacto. Outros polímeros apropriados incluem poliolefinas de baixo peso molecular, descritas nas patentes U.S. n°s 5.917.100, 5.750.813 e 6.107.530, que aqui se incorporam totalmente por referência. Os polímeros adicionais podem ser usados em quantidades de até 20 por cento em peso, entretanto, a quantidade de polímeros adicionais pode aumentar ou diminuir, e dependerá das propriedades e aplicações desejadas do adesivo final.

Numa incorporação, a composição adesiva contém pelo menos o seguinte: (a) de 20 por cento em peso a 60 por cento em peso no adesivo, de pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP (a 177°C (350°F)), uma distribuição de peso molecular maior que 1, e menor ou igual a 3,5, e uma densidade de 0,855 a 0,895 g/cm^3; (b) de 10 por cento a 60 por cento em peso no adesivo, de pelo menos uma resina de pegajosidade; e (c) de 0 a 40 por cento em peso no adesivo, de pelo menos uma cera.

Noutra incorporação, a composição adesiva contém pelo menos o seguinte: (a) de 25-100 por cento em peso no adesivo, de pelo menos um polímero de etileno/α-olefina

enxertado com silano, tendo uma densidade de 0,86 a 0,88 g/cm^3, e uma viscosidade de matéria fundida de 3.500 a 50.000 cP a 177°C (350°F), e preferivelmente de 3.500 a 20.000 cP; (b) de 0-50 por cento em peso no adesivo, de um agente de pegajosidade; (c) de 0-35 por cento em peso no adesivo, de pelo menos uma cera que, preferivelmente, se seleciona de cera de parafina, cera cristalina, ou uma cera preparada de um catalisador de metaloceno ou de geometria constrita e tendo uma densidade de 0,885 a 0,97 g/cm^3 e uma viscosidade de matéria fundida de 10 a 2.000 cP a 177°C (350°F), ou combinações das mesmas.

Noutra incorporação, a composição adesiva contém pelo menos um polímero de etileno/α-olefina e/ou pelo menos um polímero de propileno/α-olefina, e onde o polímero ou polímeros enxertados com silano estão presentes numa quantidade de 10 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e a composição contém ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade, baseado no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, baseado no peso total da composição.

Noutra incorporação, a composição adesiva contém pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano e/ou pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, e onde polímero ou polímeros enxertados com silanos estão presentes numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e a composição compreende ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade, baseado no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos uma cera, baseado no peso total da composição.

Noutra incorporação, a composição adesiva contém pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano e/ou pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, e a composição tem: (a) uma temperatura de falha de aderência pelicular (PAFT) maior

ou igual a 43°C (110°F) e/ou (b) uma temperatura de falha de aderência por cisalhamento (SAFT) maior ou igual a 60°C (140°F).

Noutra incorporação, a invenção provê composições compreendendo pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano e/ou pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, e pelo menos um polímero de estireno/etileno/butileno/estireno (SEBS). Numa incorporação adicional, a composição compreende ainda pelo menos um agente de pegajosidade, e/ou pelo menos um óleo e/ou pelo menos uma cera.

As ceras úteis aqui incluem, mas não se limitam a, ceras de parafina, ceras micro-cristalinas, ceras de polietileno de baixo peso molecular e alta densidade, ceras termodegradadas, ceras de polietileno subprodutos, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas e ceras funcionalizadas tais como ceras de hidroxi estereamida e ceras de amidas de gorduras. É comum na técnica usar a terminologia "ceras sintéticas de alto ponto de fusão" para se incluir ceras de polietileno de baixo peso molecular e alta densidade, ceras de polietileno subprodutos e ceras de Fischer-Tropsch. As ceras apropriadas incluem também aquelas descritas nas patentes U.S. n°s 6.335.410, 6.054.544 e 6.723.810, as quais aqui se incorporam totalmente por referência.

As resinas de pegajosidade exemplares incluem, mas não se limitam a, hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos e hidrocarbonetos modificados e versões hidrogenadas, e breus e derivados de breu e versões hidrogenadas, e misturas dos mesmos. As resinas de pegajosidade tendo um ponto de amolecimento de anel e esfera de 70°C a 150°C terão, tipicamente, uma viscosidade a 177°C (350°F), medida usando um viscosímetro de Brookfield de não mais que 3000 centipoise (cP). Exemplos úteis incluem EASTOTAC® H-100, H-115, H-130 e H-142 de Eastman Chemical Co., em Kingsport, Tenn., que são resinas de hidrocarbonetos de

petróleo cicloalifáticos parcialmente hidrogenados, com pontos de amolecimento de 100°C, 115°C, 130°C e 142°C, respectivamente. Estas resinas são obtidas nos graus E, R, L e W, indicando diferentes níveis de hidrogenação, com E sendo o menos hidrogenado e W senso o mais hidrogenado.

Outras resinas de pegajosidade úteis incluem ESCOREZ® 5300, 5637 e 5400, resinas de hidrocarbonetos de petróleo cicloalifáticos parcialmente hidrogenados, e ESCOREZ® 5600, resina de hidrocarboneto de petróleo modificada aromática parcialmente hidrogenado. Todas estas resinas são obteníveis de ExxonMobil Chemical Co., em Houston, Texas. Outras resinas de pegajosidade incluem WINGTACK® Extra, que é uma resina de hidrocarboneto de petróleo aromática, alifática obtenível de Goodyear Chemical Co., em Akron, Ohio; HERCOLITE® 2100, uma resina de hidrocarboneto de petróleo cicloalifático parcialmente hidrogenado; e ZONATAC® 105 e 501, que são resinas terpênicas com estireno preparadas a partir de d-limoneno e obteníveis de Arizona Chemical Co., Panama City, Florida.

Estabilizadores e antioxidantes podem ser adicionados para proteger o adesivo de degradação, causada por reações com oxigênio, que são induzidas por coisas tais como calor, luz ou catalisador residual de matérias-primas. Diminuindo a temperatura de aplicação, como na presente invenção, também ajuda a reduzir a degradação. Tais antioxidantes são obteníveis de Ciba-Geigy localizada em Hawthorn, N.Y., e incluem IRGANOX® 565, 1010 e 1076 que são antioxidantes fenólicos impedidos. Estes são antioxidantes primários que agem como depuradores de radicais livres, e podem ser usados sozinhos ou juntos com outros antioxidantes tais como antioxidantes de fosfito, como IRGAFOS® 168 obtenível de Ciba-Geigy. Os antioxidantes de fosfito são considerados antioxidantes secundários, que geralmente não se usam sozinhos, e são usados principalmente como decompositores

de peróxidos. Outros antioxidantes disponíveis incluem, mas não se limitam a CYANOX® LTDP, obtenível de Cytec Industries em Stamford, Conn., e ETHANOX® 1330 obtenível de Albermale Corp. em Baton Rouge, Louisiana. Muitos outros antioxidantes são obteníveis para uso por eles mesmos, ou em combinação com outros tais antioxidantes. Quando empregado, o antioxidante tipicamente está presente numa quantidade menor que 0,5 por cento em peso, preferivelmente menor que 0,2 por cento em peso, baseado no peso total da formulação adesiva.

O adesivo ainda pode compreender um óleo. Tipicamente os óleos são empregados para reduzir a viscosidade do adesivo sensível à pressão. Quando empregados, os óleos estarão presentes numa quantidade menor que 50, preferivelmente menor que 40, e mais preferivelmente menor que 35 por cento em peso, baseado no peso total da formulação adesiva. Classes exemplares de óleos incluem, mas não se limitam a óleo mineral branco (tal como óleo KAYDOL® obtenível de Witco), e óleo naftênico SHELLFLEX® (obtenível de Shell Oil Company) e CALSOL 5550 (óleo naftênico de Calumet Lubricants).

As formulações adesivas também podem conter um ou mais catalisadores de reticulação, discutidos acima.

Os adesivos podem ser preparados por procedimentos-padrão de misturação de matéria fundida. Em particular, a mistura ou polímero enxertado com silano, agentes de pegajosidade e outros componentes podem ser misturados fundidos sob uma camada de gás inerte, até se obter uma mistura homogênea. É satisfatório qualquer método de misturação que produza uma mistura homogênea sem degradar os componentes do adesivo, tal como um recipiente equipado com agitador, e um mecanismo de aquecimento opcional. A misturação dos componentes pode ocorrer em temperatura ambiente, ou numa temperatura acima ou abaixo da temperatura ambiente, dependendo da natureza dos componentes a serem misturados.

Além disso, os componentes de uma formulação adesiva

podem ser adicionados numa máquina de revestir por extrusão para aplicação no substrato. Os adesivos podem ser providos em formas, tais como pelotas, coxins, ou quaisquer outras configurações desejadas.

Os adesivos são idealmente apropriados para uso na indústria de embalagens para vedação de cartuchos e caixas e para formação de bandejas. Estas embalagens podem ser manufaturadas a partir de materiais, tais como Kraft virgem e reciclado, Kraft de alta e baixa densidade, madeira compensada e vários tipos tratados e revestidos de Kraft e de madeira compensada, e versões corrugadas destes materiais. Estes adesivos também podem ligar materiais compostos, tais como aqueles tipos de embalagens usadas para acondicionamento de bebidas alcoólicas. Incluem-se nestes materiais compostos, por exemplo, madeira compensada laminada com papel de alumínio, a qual é adicionalmente laminada com materiais de película, tais como polietileno, MYLAR™, polipropileno, poli(cloreto de vinilideno), etileno/acetato de vinila e vários outros tipos de películas. Tais materiais de películas também podem estar ligados diretamente ao Kraft ou madeira compensada na ausência de papel de alumínio. Aqueles treinados na técnica reconhecerão que as formulações adesivas da invenção podem ser usadas com uma variedade de substratos na indústria de embalagens.

Os adesivos também podem ser usados numa variedade de aplicações, incluindo mas não limitando a, vedação de caixas e cartuchos, automotivo, artes gráficas, produção de não tecidos, montagem de painel, fitas de alto desempenho, carpintaria HMAs, adesivos de matéria fundida quente de contato, revestimentos de papelão, tintas, produtos cosméticos e de cuidado pessoal, vedantes, concentrados de cor e aditivos, adesivos de fita de tapete, adesivos de carpintaria, e adesivos de invólucros de perfis.

Outras aplicações baseadas em polímeros enxertados com

silano e misturas

Os polímeros ou misturas enxertados com silano podem ser misturados com um ou mais polímeros termoplásticos ou termofixos, e usados em outras aplicações.

Os polímeros termoplásticos incluem as resinas naturais ou sintéticas, tais como, por exemplo, copolímeros em bloco de estireno, borrachas, polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/ácido carboxílico (EAA), copolímeros de etileno/acrilato, polibutileno, polibutadieno, náilons, policarbonatos, poliésteres, polipropileno, interpolímeros de etileno/propileno tal como borracha de etileno/propileno, borrachas de etileno/propileno/monômero de dieno, polietileno clorado, vulcanatos termoplásticos, polímeros de etileno/acrilato de etila (EEA), interpolímeros de etileno/estireno (ESI), poliuretanos, assim como polímeros olefínicos modificados por enxertio, e combinações de dois ou mais destes polímeros.

As composições de mistura da presente invenção podem ser usadas numa variedade de aplicações incluindo termoformação, moldagem por sopro, moldagem por injeção e sobremoldagem, calandragem, processos formadores de fibra, fios e cabos, dispersões e revestimentos por extrusão.

Auxiliares de processo, que são referidos também como plastificantes, também podem ser incluídos ou nos componentes individuais de mistura ou adicionados na mistura final. Estes incluem, mas não se limitam aos ftalatos, tais como ftalato de dioctila e ftalato de diisobutila, óleos naturais tal como lanolina, e parafina, óleos naftênicos e aromáticos obtidos de refinação de petróleo, e resinas líquidas de breu ou estoques de abastecimento de petróleo. Classes exemplares de óleos úteis como auxiliares de processo incluem óleo

mineral branco tal como óleo KAYDOL™ (denominação comercial e obtenível de Witco) e óleo naftênico SHELLFLEX™ 371 (denominação comercial e obtenível de Shell Oil Company). Outro óleo apropriado é o óleo TUFLO™ (denominação comercial e obtenível de Lyondell).

Os polímeros enxertados com silano da presente invenção também podem ser usados para melhorar a aderência de polímero em adesivos de matéria fundida, sistemas de revestimento por extrusão e laminação, quando usados como um componente de mistura.

Outra vantagem ainda dos polímeros enxertados com silano da presente invenção é que suas baixas cristalinidades permitem que eles sejam carregados com altos níveis de cargas (por exemplo, talco, negro de fumo, sílica, hidróxido de magnésio, carbonato de cálcio, alumínio tri-hidratado, etc.) e/ou outros aditivos tais como antioxidantes (por exemplo, IRGANOX 1010, um fenólico impedido; IRGAFOS 168, um fosfito, etc.), aditivos de aderência (por exemplo, poliisobutileno), agentes antiaderentes, corantes, pigmentos, ceras, agentes nucleantes, óleos extensores, retardadores de chama, e agentes de pegajosidade. A quantidade de carga que pode ser incorporada ao polímero enxertado dom silano é limitada somente pela estrutura molecular da composição contendo carga, e/ou até o ponto em que a carga não interfira com os outros melhoramentos portados pelo polímero. Podem ser atingidos níveis de sólidos de 70 por cento em peso, 80 por cento em peso ou mais baseados no peso combinado da composição e da carga. Esta elevada capacidade de carga é particularmente útil em aplicações de mistura-padrão, por exemplo, usando uma quantidade relativamente pequena de polímero para introduzir uma ou mais cargas e/ou aditivos numa quantidade muito maior de uma composição.

Definições

Qualquer faixa numérica aqui mencionada, inclui todos os valores desde o valor inferior até o valor superior, em

incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor menor e qualquer valor maior. Como um exemplo, se for estabelecido que a quantidade de um componente, ou um valor de uma propriedade física, mecânica ou de composição, tais como, por exemplo, peso molecular, viscosidade, índice de fusão, etc., estiver de 100 a 1000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 100, 101, 102, etc., e todas as subfaixas, tais como, de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., estejam expressamente enumeradas neste relatório. Para faixas contendo valores menores do que um, ou contendo números fracionários maiores que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.) considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, como apropriada. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumerado, serão consideradas como estando expressamente estabelecidas neste pedido de patente. Foram mencionadas faixas numéricas, aqui discutidas, em referência à viscosidade de matéria fundida, índice de fusão, peso molecular médio numérico, peso molecular médio ponderal, distribuição de peso molecular, várias temperaturas (T_m, T_c), porcentagem de cristalinidade, quantidade de silano, quantidade de iniciador, quantidade de catalisador de cura, razão de silano:iniciador, porcentagem de comonômero, quantidade de silano enxertado, razão de insaturação de vinila terminal, densidade, e outras propriedades.

O termo "composição", tal como usado aqui, inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, assim como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

O termo "mistura" ou o termo "mistura polimérica", tais como usados aqui, significam uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada de fase. Tal mistura

pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, determinadas por espectroscopia eletrônica de transmissão.

Tal como usado aqui, o termo "polímero" refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico polímero abrange assim o termo homopolímero, usualmente empregado para se referir aos polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, e o termo interpolímero definido a seguir. Os termos "polímero de etileno/α-olefina" e "polímero de propileno/α-olefina" são indicativos de interpolímeros descritos abaixo.

Tal como usado aqui, o termo "interpolímero" refere-se aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui assim copolímeros, usualmente empregados referindo-se aos polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais do que dois tipos diferentes de monômeros.

O termo "polímero de etileno/α-olefina", tal como usado aqui, refere-se a um interpolímero baseado em etileno que contém 50 por cento em mol ou mais de monômeros de etileno polimerizados.

O termo "polímero de propileno/α-olefina", tal como usado aqui, refere-se a um interpolímero baseado em propileno que contém 50 por cento em mol ou mais de monômeros de propileno polimerizados.

O termo "enxertado com silano", tal como usado aqui se refere à ligação química de parcelas contendo silano, derivadas de um ou mais agentes de silano, na cadeia principal de uma estrutura polimérica. Tais parcelas podem estar ligadas no interior da estrutura polimérica (como grupos pendentes), ou ligadas num terminal da estrutura polimérica, e uma ou mais parcelas de silano podem estar ligadas entre si numa posição particular ao

longo da cadeia principal. Ademais, este termo inclui também quantidades mínimas de parcelas silano que se ligam a duas ou mais cadeias poliméricas por uma reação de reticulação, antes de qualquer grau significativo de reticulação do polímero enxertado.

O termo "homogêneo" e o termo "homogeneamente ramificado" são usados em referência a um polímero (ou interpolímero) de etileno/α-olefina, no qual o comonômero de α-olefina está aleatoriamente distribuído no interior de uma dada molécula de polímero, e substancialmente todas as moléculas poliméricas têm a mesma razão de etileno para comonômero.

Os interpolímeros de etileno homogeneamente ramificados que podem ser usados na prática desta invenção incluem interpolímeros de etileno lineares, e interpolímeros de etileno substancialmente lineares, os quais carecem de ramificação de cadeia longa, mas têm ramificações de cadeia curta, as quais estão homogeneamente distribuídas tanto dentro da mesma cadeia como entre cadeias poliméricas diferentes. Isto é, os interpolímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados carecem de ramificação de cadeia longa, exatamente como é o caso de polímeros de polietileno de baixa densidade, lineares ou polímeros de polietileno de alta densidade, lineares preparados usando processos de polimerização com distribuição uniforme de ramificação tais como descritos, por exemplo, por Elston na patente U.S. n° 3.645.992. Exemplos comerciais de interpolímeros lineares de etileno/α-olefina homogeneamente ramificados incluem polímeros TAFMER™ fornecidos por Mitsui Chemical Company e polímeros EXACT™ fornecidos por ExxonMobil Chemical Company.

Os interpolímeros de etileno substancialmente lineares usados na presente invenção estão descritos nas patentes U.S. n°s 5.272.236, 5.278.272, 6.054.544, 6.335.410 e 6.723.810, cujos conteúdos totais de cada uma delas aqui se incorporam por referência. Os interpolímeros de

etileno substancialmente lineares são aqueles em que o comonômero está aleatoriamente distribuído dentro de uma dada molécula de interpolímero, nos quais substancialmente todas as moléculas do interpolímero têm a mesma razão de etileno/comonômero dentro daquele interpolímero.

Além disso, os interpolímeros de etileno substancialmente lineares são polímeros de etileno homogeneamente ramificados tendo ramificação de cadeia longa. As ramificações de cadeia lona têm a mesma distribuição de comonômero que a cadeia principal do polímero, e podem ter aproximadamente o mesmo comprimento que o comprimento da cadeia principal do polímero. "Substancialmente linear" refere-se tipicamente a um polímero que é substituído, em média, com 0,01 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais (incluindo tanto os carbonos da cadeia principal como os das ramificações) a 3 ramificações de cadeia longa por 1000 carbonos totais. Alguns polímeros podem ser substituídos com 0,01 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais a 1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais, mais preferivelmente de 0,05 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais a 1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais, e especialmente de 0,3 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais a 1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais.

Exemplos comerciais de polímeros substancialmente lineares incluem polímeros ENGAGE™ e polímeros AFFINITY™ (ambos obteníveis de The Dow Chemical Company).

Os interpolímeros de etileno substancialmente lineares forma uma classe única de polímeros de etileno homogeneamente ramificados. Eles diferem substancialmente da bem conhecida classe de interpolímeros de etileno lineares ramificados homogeneamente, descrita por Elston na patente U.S. nº 3.645.992, e além disso, eles não estão na mesma classe dos polímeros de etileno lineares convencionais polimerizados por catalisador Ziegler-Natta

heterogêneo (por exemplo, polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) ou polietileno de alta densidade (HDPE) preparado, por exemplo, usando a técnica divulgada por Anderson et al. na patente U.S. nº 4.076.698); nem eles estão na mesma classe dos polietilenos muito ramificados, iniciados por radicais livres, em alta pressão, tais como, por exemplo, polietileno de baixa densidade (LDPE), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA) e copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA).

Os interpolímeros de etileno substancialmente lineares, homogeneamente ramificados úteis na invenção têm excelente processabilidade, embora eles tenham uma distribuição de peso molecular relativamente estreita. Surpreendentemente, a razão de fluxo de matéria fundida (I_{10}/I_2), de acordo com ASTM D-1238, dos interpolímeros de etileno substancialmente lineares pode variar amplamente, e essencialmente de modo independente da distribuição de peso molecular (M_w/M_n ou MWD). Este comportamento surpreendente é completamente contrário ao dos interpolímeros de etileno substancialmente lineares homogeneamente ramificados convencionais, tais como aqueles descritos, por exemplo, por Elston na patente U.S. nº 3.645.992, e interpolímeros de etileno lineares polimerizados por Ziegler-Natta convencionais ramificados heterogeneamente, tais como aqueles descritos, por exemplo, por Anderson et al., na patente U.S. nº 4.076.698. Ao contrário dos interpolímeros de etileno substancialmente lineares, os interpolímeros de etileno lineares (sejam homogeneamente ou heterogeneamente ramificados) têm propriedades reológicas, tais que, quando a distribuição de peso molecular aumenta, o valor I_{10}/I_2 também aumenta.

"Cadeia principal" refere-se a uma molécula discreta, e "polímero" ou "polímero em massa", refere-se, no sentido convencional, ao polímero formado num reator.

A "ramificação de cadeia longa (LCB)" pode ser

determinada por técnicas convencionais conhecidas na indústria, tais como espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C NMR), usando, por exemplo o método de Randall (Ver. Micromole. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297). Dois outros métodos são cromatografia de permeação em gel, acoplado com um detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV). O uso destas técnicas para detecção de ramificação de cadeia longa, e teorias subjacentes, têm sido bem documentadas na literatura. Vide, por exemplo, Zimm, B.H. e Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) e Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1991) pp-103-112.

Ao contrário do "polímero de etileno substancialmente linear", "polímero de etileno linear" significa que o polímero carece de ramificações de cadeias longas mensuráveis ou demonstráveis, isto é, tipicamente, o polímero é substituído com uma média de menos que 0,01 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais.

Medidas

Determina-se a viscosidade de matéria fundida de acordo com o seguinte procedimento, usando um viscosímetro de Brookfield Laboratories DVII+ e câmaras de amostra de alumínio descartáveis. A haste usada, em geral, é uma haste para matéria fundida aquecida SC-31, apropriada para mensurar viscosidades na faixa de 10 a 100.000 cP (centipoise). A amostra é derramada na câmara, que por sua vez é inserida numa célula térmica Brookfield e travada no devido lugar. A câmara de amostra tem um entalhe no fundo que fixa o fundo da célula térmica Brookfield para garantir que a câmara não gire quando se inserir a haste e girá-la. Aquece-se a amostra até a temperatura requerida, até a amostra fundida estar a cerca de 1 polegada (aproximadamente 8 gramas de resina) abaixo do topo da câmara de amostra. O viscosímetro é baixado e a haste submersa na câmara de amostra. O abaixamento continua até os suportes no viscosímetro se

alinharem na célula térmica. Liga-se o viscosímetro, e o conjunto opera numa taxa de cisalhamento que conduz a uma leitura de torque na faixa de 30 a 60 por cento. As leituras são feitas a cada minuto por cerca de 15 minutos ou até os valores se estabilizarem, quando se registra uma leitura final.

Os pesos moleculares médios e as distribuições de pesos moleculares para polímeros baseados em etileno são determinados com um sistema cromatográfico consistindo ou de um Modelo PL-210 ou de um Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 40°C para polímeros baseados em polietileno. As colunas são três colunas de Polymer Laboratories de 10 mícrons Mixed-B. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente usado para preparar as amostras contém 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mililitro/minuto. A calibração do conjunto de colunas de GPC é executada com padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita, adquiridos de Polymer Laboratories (UK). Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos para pesos moleculares de polietileno usando a equação seguinte (descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{polietileno} = A \times (M_{polietireno})^{B}$$

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,4315 e B é igual a 1.

Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando o software Viscotek de TriSEC versão 3.0. Os pesos moleculares para polímeros baseados em polipropileno podem ser determinados usando razões de Mark-Houwink de acordo com ASTM D6474.9714-1, onde para poliestireno a= 0,702 e log K= -3,9, e para

polipropileno, a= 0,725 e log K= -3,721. Para amostras baseadas em polipropileno, os compartimentos de coluna e carrossel foram operados a 160°C.

O termo "MI" significa índice de fusão, I_2, em, g/10 min, medido usando ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg para polímeros baseados em polietileno (Condição 230°C/2,16 kg para polímeros baseados em polipropileno). Os índices de fusão também são medidos a partir da viscosidade Brookfield tal como está descrito nas patentes U.S. n°s 6.335.410, 6.054.544 e 6.723.810.

A notação "I_{10}" refere-se a um índice de fusão, em g/10 minutos, medido usando ASTM D-1238, Condição 190°C/10,0 kg.

Mede-se a cristalinidade de polímeros baseados em polietileno (PE) e baseados em polipropileno (PP) usando calorimetria diferencial de varredura (DSC). Corta-se uma amostra de tamanho em torno de 5 a 8 mg do material a ser testado, e coloca-se diretamente na panela de DSC para análise. Para materiais de pesos moleculares mais elevados, normalmente prensa-se uma película fina da amostra, mas para algumas amostras de peso molecular mais baixo, elas podem estar ou muito viscosas ou fluidas também rapidamente durante a prensagem. Entretanto, as amostras para teste podem ser cortadas de placas que são preparadas, e usadas, para teste de densidade. Primeiro se aquece a amostra numa taxa de cerca de 10°C/min até 180°C para polímeros de polietileno (230°C para polímeros de polipropileno), e se mantém isotermicamente por três minutos naquela temperatura para garantir fusão completa (o primeiro aquecimento). Depois se resfria a amostra numa taxa de 10°C/min até -60°C para polímeros de polietileno (-40°C para polímeros de polipropileno), e se mantém isotermicamente por três minutos, após os quais, se aquece novamente (o segundo aquecimento) numa taxa de 10°C/min até fusão completa. O termograma deste segundo aquecimento é referido como a "segunda curva de aquecimento". Os termogramas são plotados como

watts/grama Cintra temperatura.

A porcentagem de cristalinidade nos polímeros baseados em polietileno pode ser calculada usando dados de calor de fusão, gerados na segunda curva de aquecimento (o calor de fusão é normalmente computado automaticamente por equipamento de DSC comercial típico, por integração da área relevante sob a curva de aquecimento). A equação para amostras baseadas em etileno é:

$\%Crist. = (H_f \div 292\ J/g) \times 100$

e a curva para amostras baseadas em propileno é:

$\%Crist. = (H_f \div 165\ J/g) \times 100$

"%Crist" representa a porcentagem de cristalinidade e "H_f" representa o calor de fusão do polímero e Joule por grama (J/g).

Salvo se estabelecido contrariamente, determinam-se os pontos de fusão (T_m) de cada amostra de interpolímero (polímero-base, polímero enxertado com silano e polímero enxertado com silano curado) a partir da segunda curva de aquecimento obtida de DSC, descrita acima. Mede-se a temperatura de cristalização (T_c) a partir da primeira curva de resfriamento.

Mede-se a densidade de acordo com ASTM D-792. A densidade medida foi uma "densidade rápida", significando que se determinou a densidade após 1 hora do tempo de moldagem.

A porcentagem de extraíveis de xileno foi determinada de acordo com ASTM D-2765 procedimento A.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (^{1}H NMR) - Grupo terminal

Usou-se análise ^{1}H NMR para determinar estrutura de grupo terminal. As amostras foram preparadas adicionando aproximadamente 0,100 g de polímero em 2,5 mL de solvente num tubo de NMR de 10 mm. O solvente foi uma mistura de 50/50 de 1,1,2,2-tetracloro-etano-d2 e percloroetileno. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas por aquecimento e turbilhonando o tubo, e seus conteúdos, a 110°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro de NMR Varian Unity Plus 400 MHZ. Os parâmetros de

aquisição usados para o experimento de Presat incluem uma largura de pulso de 30 μs, 200 transientes por arquivo de dados, um tempo de aquisição de 1,6 s, uma largura espectral de 10000 Hz, um tamanho de arquivo de 32K pontos de dados, um valor prescrito de temperatura de 110°C, um tempo de atraso D1 de 4,40 s, Satdly de 4,0 s, e Satpwr de 16.

A razão de grupos vinila terminais para a soma de todas as insaturações, R_v, é definida abaixo. Como acima mencionado, R_v pode ser determinada usando espectroscopia ^1H NMR, se aquela for indeterminada por espectroscopia ^{13}C NMR, em condições onde a intensidade dos picos correspondentes aos diferentes carbonos na amostra é diretamente proporcional ao número total de núcleos contribuintes na amostra. O valor R_v é definido como:

$$R_v = \frac{[\text{vinila}]}{[\text{vinila}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

onde [vinila] é a concentração de grupos vinila no polímero isolado em grupos vinila/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], e [trans] são as concentrações de grupos vinilideno, cis e trans no polímero isolado em quantidade/1.000 átomos de carbono, respectivamente.

Análise por espectroscopia na região infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

A quantidade de silano em copolímeros de etileno/octeno aleatórios enxertados com vinil trietoxi silano (VTES) foi determinada por espectroscopia na região infravermelha com transformada de Fourier (FTIR). para outros polímeros e/ou outros agentes de silanação, aquele treinado na técnica poderá usar as calibrações apropriadas para determinar o conteúdo de silano a partir de FTIR.

A partir do polímero enxertado com silano, forma-se uma película de amostra de espessura de 7-10 milipolegadas numa prensa hidráulica aquecendo em baixa pressão (contato) a 75°C por 2 minutos e alta pressão (20.000

psi) por 1 minuto. Removeu-se a amostra da prensa e resfriou-se na temperatura ambiente. A amostra foi então colocada num prendedor de película e colocada num forno a vácuo a 50°C por 1 hora. Coletaram-se os espectros de FTIR após a amostra ter estado no forno por uma hora e após a amostra ter sido mantida por 24 horas em temperatura ambiente. Com respeito aos espectros de FTIR, foram coletados 64 varreduras em resolução de 4 cm^{-1} em absorbância. Calculo-se a absorbância líquida foi calculada dos dois picos seguintes usando uma linha-base tangente aos dois mínimos anotados.

1105 cm^{-1} (Si-O)	1153 - 993 cm^{-1}
2023 cm^{-1} (espessura)	1955 - 2114 cm^{-1}

Os espectros foram coletados após 1 hora no forno e novamente após 24 horas em temperatura ambiente (envelhecimento de forno inicial removerá 95 por cento do silano não enxertado). A porcentagem de vinil trietileno silano (%VTES) é determinada usando a equação seguinte para determinar a porcentagem de VTES.

$$\%VTES = (0{,}1156 \times \text{altura de pico } 1105\ cm^{-1}) + 0{,}0345 \text{ altura de pico } 2023\ cm^{-1}$$

Análise mecânica

Amostras de micro tração foram solicitadas a 5"/min numa estrutura de tração Instron Modelo 1125, de acordo com ASTM D-1708. As amostras foram mantidas com cabos pneumáticos (60 psi) e monitoradas usando uma célula de carga calibrada de 1000 libras. O teste ocorreu num intervalo de escala completa de 20 libras.

Os dados de espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS) de estado sólido foram armazenados num modo de torção num Reômetro ARES (agora TA) de ~100°C a ~180°C em etapas de 5°C a 1 rad/s em purga de nitrogênio.

Os dados de analisador termomecânico (TMA) foram armazenados em amostras fundidas prensadas a 190°C, que foram resfriadas com ar até a temperatura ambiente. As amostras tinham espessura de pelo menos cerca de 2 mm (8 milipolegadas). A força de prova típica usada foi de 1N.

Aplicou-se esta força de prova continuamente. O diâmetro de prova foi de 1 mm. A amostra foi aquecida numa taxa de 5°C/min em nitrogênio.

Películas de forno programadas (100 g) e cisalhamentos de forno programados (PAFT e SAFT)

Cada amostra foi revestida sobre papel Kraft manualmente usando hastes ou calços de vidro. O revestimento resultante é uma faixa de 2,5 cm de largura e espessura de cerca de 0,2 a 0,25 mm. As ligações adesivas curaram a 25°C, 54 por cento de umidade relativa (RH) e testadas a 8, 24, 48, 72, 96, 144, 192, 336, e 500 horas.

O PAFT e o SAFT foram determinados colocando as amostras num forno programado com pesos de 100 gramas para o modo pelicular (PAFT) e pesos de 500 gramas para o modo de cisalhamento (SAFT), elevando a temperatura de 25°C a 125°C numa taxa de 25°C/hora de acordo com ASTM D-4498. O forno registra automaticamente a temperatura a temperatura na qual a amostra falha. O resultado informado é a temperatura de falha média de quatro a cinco ligações.

Teste de dilaceramento de fibra

O dilaceramento de fibra foi executado num estoque de papelão corrugado de "alto desempenho" de Irland Container, conteúdo 100% virgem, #58. A porcentagem de dilaceramento de fibra no estoque de papelão corrugado é executada de acordo com métodos de teste industrial padronizados. O adesivo é aquecido a 177°C (350°F) e aplica-se no estoque de papelão cortado em lâminas retangulares de 25 x 76 mm, com as estrias corrugadas correndo longitudinalmente. O adesivo a ser testado é aplicado, correndo longitudinalmente, como tira de largura 5 mm, e pode ser estirado com uma espátula ou aplicador de matéria fundida quente. Depois de 2 segundos aplica-se uma segunda tira e mantém-se, com pressão moderada, por 5 segundos para laminar.

As amostras foram curadas por 24 horas em temperatura ambiente e 54 por cento de umidade relativa (RH), e m

outro caso, foram curadas por 72 horas em temperatura ambiente e 54 por cento de RH. As ligações curadas por 24 horas em temperatura ambiente e 54 por cento de RH, foram desmontadas na temperatura de teste de 0°F, 35°F, 120°F, ou 140°F. As ligações curadas por 72 horas em temperatura ambiente e 54 por cento de RH foram desmontadas numa temperatura de 160°F. De modo a dilacerar a ligação na temperatura de teste, a ligação foi testada imediatamente, depois de terminado o período de acondicionamento. A ligação foi dilacerada inserindo a lâmina de uma espátula sob um canto para dobrar o canto. A ligação foi colocada numa superfície horizontal, com o lado de canto dobrado para cima. O canto dobrado foi agarrado, e a ligação foi dilacerada. Com o laminado mantido o mais próximo possível da fonte de aquecimento ou resfriamento a fim de manter a temperatura de acondicionamento, o canto dobrado é manualmente puxado tão rapidamente quanto possível num ângulo de 45 a 90 graus em relação a cada eixo longitudinal de lâmina para rasgar a ligação adesiva. A porcentagem de fibra dilacerada é estimada (dilaceramento de fibra ou FT) em incremento de 25 por cento, isto é, O por cento, 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento e 100 por cento. Salvo se estabelecido contrariamente, o teste de FT é normalmente repetido em cinco amostras duplicadas, e a média destas 5 séries é anotada.

Preparação de amostra de adesivos de matéria fundida quente e de adesivos sensíveis à pressão

Misturaram-se juntos, agente de pegajosidade, óleo e catalisador a 150°C. A resina (silano enxertado) foi adicionada à mistura, e a composição final foi misturada até resultar numa mistura homogênea lisa. Em geral, os adesivos da invenção podem ser preparados por procedimentos padrão de misturação sob fusão. Em particular, os polímeros, agentes de pegajosidade, e plastificantes ou ceras opcionais podem ser misturados fundidos numa temperatura elevada (de 150°C a 200°C), sob

uma camada de gás inerte, até se obter uma mistura homogênea. É satisfatório qualquer método de misturação que produza uma mistura homogênea, sem degradar os componentes, tal como através do uso de um recipiente aquecido equipado com um agitador.

Procedimento de teste de película

Os adesivos foram revestidos for fusão a quente sobre uma película de Mylar em 25 g/m^2 e acondicionados a 25°C e 54 por cento de RH. Nos seguintes períodos de tempo 48, 72, 96, 144, 216, 264 e 336 horas, as tiras de 1 polegada de largura foram removidas da câmara de acondicionamento, e se executou o teste de película para aço inoxidável usando o protocolo de teste PSTC-1 numa taxa de 12"/minuto num analisador de película deslizante I-Mass.

Os polímeros, composições e processos desta invenção, e seus usos, estão mais plenamente descritos pelos exemplos seguintes. Provêm-se os exemplos seguintes com o propósito de ilustrar a invenção, e eles não são construídos como limitativos da abrangência da invenção.

Exemplos

Enxertio de silano de poliolefinas de alto fluxo de fusão usando extrusão reativa

Três copolímeros de etileno/octeno aleatórios, EO1, EO2, e EO (200 MI), com as propriedades discutidas abaixo, foram enxertados com silano. A razão de silano para peróxido na mistura-padrão líquida variou de 55:1 a 333:1. Alimenta-se a resina e mistura-padrão de silano/peróxido extrusora numa determinada porcentagem em peso da mistura-padrão. Ambos os copolímeros EO1 e EO2 foram estabilizados com IRGANOX™ 1010, obtenível de Ciba Specialty Chemicals.

EO1 é um copolímero aleatório de etileno/octeno com as seguintes propriedades: densidade de 0,87 g/cm^3, viscosidade de matéria fundida de 8200 cP a 177°C, índice de fusão aparente (I_2) de 1000 g/10 min a 190°C/2,16 kg, e uma porcentagem de cristalinidade em torno de 16.

EO2 é um copolímero aleatório de etileno/octeno com uma

densidade de 0,874 g/cm^3, uma viscosidade de matéria fundida de 17.000 cP a 177°C, índice de fusão aparente (I_2) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, e uma porcentagem de cristalinidade em torno de 18.

EO (200 MI) é um copolímero aleatório de etileno/octeno com uma densidade de 0,870 g/cm^3, e um índice de fusão aparente (I_2) de 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.

O índice de fusão (aparente) foi calculado a partir da equação seguinte (vide patente U.S. n° 6.335.410):

I_2 (190°C/2,16 kg) = $3,6126[10^{(\log(\eta)-6,6928)/-1,1363}]-9,3185$, onde η= viscosidade de matéria fundida, em cP, a 177°C.

Procedimento representativo

Uma mistura do copolímero EO1 e uma mistura-padrão líquida de silano/peróxido contendo 10% em peso de vinil trietoxi silano (VTES, 0,395 kg) e 600 ppm de TRIGNOX® 101 (2,5-dimetil-2,5- di(terciobutil peroxi) hexano, 4,1 g) foram simultaneamente adicionados na garganta de alimentação de uma extrusora contínua de duas hélices co-rotatórias (Werner & Pfleiderer ZSK 30, com uma extrusora de onze seções de barril). Cada seção de barril tinha 90 mm de comprimento, e as seções de barril foram empilhadas comprimento com comprimento. As temperaturas das seções de barril 3-9 foram ajustadas a 235°C, e as temperaturas internas variaram de 140°C a 235°C. As seções de barril 1, 2, 10 e 11 não foram aquecidas, mas as temperaturas das seções de barril 10 e 11 diminuíram devido à transferência de calor da resina fundida. A produtividade operacional total foi de 4,54 kg/h, e a extrusora operou a 300 rpm. O tempo de permanência da resina através da extrusora foi de cerca de 1-4 minutos. A mistura foi extrudada continuamente através de uma placa de matriz, temperada num pelotizador subaquático, e cortada em pelotas. A temperatura de água de pelota foi mantida abaixo de 23°C para facilitar a pelotização e impedir aglomerados de pelotas. Durante a extrusão, uma porção de silano não reagido (cerca de 225 g) foi removida da extrusora através de orifício de vácuo, ajustado para -

635 mm de Hg, situado na seção de barril 9, que foi localizada em direção à extremidade da extrusora.

A porcentagem em peso de silano dentro do extrudado foi determinada a partir do fluxo de massa da resina, e a taxa de fluxo volumétrica da mistura padrão silano/peróxido foi convertida para taxa de fluxo ponderal baseada numa calibração. Uma amostra das pelotas acabadas, após extrusão, foi transformada numa película, e depois examinada por método de FTIR para determinar a quantidade inicial de silano presente na resina. Em seguida, a película foi acondicionada num forno a vácuo, numa temperatura elevada de 50°C, por pelo menos uma hora, para evaporar o silano não ligado residual. A medida de FTIR foi repetida na amostra de película acondicionada para obter o nível final de silano enxertado no polímero. A porcentagem de silano enxertado foi determinada por FTIR.

Para este procedimento de FTIR, mede-se o nível absoluto de enxertio de silano num material-padrão de referência correspondente por ativação de nêutrons. O mesmo material de referência é então medido por FTIR, e o pico n freqüência enxertada de silano é correlacionada com o valor absoluto obtido pelo método de ativação de nêutrons. Gera-se uma curva de calibração para a absorbância de FTIR conta o nível de enxertio real para o tipo específico de polímero padrão. As amostras enxertadas são então examinadas por FTIR, e os valores de silano enxertados são calculados baseados numa equação de correlação estabelecida para o padrão.

A Tabela 1 provê um sumário das porcentagens em peso do seguinte: silano adicionado na extrusora, silano restante dentro do extrudado e silano enxertado na resina. Cada um dos pesos de silano e de peróxido baseia-se no peso total da composição reativa (resina-base (ou formulação de resina) mais silano mais peróxido). A Tabela 2 provê resultados de enxertio adicionais, e também provê resultados de enxertio para um copolímero aleatório de

etileno/1-octeno aleatório de índice de fusão maior (índice de fusão aparente= 200 g/10 min), e para uma mistura contendo 70 por cento em peso deste copolímero e 30 por cento em peso do copolímero EO2 acima descrito. Como se observa da Tabela 2, para uma quantidade de silano de 10,5 por cento em peso, 1000 ppm de peróxido proveram eficiências de enxertio maiores.

Tabela 1: Sumário de resultados de enxertio

Amostra #	Resina-base	%peso de Si enxertado	%peso de Si não ligado após extrusão	%peso de Si total restante no extrudado	% de eficiência de enxertio de Si	%peso de silano adicionado na extrusora	Peróxido adicionado na extrusora (ppm)
1	EO2	0,94	0,28	1,22	18,8	5	300
2	EO2	2,26	0,33	2,59	45,2	5	900
3	EO2	2,35	0,52	2,87	23,5	10	300
4	EO2	4,29	0,81	5,10	42,9	10	900
5	EO2	2,26	0,38	2,64	30,2	7,5	600
6	EO1	0,94	0,27	1,21	18,7	5	300
7	EO1	1,95	0,65	2,60	39,1	5	900
8	EO1	1,78	1,10	2,88	17,8	10	300
9	EO1	2,22	0,40	2,61	22,2	10	900
10	EO1	2,24	0,57	2,81	29,9	7,5	600

Tabela 2: Resultados de enxertio adicionais

Amostra #	resina-base	% em peso	y, % em peso	% em peso	ppm
24	EO2	3,22	30,7	10,5	990
25	EO2	3,19	30,4	10,5	1050
26	EO2	4,79	45,6	10,5	1050
27	EO2	3,97	37,8	10,5	1050
28	EO (200MI)	4,92	46,8	10,5	1000
29	30% EO2 e 70%EO(200MI)	5,82	55,4	10,5	1000

Dois polímeros enxertados, amostras 4 e 10 (Tabela 1), foram ainda caracterizados em termos de propriedades físicas e mecânicas, e formuladas para teste adesivo.

Teste de cura e mecânico de poliolefinas enxertadas com silano

Formação de mistura de resina/ativador e cura subseqüente em água

Dois copolímeros EO de alto fluxo, enxertados com silano (amostras 4 e 10) foram curados na presença de água, com dilaurato de dibutil estanho como um ativador. A resina enxertada com silano foi armazenada num saco de folha metálica selado. A resina enxertada com silano e o dilaurato de dibutil estanho (ALDRICH 95%) foram misturados numa cuba RHEOMIX 3000 (310 mL/200 g) a 85°C. Antes da adição da resina, a cuba RHEOMIX foi pré-aquecida a 85°C, e os rotores iniciaram a 70 rpm. A resina (200 g) foi imediatamente adicionada na cuba. A resina foi fundida e agitada por rotação dos rotores por 8 minutos, após os quais, os rotores foram parados, o aríete erguido, e adicionou-se dilaurato de dibutil estanho (0,17 mL). O aríete foi abaixado, e os rotores iniciados a 70 rpm. Permitiu-se misturação por mais 5 minutos. O polímero foi então removido e prensado em película MYLAR, num prensa em temperatura ambiente, para solidificar amostra.

A amostra solidificada foi então moldada em duas placas de 5" x 5" e espessura de 80 milipolegadas, usando uma prensa laminadora. As placas foram então colocadas numa bandeja com água, equilibrada termicamente num forno aquecido a 90°C. As placas foram tratadas termicamente (curadas) em água, equilibradas numa temperatura entre cerca de 84°C a 87°C, por 17 horas. As placas foram secas, e foram cortados corpos de prova de micro-tração das placas usando uma matriz.

Os corpos de prova de micro-tração das amostra curadas, assim como os polímeros-base foram preparados e testados. Os corpos de prova de micro-tração cortados na matriz foram estirados a 5"/min numa estrutura de tração Instron Modelo 1125, de acordo com ASTM D-1708. As amostras foram mantidas com cabos pneumáticos (60 psi) e monitoradas usando uma célula de carga calibrada de 1000 libras. O teste ocorreu num intervalo de escala completa de 20 libras.

As propriedades físicas das resinas-base (amostras 4 e

10) e as respectivas resinas curadas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades físicas da resina-base, resina enxertada e resina curada

	EO1	EO2	Silano-g-EO1 (amostra 10- 2,24%peso Si enxertado)	Silano-g-EO2 (amostra 4- 4,29%peso Si enxertado)	Silano curado-g-EO1	Silano curado-g-EO2
Densidade (g/cm^3)	0,8702	0,8738	0,8740	0,8803	NM	NM
Viscosidade @ 177°C (Pa.s)	7,858 x 10^{-3}	15,75 x 10^{-}	6,707 x 10^{-}	14,37 x 10^{-}	não fundiu	não fundiu
T_{m1} (°C)	69,4	74,1	67,8	71,0	67,8	70,6
T_{m2} (°C)	52,6	57,2	-	56,2	-	-
T_{c1} (°C)	54,3	53,1	50,6	52,6	51,4	54,2
T_{c2} (°C)	35,0	32,3	39,5	32,7	32,9	38,0
% crist.	16	18	16	17	16	17
M_w (g/mol)	19.600	22.900	19400	24.600	15.400*	16.700*
M_n (g/mol)	9.570	11.600	9430	11.100	7.610*	8.830*
M_w/M_n	2,05	1,97	2,06	2,22	2,02*	1,89*
% xilenos extraíveis	NM	NM	NM	NM	62,1	53,3

T_m= Temperatura de fusão; T_c= Temperatura de cristalização; *Análise por GPC em fração solúvel-amostras de GPC foram filtradas para remover géis insolúveis; NM= não medido

A Tabela 4 abaixo mostra as propriedades mecânicas das resinas base e curada.

Tabela 4: Propriedades mecânicas das resinas base e curada

	Resistência à ruptura (psi)	Limite de elasticidade (psi)	Elongação até ruptura (%)	Módulo de Young	Energia para ruptura (in-lb)
EO1	226	157	89	1274	1,8
Si curada-g-EO1 (2,24%	316	266	211	1616	6,9

peso g-Si)					
EO2	313	303	214	1945	6,7
Si curada-g-EO2 (4,29% peso g-Si)	528	310	314	2193	15,1

O enxertio de silano resultou num ligeiro aumento de densidade e pequena diminuição na viscosidade. Além disso, houve uma mudança muito pequena em cristalinidade e nas temperaturas de fusão. Por outro lado, em resposta à cura da resina enxertada, o módulo e a elongação até ruptura, ambos aumentaram significativamente. Além disso, a resina curada reteve fortemente o módulo de armazenamento em temperatura maior (maior que cerca de 80°C). As propriedades mecânicas (tensão/deformação e módulo de armazenamento G' de DMS) estão mostradas nas Figuras 1 e 2.

Os resultados para as resinas-base e também para as resinas enxertadas com silano e curadas são mostrados na Figura 3. As amostras curadas mantiveram estrutura em temperaturas maiores antes de ocorrer penetração significativa da sonda.

Teste de aderência - Aplicações de vedação de caixa e cartucho

A Tabela 5 mostra formulações adesivas para vedação de caixas e cartuchos. Estas formulações foram testadas usando os seguintes testes: SAFT, PAFT e dilaceramento de fibra; e viscosidade Brookfield. Todas as quantidades estão em porcentagem em peso, baseado no peso total da composição.

O "Si-g-EO2" é o copolímero de etileno/1-octeno enxertado com silano contendo 4,29% em peso de enxertio de silano (vide amostra 4). O "Si-g-EO1" é o copolímero de etileno/1-octeno enxertado com silano contendo 2,24% em peso de enxertio de silano (vide amostra 10). A porcentagem em peso de enxertio baseia-se no peso total

da composição reativa (ou no peso total de silano adicionado na composição reativa) tal como acima descrito. O copolímero EO2 não enxertado serviu como um controle. ESCOREZ 5637 é a resina de pegajosidade de ExxonMobil Chemical Co., e DABCO T-12 é um catalisador base estanho (para cura) produzido por Air Products.

Tabela 5: Formulações adesivas

Amostra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3
Si-g-EO2 (4,29%peso Si)	99,8		100				40	40	
Si-g-EO1 (2,24%peso Si)		99,8		100	50	50			
DABCO T-12	0,2	0,2				0,2	0,2	0,5	
ESCOREZ 5637					50	49,8	35	35	35
Cera PX100							25	25	25
EO2 (controle)									40

As propriedades de aderência, SAFT, PAFT e porcentagem de dilaceramento de fibra, estão mostradas abaixo na Tabela 6. Além disso, a estabilidade térmica de cada formulação adesiva foi determinada medindo a viscosidade de matéria fundida (viscosidade Brookfield) da formulação, a 177°C com o tempo. Os resultados de viscosidade também estão mostrados nas Tabelas 6A e 6B.

Tabela 6A: Resultados de aderência

Amostra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3 Comp
Visc.@ 177°C, cP	20.000	7.410	14.000	6.480	2.270	2.490	1.180	1.180	1.180
Visc.@ 177°C 4 h, cP							1.260	1.340	1.160
Visc.@ 177°C 8 h, cP	Geli-ficou	7,750	13.700	6.500	2.270	2.590	1.290	1.410	1.160
PAFT inicial					128	128			

°F									
SAFT inicial °F	173	160	167	156	138	139			
PAFT 8h °F					129	127			
SAFT 8h °F	176	160	167	156	139	140			
PAFT 24h °F					120	124	140	143	146
SAFT 24h °F	189	160	166	154	137	139	194	199	197
PAFT 48h °F					129	127	142	140	
SAFT 48h °F	256	165	166	155	138	143	198	220	

Tabela 6B: Resultados de aderência (continuação)

Amostra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3 Comp
PAFT 72h °F					123	131	143	146	
SAFT 72h °F	244	168	167	157	140	144	217	239	
PAFT 96h °F							147	147	
SAFT 96h °F							226	228	
PAFT 144h °F					124	140			
SAFT 144h °F	DNF	192	168	158	138	148			
PAFT 192h °F							149	148	
SAFT 192h °F							246	DNF	
PAFT 336h °F					124	148			
SAFT 336h °F	DNF	DNF	167	158	140	167			
PAFT 500h °F									
SAFT 500h °F	DNF	DNF	167	158	139	177			
Ligações internas 24h de Cura						PORCENTAGEM DE DILACERAMENTO DE FIBRA			

0°F							50	75	50
35°F							100	100	100
120°F							100	100	100
140°F							100	100	100
72 h cura @ 160°F							0	0	0

Nota: DNF = não falhou

Sumário dos resultados;

Todas as amostras, com exceção da formulação A-1, tiveram estabilidades térmicas razoavelmente boas (350°F) tal como indicado pela viscosidade Brookfield (3350°F) em 8 horas. A formulação A-1 foi preparada duas vezes e em ambas gelificaram.

As amostras não catalisadas não curaram, mesmo após 500 horas em 54% de RH. Os SAFT de todas as amostras curadas catalisadas aumentaram. Em muitos casos se observou um aumento significativo. Ligações internas no estoque de papelão corrugado mostraram resultados de dilaceramento semelhantes para as composições EO silanadas e o controle não silanado. Aumentando o catalisador de 0,2 por cento para 0,5 por cento aumentou ligeiramente a taxa de cura, mas às custas de estabilidade térmica.

Teste de aderência- Formulações adesivas de matéria fundida quente/sensíveis à pressão

A Tabela 7 abaixo mostra as formulações adesivas

Tabela 7- Formulações de teste para adesivos de matéria fundida quente/sensíveis à pressão (% em peso)

	C1	C2
Si-g-EO2	40,0	40,0
CALSOL 5550 (óleo)	20,0	25,0
ESCOREZ 5400 (resina de pegajosidade de ExxonMobil)	39,8	-
ESCOREZ 5637 (resina de pegajosidade de ExxonMobil)	-	34,8
DABCO T-12 (catalisador de estanho)	0,2	0,2

O "Si-g-EO2" é o copolímero de etileno/1-octeno enxertado com silano contendo 4,29% em peso de enxertio de silano, descrito acima. ESCOREZ 5637 é a resina de pegajosidade de ExxonMobil Chemical Co., e DABCO T-12 é um catalisador

base estanho (para cura) produzido por Air Products. CALSOL 5550 é um óleo naftênico preparado por Calumet Lubricants.

As formulações adesivas foram examinadas usando um teste de SAFT e um teste de fita sensível à pressão (PSTC-1), que corresponde ao método de teste padrão para aderência pelicular de fita sensível à pressão ASTM D 3330/D3330M-02.

Foram registrados os valores médios de película de tr~es películas individuais. A aderência pelicular para aço inoxidável foi medida em vários intervalos de tempo, de 0 a 336 horas, tal como mostrado na Figura 4, e os resultados estão listados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Aderência pelicular ao aço

Tempo (h)	C1 (lb/in)	C2 (lb/in)
0	3,75	3,75
48	5,2	0,65
72	5,25	1,9
96	5	2,5
144	5,8	1,25
216	5,05	1,2
264	5,25	0,45
336	4,375	0,15

A Figura 5 mostra os valores de SAFT que estão resumidos na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9: Resultados de SAFT

Tempo (h)	SAFT de C1 (°F)	SAFT de C2 (°F)
0	128	128
48	138	136
72	143	140
96	158	147
144	175	165
216	194	170
264	300	198
336	300	179

Sumário do teste de aderência:

- O Modo de falha para o teste de película PSTC-1 para a formulação C1 foi coesivo em natureza durante todo o período de teste.

- O Modo de falha para o teste de película PSTC-1 para a formulação C2 foi coesivo inicialmente, e tornou-se

fechado e adesivo em natureza para o painel de aço inoxidável em 48 horas de cura.

-As viscosidades destes materiais não foram medidas, mas baseado na formulação B-1, a formulação C2 deve ter aproximadamente a mesma viscosidade (1.180 cP @ 350°F) e a formulação C1 deve ter uma viscosidade ligeiramente menor.

-Parece que usando um agente de pegajosidade de peso molecular maior e ponto de fusão maior (ESCOREZ 5637) resultou num produto que curou numa taxa menor, ou não curou na mesma extensão, e não manteve suas propriedades sensíveis à pressão após cura.

-Embora a viscosidade da formulação C1 foi estimada em cerca de 1.000 cP, a 350°F, ela apresentou uma aderência pelicular extraordinariamente elevada ao aço inoxidável e extraordinariamente elevada de SAFT (≥ 300°F).

-A formulação C1 teve um nível relativamente baixo de pegajosidade superficial, e produziu uma força pelicular extraordinariamente elevada.

-A compatibilidade única, dos polímeros de etileno/octeno, permitiria modificações de produto, por exemplo com estireno/etileno/butileno/estireno (SEBS).

Análise de grupo terminal

A análise de grupo terminal determinada por ^{1}H NMR para o copolímero EO2 é mostrada na Tabela 10.

EO2, tal como discutido acima, é um copolímero de etileno/octeno aleatório com uma densidade de 0,874 g/cm^3, uma viscosidade de matéria fundida de 17.000 cP a 177°C (350°F), um índice de fusão (I_2) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, e uma porcentagem de cristalinidade em torno de 18.

Tabela 10: Resultados de ^{1}H NMR para o copolímero EO2

vinila/ 1000C	(cis/trans) vinileno/1000C	vinilideno/ 1000C	R_v
0,018	0,087	0,079	0,096

Resultados adicionais de enxertio de silano

A Tabela 11 mostra resultados adicionais de enxertio

usando uma resina-base EO2. Cada reação de enxertio ocorre numa extrusora, com uma velocidade de hélice de 300-425 rpm, e uma temperatura média (zonas 3-8) de 200-240°C. A taxa de alimentação foi de 5-10 libra/h. Os polímeros enxertados foram tratados a vácuo para remover silano livre (VTMS), e a quantidade de silano enxertado está listada na Tabela 11.

Amostra	Si enxertado em EO (%em peso)	Silano adicionado na extrusora (% em peso)	Peróxido (POX) adicionado na extrusora (ppm)
31	1,38	4	950
32	0,78	4	400
33	1,65	4	1500
34	1,2	6	600
35	1,53	6	950
36	1,93	6	1500
37	1,54	6	950
38	0,63	4	400
39	0,67	4	400
40	1,1	4	950
41	0,63	4	400
42	1,25	6	950
43	1,51	6	1500
44	1,33	6	950
45	0,79	4	400
46	0,62	4	400
47	0,93	4	400
48	1,89	4	2000
49	1,33	3	1500
50	1,23	3	950
51	1,33	4	950
52	1,33	4,5	1200

As amostras 31-52 tiveram as seguintes propriedades; (a) viscosidade de matéria fundida a 177°C variando de 14.500 a 16.000 cP; (b) viscosidade de matéria fundida a 190°C variando de 10.900 a 12.300 cP; (c) uma densidade de 0,887 a 0,881 g/cm^3; (d) um peso molecular médio numérico de 10.500 a 11.600 g/mol; (e) um peso molecular médio ponderal de 23.800 a 25.100 g/mol; (f) uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,1 a 2,4; (g) um ponto de fusão no pico (DSC) de 71°C a 73°C; (h) uma temperatura de cristalização (DSC) de 52°C a 55°C (pico principal) e

30°C a 35°C (segundo pico); e (i) uma porcentagem de cristalinidade (DSC) de 18 a 20 por cento.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição compreendendo pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ter uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), e sendo que o polímero de etilçeno/α-olefina tem uma densidade de 0,855 g/cm^3 a 0,93 g/cm^3.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 1 a 3,5.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um silano representado pela fórmula (I):

$$CH_2=CR-(COO)_x(C_nH_{2n})_ySiR'_3 \quad (I)$$

na qual, R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; x e y são zero ou 1, contanto que quando x é 1, y é 1; n é um número inteiro de 1 a 12, e cada R' é, independentemente, um grupo alcoxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupo ariloxi, grupo araloxi, grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino e amino substituídos, ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono, e contanto que não mais que dois dos três grupos R' seja um grupo alquila.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o pelo menos um silano ser selecionado do grupo consistindo de vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, e metacrilato de 2-(trimetoxi silil) propila.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina contendo uma razão de grupos terminais vinila para soma de todas as

insaturações de 0,001 a 0,5, determinado por ^{1}H NMR.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina contendo uma razão de grupos terminais vinila para soma de todas as insaturações de 0,01 a 0,4, determinado por ^{1}H NMR.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina contendo uma razão de grupos terminais vinila para soma de todas as insaturações de 0,1 a 0,3, determinado por ^{1}H NMR.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP (177°C).

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina, tendo um peso molecular médio numérico (M_n) menor que 25.000.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina, tendo uma porcentagem de cristalinidade menor que 25 por cento.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina, tendo pelo menos uma temperatura de fusão de 50°C a 80°C.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a

partir de um polímero de etileno/α-olefina que carece de ramificação de cadeia longa.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina que tem ramificação de cadeia longa.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um copolímero de etileno e pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo de monômeros insaturados etilenicamente, dienos conjugados, dienos não conjugados, e polienos.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o comonômero ser um monômero insaturado selecionado do grupo consistindo de α-olefinas de C_3-C_{20}, estireno, estireno substituído com alquila, vinil-benzo-ciclobutano, e 1,4-hexadieno.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a α-olefina de C_3-C_{20} ser selecionada do grupo consistindo de 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a α-olefina de C_3-C_{20} ser selecionada do grupo consistindo de propileno e 1-octeno.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser preparado reagindo um polímero de etileno/α-olefina com pelo menos um composto silano e pelo menos um iniciador, e sendo que a razão ponderal do "pelo menos um composto silano" para o "pelo menos um iniciador" seja de 30:1 a 400:1.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de a reação ocorrer numa extrusora.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina reagir com um composto silano e com um iniciador, e o polímero de etileno/α-olefina ter uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina ter uma distribuição de peso molecular de 1 a 3.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o composto silano, que reage com o polímero de etileno/α-olefina, estar presente numa quantidade de pelo menos 5 por cento em peso baseado no peso total da composição reativa, e o iniciador estar presente numa quantidade de 300 a 1500 ppm baseados no peso total da composição reativa.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de a quantidade do pelo menos um silano que é enxertado no polímero de etileno/α-olefina ser maior que 0,5 por cento em peso baseado no peso total da composição reativa.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de a quantidade do pelo menos um silano que é enxertado no polímero de etileno/α-olefina ser maior que 2 por cento em peso baseado no peso total da composição reativa.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um agente de pegajosidade.

26. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos uma cera.

27. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um óleo.

28. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano estar presente

numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade, baseada no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, baseado no peso total da composição.

29. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade, baseada no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos uma cera, baseada no peso total da composição.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de ter (a) uma temperatura de falha de aderência pelicular (PAFT) maior ou igual a 43°C (110°F) e (b) uma temperatura de falha de aderência por cisalhamento (SAFT) maior ou igual a 60°C (140°F).

31. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 1 a 3,5.

32. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ter um peso molecular médio numérico de 5.000 a 25.000.

33. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ter um peso molecular médio ponderal de 10.000 a 50.000.

34. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ter uma densidade de 0,855 g/cm^3 a 0,93 g/cm^3.

35. Processo para preparar um polímero de etileno/α-

olefina enxertado com silano, caracterizado pelo fato de compreender: reagir um polímero de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular 1 a 3,5, com pelo menos um composto silano e com pelo menos um iniciador, e sendo que a razão do "pelo menos um composto silano" para o "pelo menos um iniciador" ser de 30:1 a 400:1.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina ter uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

37. Processo, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina conter uma razão de grupos terminais vinila para a soma de todas as insaturações de 0,001 a 0,5, determinado por ^{1}H NMR.

38. Processo, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina conter uma razão de grupos terminais vinila para a soma de todas as insaturações de 0,01 a 0,4, determinado por ^{1}H NMR.

39. Processo, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina conter uma razão de grupos terminais vinila para a soma de todas as insaturações de 0,1 a 0,3, determinado por ^{1}H NMR.

40. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a composição conforme definida pela reivindicação 25.

41. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação resultante de combinar pelo menos um polímero de etileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5, pelo menos um composto silano e pelo menos um iniciador, e sendo que o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina tem uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

42. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda uma ou mais

poliolefinas selecionadas do grupo consistindo de homopolímeros de polietileno, polímeros de etileno/α-olefina, homopolímeros de polipropileno, e polímeros de propileno/α-olefina.

43. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), e ser formada a partir de um polímero de propileno/α-olefina tendo uma distribuição de peso molecular de 1,5 a 3,5, e tendo uma densidade de 0,855 g/cm^3 a 0,895 g/cm^3.

44. Composição, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um silano representado pela fórmula (I):

$CH_2=CR-(COO)_x(C_nH_{2n})_ySiR'_3$ (I)

na qual, R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; x e y são zero ou 1, contanto que quando x é 1, y é 1; n é um número inteiro de 1 a 12, e cada R' é, independentemente, um grupo alcoxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupo ariloxi, grupo araloxi, grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino e amino substituídos, ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono, e contanto que não mais que dois dos três grupos R' seja um grupo alquila.

45. Composição, de acordo com a reivindicação 44, caracterizada pelo fato de o pelo menos um silano ser selecionado do grupo consistindo de vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, e metacrilato de 2-(trimetoxi silil) propila.

46. Composição, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura compreendendo pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano e pelo menos um polímero de propileno/α-olefina enxertado com silano, e sendo que o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano tem uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

47. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina que tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 1 a 3,5.

48. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de pelo menos um silano representado pela fórmula (I):

$$CH_2=CR-(COO)_x(C_nH_{2n})_ySiR'_3 \quad (I)$$

na qual, R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; x e y são zero ou 1, contanto que quando x é 1, y é 1; n é um número inteiro de 1 a 12, e cada R' é, independentemente, um grupo alcoxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupo ariloxi, grupo araloxi, grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino e amino substituídos, ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono, e contanto que não mais que dois dos três grupos R' seja um grupo alquila.

49. Composição, de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de o pelo menos um silano ser selecionado do grupo consistindo de vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, e metacrilato de 2-(trimetoxi silil) propila.

50. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina contendo uma razão de grupos terminais vinila para soma de todas as insaturações de 0,001 a 0,5, determinado por ^1H NMR.

51. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina contendo uma razão de grupos terminais vinila para soma de todas as insaturações de 0,01 a 0,4, determinado por ^1H NMR.

52. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina contendo uma razão de grupos terminais vinila para soma de todas as insaturações de 0,1 a 0,3, determinado por ^{1}H NMR.

53. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um agente de pegajosidade.

54. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um óleo.

55. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a composição conforme definida pela reivindicação 53.

56. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos uma cera.

57. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade, baseada no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, baseada no peso total da composição.

58. Composição, de acordo com a reivindicação 46, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso baseado no peso total da composição, e compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um agente de pegajosidade, baseada no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos uma cera, baseada no peso total da composição.

59. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com

silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e ter uma resistência à ruptura média maior que a resistência à ruptura média de uma composição semelhante, compreendendo um polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, e medida usando as mesmas condições de teste.

60. Composição, de acordo com a reivindicação 59, caracterizada pelo fato de a sua resistência à ruptura média ser maior que a resistência à ruptura média de uma composição semelhante em pelo menos 15 por cento.

61. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e ter uma elongação até ruptura média maior que a elongação até ruptura média de uma composição semelhante, compreendendo um polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, e medida usando as mesmas condições de teste.

62. Composição, de acordo com a reivindicação 61, caracterizada pelo fato de a sua elongação até ruptura média ser maior que a elongação até ruptura média de uma composição semelhante em pelo menos 25 por cento.

63. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e ter uma energia na ruptura média maior que a energia na ruptura média de uma composição semelhante, compreendendo um polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, e medida usando as mesmas condições de teste.

64. Composição, de acordo com a reivindicação 63, caracterizada pelo fato de a sua energia na ruptura média ser maior que a energia na ruptura média de uma composição semelhante em pelo menos 50 por cento.

65. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado e ter um módulo de armazenamento, G', entre 10^4 e 10^6 dina/cm^2 numa temperatura de 100 a 150°C.

66. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado e ter uma diferença porcentual absoluta no módulo de armazenamento, G', a 150°C e a 100°C de menos que 50 por cento.

67. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, formado a partir de um polímero-base de etileno/α-olefina, e ter uma "profundidade de penetração de sonda TMAS a -1 mm" numa temperatura maior que a "profundidade de penetração de sonda TMAS a -1 mm" de uma composição semelhante, compreendendo um polímero-base de etileno/α-olefina no lugar do polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano curado, e medida usando as mesmas condições de teste.

68. Composição, de acordo com a reivindicação 67, caracterizada pelo fato de a sua temperatura da "profundidade de penetração de sonda TMAS a -1 mm" ser maior que a temperatura da "profundidade de penetração de sonda TMAS a -1 mm" da composição semelhante em pelo menos 4°C.

69. Composição, de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno/α-olefina enxertado com silano ser preparado por extrusão reativa.

70. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um polímero de estireno/etileno/butileno/estireno.

71. Composição, de acordo com a reivindicação 70, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de agentes de pegajosidade, óleos, ceras e combinações dos mesmos.

72. Composição, de acordo com a reivindicação 43,

caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um polímero de estireno/etileno/butileno/estireno.

73. Composição, de acordo com a reivindicação 72, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de agentes de pegajosidade, óleos, ceras e combinações dos mesmos.

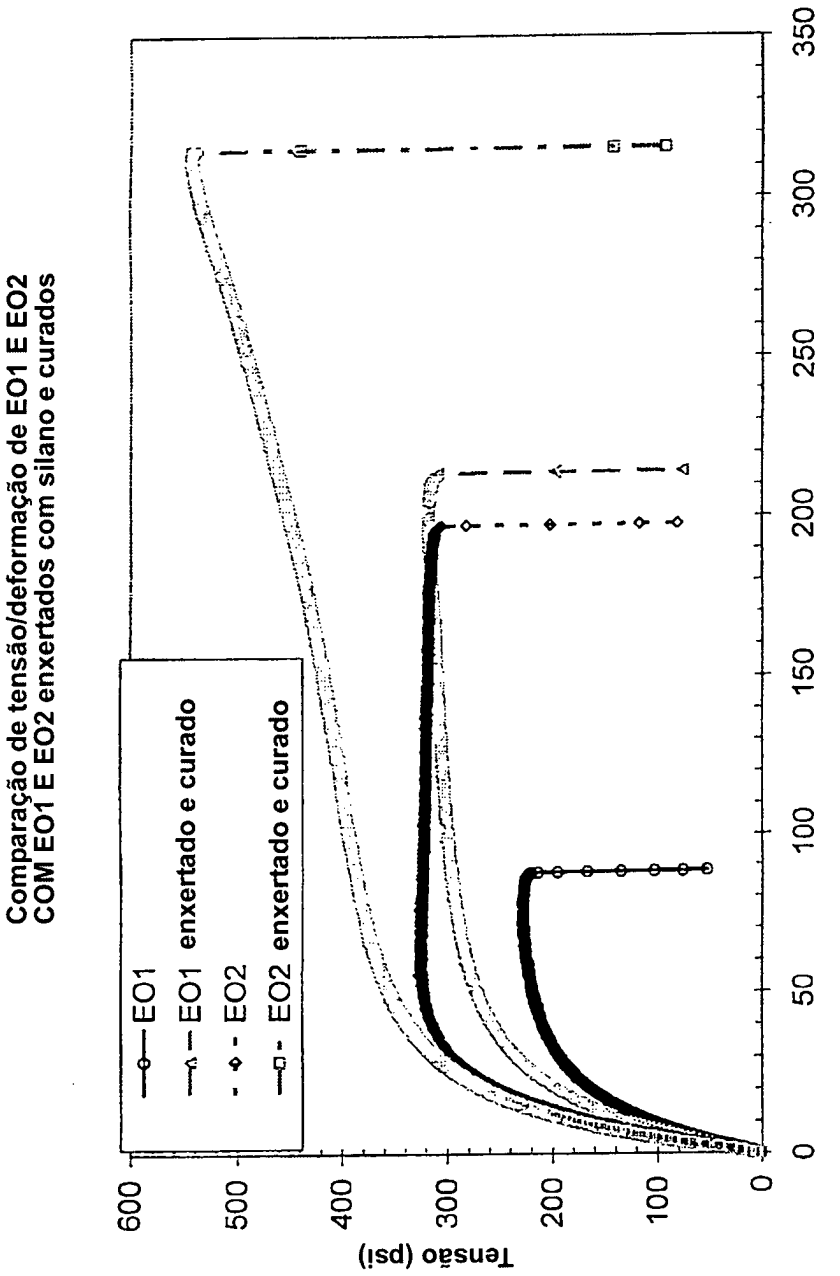
Comparação de tensão/deformação de EO1 E EO2
COM EO1 E EO2 enxertados com silano e curados
EO1
EO1 enxertado e curado
EO2
EO2 enxertado e curado
Tensão (psi)
600
500
400
300
200
100
0
0
50
100
150
200
250
300
350
% de elongação

FIG.1

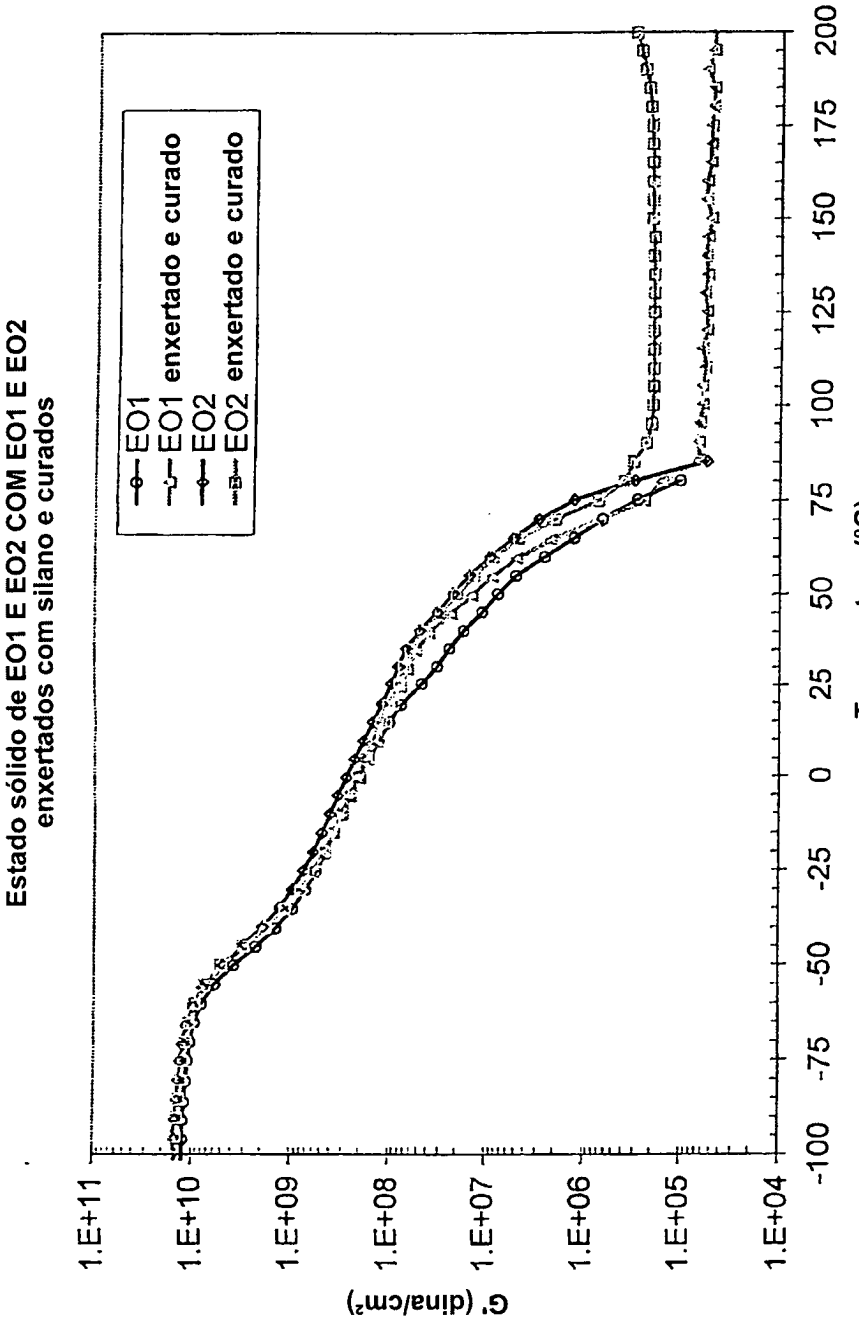
Estado sólido de EO1 E EO2 COM EO1 E EO2
enxertados com silano e curados
EO1
EO1 enxertado e curado
EO2
EO2 enxertado e curado
G' (dina/cm²)
1.E+11
1.E+10
1.E+09
1.E+08
1.E+07
1.E+06
1.E+05
1.E+04
-100
-75
-50
-25
0
25
50
75
100
125
150
175
200
Temperatura (°C)

FIG.2

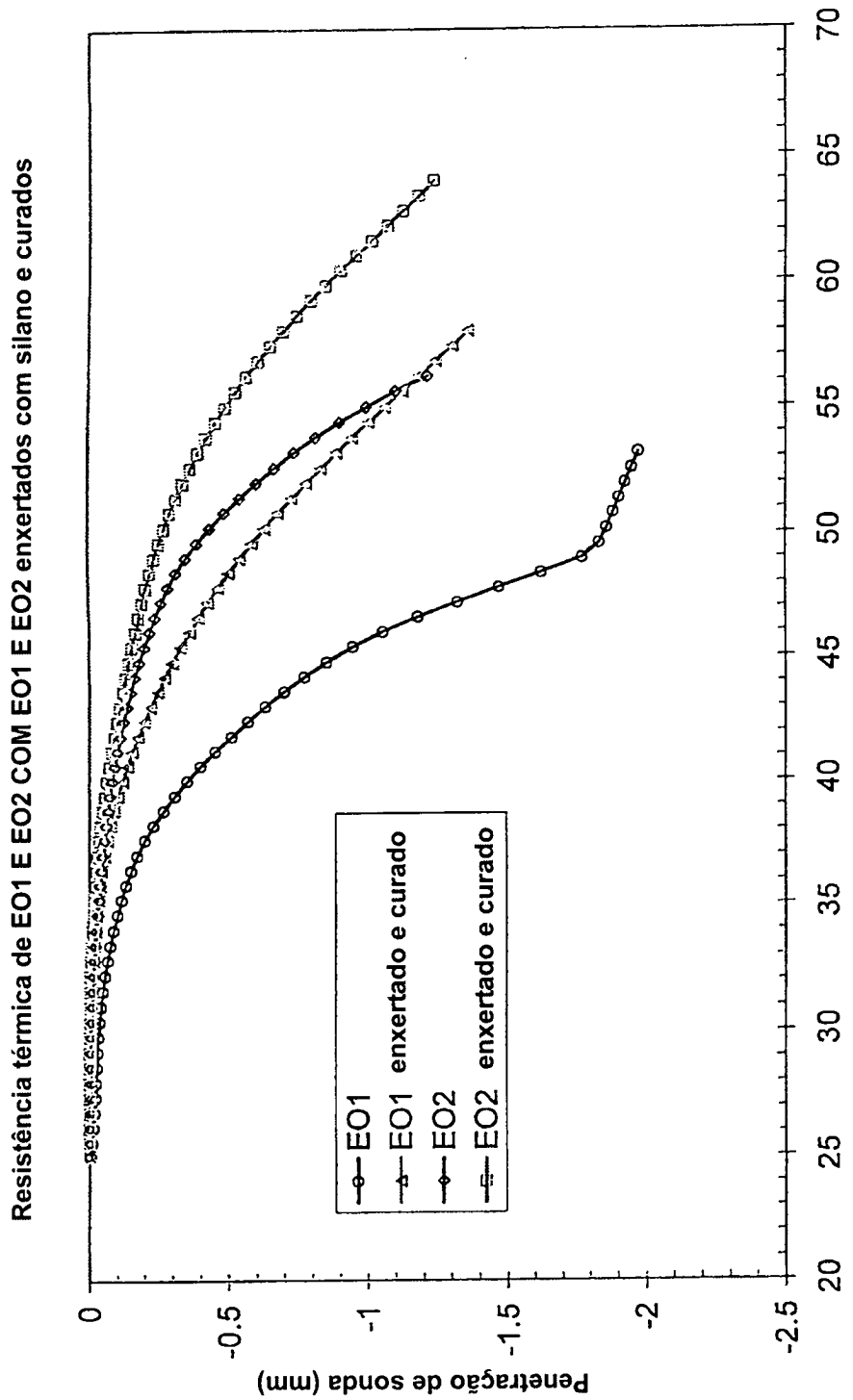
Resistência térmica de EO1 E EO2 COM EO1 E EO2 enxertados com silano e curados
Penetração de sonda (mm)
0
-0.5
-1
-1.5
-2
-2.5
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
Temperatura (°C)
EO1
EO1 enxertado e curado
EO2
EO2 enxertado e curado

FIG.3

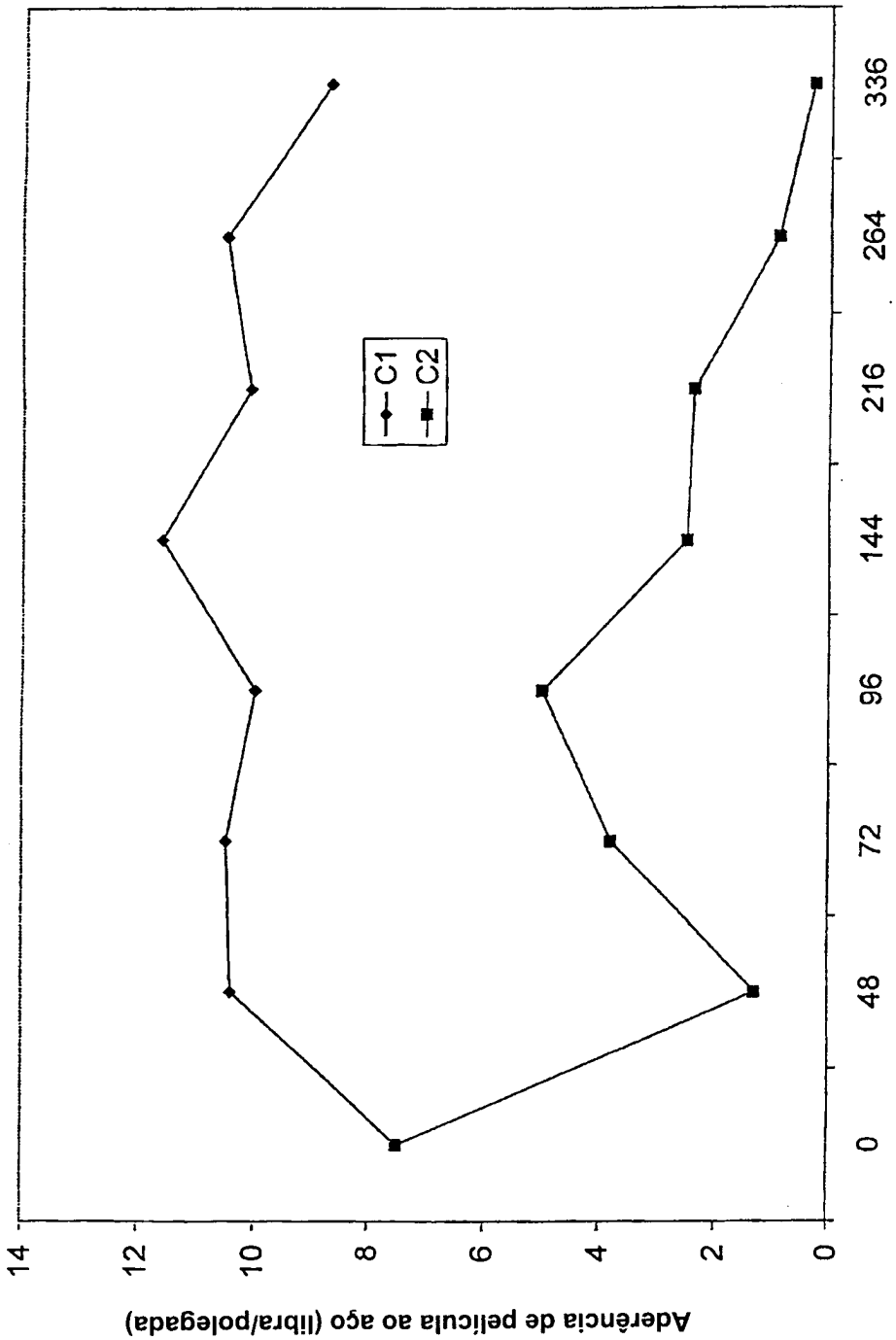
Aderência de película ao aço (libra/polegada)
14
12
10
8
6
4
2
0
0
48
72
96
144
216
264
336
Horas
C1
C2

FIG.4

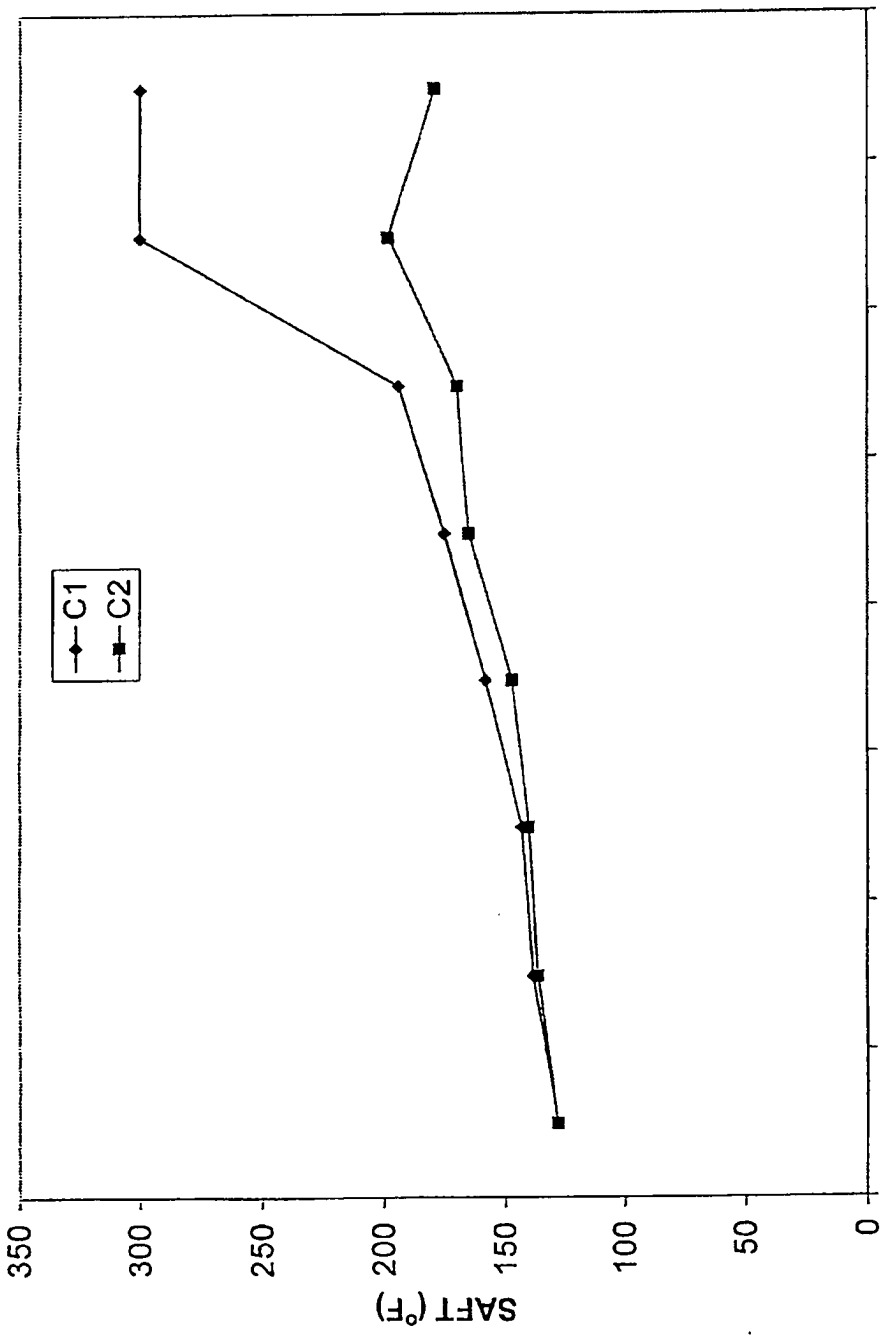
C1
C2
SAFT (°F)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
48
72
96
144
216
264
336
Horas

FIG.5

PI0615500-6

RESUMO

"COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO PELO MENOS UM POLÍMERO DE ETILENO/α-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE ETILENO/α-OLEFINA ENXERTADO COM SILANO, E ARTIGO"

A invenção refere-se às composições contendo pelo menos uma poliolefina enxertada com silano, e em particular, às composições contendo pelo menos um polímero de etileno/α-olefina enxertados com silano tendo uma viscosidade de matéria fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), e adesivos contendo as mesmas. Numa incorporação o polímero de etileno/α-olefina enxertados com silano é formado a partir de um polímero de etileno/α-olefina que tem uma distribuição de peso molecular de 1 a 3,5. A invenção refere-se também à preparação dos polímeros enxertados com silano, reagindo, por exemplo, um polímero de etileno/α-olefina com pelo menos um composto silano e pelo menos um iniciador.