



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015010913-6 B1



(22) Data do Depósito: 15/03/2013

(45) Data de Concessão: 18/05/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO, ARTIGO E PROCESSO PARA PREPARAR A COMPOSIÇÃO

(51) Int.Cl.: C08F 210/18; C08J 9/00.

(30) Prioridade Unionista: 30/11/2012 US 61/731,869.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): TIMOTHY E. CLAYFIELD; COLIN LIPISHAN; SONJA M. DELATTE.

(86) Pedido PCT: PCT US2013032468 de 15/03/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/084892 de 05/06/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/05/2015

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, ARTIGO E PROCESSO PARA PREPARAR A COMPOSIÇÃO A invenção provê uma composição compreendendo uma primeira composição que compreende um interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado que tem as seguintes propriedades: (A) um Mw maior ou igual a 150.000 g/mol; e (B) uma área de pico de 21,3 ppm a 21,8 ppm que é maior ou igual a 3,0 por cento da área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm, determinada por NMR de ¹³C; e sendo que a primeira composição tem uma tg delta (tg Delta) (190°C em 0,1 rad/s) menor ou igual a 1,0.

“COMPOSIÇÃO, ARTIGO E PROCESSO PARA PREPARAR A COMPOSIÇÃO”

Histórico da invenção

[0001] Há necessidade de composições poliméricas que tenham características melhoradas de formação de espuma (elevada expansão e qualidade de superfície lisa) e reduzida absorção de água para a densidade de espuma visada. A absorção de água observada relaciona-se diretamente com estrutura de espuma formada e com o número de células fechadas presentes na espuma. O processo de formação de espuma é um balanço delicado da reticulação do EPDM e da expansão (a partir de um agente formador de espuma, tal como CELOGEN OT), que depende muito da elasticidade de fundido do EPDM, bem como do aumento de viscosidade durante o ciclo de expansão e cura. A elasticidade de fundido do polímero relaciona-se ao seu peso molecular e ao grau de ramificação de cadeia longa presente. Esponjas de EPDM típicas, tais como VISTALON 8800 (Exxon-Mobil) e KELTAN 7341A (Lanxess), são produtos diluídos em óleo que têm peso molecular elevado, e que são relativamente amorfos. Quando formuladas e vulcanizadas num artigo de espuma, estas resinas de EPDM são consideradas, geralmente, as “melhores no gênero” em termos de absorção de água, e propriedades de espuma, tal como deformação por compressão e tração. Composições de borracha para espumas e/ou outras aplicações estão divulgadas também nos seguintes: US20110233448A1, US6384290B1, US5691413B1, US20090209672, US4722971A, US5610254, US20110160323, WO2009/072503 (Resumo), JP20066307100A (Resumo), JP2007191497A (Resumo), e JP20066335847A (Resumo).

[0002] Entretanto, há necessidade de novas composições poliméricas que tenham características de formação de espuma

(expansão elevada e qualidade de superfície lisa) e reduzida absorção de água para a densidade de espuma visada.

Sumário da invenção

[0003] A invenção provê uma composição compreendendo uma primeira composição que compreende um interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado que tem as seguintes propriedades: (A) um M_w maior ou igual a 150.000 g/mol determinado por GPC convencional; e (B) uma área de pico de 21,3 ppm a 21,8 ppm que é maior ou igual a 3,0 por cento da área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm, determinada por NMR de ^{13}C ; e sendo que a primeira composição tem uma tg delta (tg δ) (190°C em 0,1 rad/s) menor ou igual a 1,0.

Breve descrição das figuras

[0004] A Figura 1 mostra a tg δ (0,1 rad/s, medida a 190°C) contra o peso molecular médio ponderal (M_w) para polímeros inventivos e comparativos;

[0005] A Figura 2 mostra a tg δ contra perfis de frequência (rad/s) a 190°C para polímeros inventivos e comparativos;

[0006] A Figura 3, mostra "absorção de água (% em peso) contra densidade de espuma" para hastes de espuma a 230°C; e

[0007] A Figura 4, mostra "absorção de água (% em peso) contra densidade de espuma" para fitas de espuma a 230°C.

Descrição detalhada da invenção

[0008] Como se discutiu acima a invenção provê uma composição compreendendo uma primeira composição que compreende um interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado que tem as seguintes propriedades: (A) um M_w maior ou igual a 150.000 g/mol; e (B) uma área de pico de 21,3 ppm a 21,8 ppm que é maior ou igual a 3,0 por cento da

área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm, determinada por NMR de ^{13}C ; e sendo que a primeira composição tem uma tg delta (tg δ) (190°C em 0,1 rad/s) menor ou igual a 1,0.

[0009] A composição pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0010] A primeira composição pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas

[0011] O interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0012] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno é um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0013] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem um M_w maior ou igual a 180.000 g/mol. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0014] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem um M_w maior ou igual a 200.000 g/mol. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0015] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem uma área de pico de 21,3

ppm a 21,8 ppm que é maior ou igual a 5,0 por cento, maior ainda que 10 por cento, maior ainda que 15 por cento da área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm, determinada por NMR de ^{13}C . Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0016] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem uma área de pico de 21,3 ppm a 21,8 ppm que é maior ou igual a 16 por cento, maior ainda que 17 por cento, ainda maior ou igual a 18 por cento da área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm, determinada por NMR de ^{13}C . Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0017] Numa incorporação, a primeira composição tem uma tg delta (190°C em $0,1\text{ s}^{-1}$) menor que 1,0, ainda menor ou igual a 0,9. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0018] Numa incorporação, a primeira composição compreende ainda um óleo. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0019] Numa incorporação, a primeira composição tem uma viscosidade em $0,1\text{ rad/s}$, 190°C , de 150.000 a 250.000 Pa•s. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e

ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0020] Numa incorporação, a primeira composição compreende uma quantidade maior ou igual a 90 por cento em peso, ainda maior ou igual a 95 por cento em peso, ainda maior ou igual a 98% em peso do interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado, com base no peso da primeira composição.

[0021] A primeira composição pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0022] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem uma razão de reologia ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190°C) maior ou igual a 40, ainda maior ou igual a 50, e ainda maior ou igual a 60. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB). A razão de reologia ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190°C) é aquela do polímero puro (sem óleo e sem carga); tipicamente, o polímero é estabilizado com "quantidades em ppm" de um ou mais antioxidantes e/ou outros estabilizantes.

[0023] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem uma razão de reologia ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190°C) maior ou igual a 70, ainda maior ou igual a 80, e ainda maior ou igual a 90. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0024] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem uma razão de reologia

(V0,1/V100 a 190°C) de 80 a 130. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0025] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado compreende e 6 a 15 por cento em peso de polieno, ainda de 6 a 10 por cento em peso de polieno, e ainda de 7 a 10 por cento em peso de polieno, com base no peso do interpolímero. Numa incorporação adicional, o polieno é um dieno. Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0026] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem uma viscosidade Mooney maior ou igual a 60, ainda maior ou igual a 80 (ML 1+4, 125°C). Viscosidade Mooney é aquela do polímero puro (sem óleo e sem carga); tipicamente, o polímero é estabilizado com um ou mais antioxidantes e/ou outros estabilizantes. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0027] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem uma MWD menor ou igual a 4,0, ainda menor ou igual a 3,6. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0028] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem um peso molecular médio ponderal (M_w) menor ou igual a 500.000 g/mol, ainda menor ou

igual a 400.000 g/mol, ainda menor ou igual a 300.000 g/mol. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0029] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado tem um peso molecular médio ponderal (M_w) de 150.000 a 500.000 g/mol, ainda de 180.000 a 400.000 g/mol, ainda de 200.000 a 300.000 g/mol. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0030] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado compreende de 40 a 65 por cento em peso de etileno, ainda de 40 a 60 por cento em peso de etileno, e ainda de 45 a 58 por cento em peso de etileno, com base no peso do interpolímero. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0031] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado está presente numa quantidade maior que 20 por cento em peso, ainda maior ou igual a 30 por cento em peso, e ainda maior ou igual a 40 por cento em peso, com base no peso da composição. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EAODM, e ainda um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0032] Numa incorporação, uma composição inventiva

compreende ainda uma carga. Cargas apropriadas incluem, mas não se limitam a, argila, CaCO_3 , talco, e fibras minerais.

[0033] Numa incorporação, a carga está presente numa quantidade de 5 a 30 por cento em peso, com base no peso da composição.

[0034] Numa incorporação, uma composição inventiva compreende ainda pelo menos um estabilizante. Estabilizantes apropriados incluem, mas não se limitam a estabilizantes de AO e UV.

[0035] A composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0036] A composição inventiva provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado a partir de uma composição inventiva conforme definida por qualquer uma das incorporações aqui descritas.

[0037] Numa incorporação, o artigo é uma espuma.

[0038] Numa incorporação, o artigo é selecionado do grupo consistindo de perfis, peças moldadas por injeção, gaxetas, peças automotivas, materiais de construção e edificação, componentes de sola e tubos.

[0039] Um artigo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0040] A invenção provê também um processo para preparar a composição conforme definida por qualquer uma das incorporações aqui descritas, o dito processo compreendendo polimerizar, em solução, pelo menos um dos seguintes: etileno, uma alfa-olefina e um polieno não conjugado. Numa incorporação adicional, etileno, alfa-olefina e polieno não conjugado são polimerizados num processo contínuo de polimerização em solução.

[0041] Um processo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado

[0042] O interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado, para as composições inventivas aqui descritas, compreende, em forma polimerizada, etileno, uma α -olefina, e um polieno não conjugado. Exemplos apropriados de α -olefinas incluem α -olefinas de C_3 - C_{20} , e preferivelmente propileno. Exemplos apropriados de polienos não conjugados compreendem os dienos não conjugados de C_4 - C_{40} .

[0043] A α -olefina pode ser um composto alifático ou um composto aromático. Preferivelmente, a α -olefina é um composto alifático de C_3 - C_{20} , preferivelmente um composto alifático de C_3 - C_{16} , e mais preferivelmente um composto alifático de C_3 - C_{10} . As α -olefinas alifáticas de C_3 - C_{10} preferidas são selecionadas do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente propileno. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). Numa incorporação adicional, o dieno é 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

[0044] Polienos não conjugados ilustrativos incluem dienos acíclicos de cadeia normal, tais como 1,4-hexadieno e 1,5-heptadieno; dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno, misturas de isômeros de diidromiriceno; dienos alicíclicos de anel único tais como 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno e 1,5-ciclododecadieno; dienos de múltiplos anéis ligados por ponte

e fundidos tais como tetraidroindeno, metil-tetraidroindeno, norbornenos de alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno tais como 5-metileno-2-nornorneno (MNB), 5-etilideno-2-nornorneno (ENB), 5-vinil-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, e 5-ciclo-hexilideno-2-norborneno. Preferivelmente, o polieno é um dieno não conjugado selecionado do grupo consistindo de ENB, diciclopentadieno, 1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, e preferivelmente, ENB, diciclopentadieno e 1,4-hexadieno, mais preferivelmente ENB e diciclopentadieno, e ainda mais preferivelmente ENB.

[0045] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado compreende uma quantidade majoritária de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno. Numa incorporação adicional, o dieno é ENB.

[0046] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n ou MWD) de 1,7 a 5,0, ou de 2,0 a 4,0, ou de 2,1 a 3,5, ou de 2,5 a 3,5. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um o interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM). Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EPDM. Numa incorporação adicional, o dieno é ENB.

[0047] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem uma viscosidade Mooney. ML(1+4) a 125°C, maior ou igual a 60, ou maior ou igual a 70,

ou maior ou igual a 80, ou maior ou igual a 90. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um o interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EPDM. Numa incorporação adicional, o dieno é ENB.

[0048] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem uma viscosidade Mooney. ML(1+4) a 125°C, menor que 500, ou menor ou igual a 300, ou menor ou igual a 200. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um o interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EPDM. Numa incorporação adicional, o dieno é ENB.

[0049] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado tem uma viscosidade Mooney. ML(1+4) a 125°C, de 60 a 500, ou de 70 a 300, ou de 80 a 200. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um o interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EPDM. Numa incorporação adicional, o dieno é ENB.

[0050] A viscosidade Mooney é aquela do interpolímero puro (ou viscosidade calculada de polímero puro para polímeros que contêm uma carga, tal como negro de fumo, e/ou um óleo). O polímero puro refere-se ao polímero sem carga ou sem óleo.

[0051] Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um interpolímero tingível. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado é um o interpolímero de

etileno/ α -olefina/dieno. Numa incorporação adicional, o interpolímero é um EPDM. Numa incorporação adicional, o dieno é ENB.

[0052] Um interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0053] Um interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[0054] Um terpolímero de EPDM pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Óleos

[0055] Óleos incluem, mas não se limitam a óleos de petróleo, tais como óleos aromáticos e naftênicos; óleos de polialquil-benzeno; monoésteres de ácidos orgânicos, tais como oleatos e estearatos de alquila e de alcoxi-alquila; diésteres de ácidos orgânicos tais como ftalatos, tereftalatos, sebaçatos, adipatos, e glutaratos de dialquila, dialcoxi-alquila, e de alquilarila; diésteres de glicóis tais como dialcanoatos de tri, tetra, e poli(glicol etilênico); trimelitatos de trialquila; fosfatos de trialquila, trialcoxi-alquila, alquilarila e triarila; óleos parafínicos clorados; resinas de cumarona-indeno; alcatrões de pinheiros; óleos vegetais tais como óleos de rícino, de colza, de palma, e de soja e ésteres e derivados epoxidados dos mesmos; e similares.

[0056] Numa incorporação, o óleo está presente numa quantidade de 5 a 70 por cento em peso, ainda de 5 a 50 por cento em peso, com base no peso da composição.

[0057] Numa incorporação, o óleo é selecionado do grupo

consistindo de óleos não aromáticos, óleos parafínicos, óleos naftênicos, e combinações dos mesmos. Óleos apropriados incluem, mas não se limitam a, PARALUX 6001, HYDROBRITE 550, e CALSOL 5550.

Aditivos

[0058] Uma composição inventiva pode compreender um ou mais aditivos adicionais. Aditivos apropriados incluem, mas não se limitam a, cargas, antioxidantes, estabilizantes de UV, retardantes de carga, corantes ou pigmentos, e combinações dos mesmos.

[0059] Cargas incluem, mas não se limitam a, silicatos de alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio e misturas dos mesmos; carbonatos de cálcio, magnésio e misturas dos mesmos; óxidos de silício, cálcio, zinco, ferro, titânio, e alumínio; sulfatos de cálcio, bário, e chumbo; alumina triidratada; hidróxido de magnésio; fibras naturais, fibras sintéticas, e similares.

[0060] Alguns antioxidantes e antiozonantes incluem, mas não se limitam a, fenóis impedidos, bisfenóis, e tiobisfenóis; e hidroquinonas substituídas. Agentes formadores de espuma, tal como azodicarbonamida, podem ser usados para preparar uma estrutura de espuma.

Aplicações

[0061] As composições da presente invenção podem ser usadas para preparar ou fabricar uma variedade de artigos, ou de suas porções ou peças de componentes. As composições inventivas podem ser convertidas num artigo de manufatura acabado por qualquer um de um número de processos e de aparelhos convencionais. Processos ilustrativos incluem, mas não se limitam a, processos de extrusão, calandragem,

moldagem por compressão, e outros processos de típicos de moldagem de material termofixo.

[0062] Artigos incluem, mas não se limitam a, folhas, espumas, produtos moldados, e peças extrudadas. Artigos adicionais incluem peças automotivas, tiras de vedação, correias, mangueiras, perfis de construção, revestimento de fios e cabos, materiais para piso, gaxetas, pneus e componentes de pneus, peças de computadores, materiais de construção e componentes de calçados. Um técnico especializado pode rapidamente aumentar esta lista sem experimentação indevida.

[0063] As composições inventivas são especialmente apropriadas para uso como espumas para vedantes automotivos. Por exemplo, uma composição inventiva pode ser usando como um vedante de porta, por exemplo, um vedante de porta principal, para isolar a cabine de entrada de ar e água. Um vedante de porta principal dever ter boa qualidade de superfície, elevada resistência à deformação, elevada resistência à tração, baixa densidade de espuma, e baixa absorção de água.

[0064] Salvo se declarado ao contrário, implícito do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam em peso, e todos os métodos são atuais na data de depósito desta divulgação.

[0065] Quando aqui usado, o termo "composição" inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição. Qualquer produto de reação ou produto de decomposição está tipicamente presente em quantidades residuais ou traços.

[0066] Quando aqui usado, o termo "polímero" refere-se a um

composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer do mesmo tipo ou de tipos diferentes. Assim, o termo genérico polímero inclui o termo homopolímero (empregado para referir-se a polímeros preparados a partir de um único tipo de monômero, com o entendimento que traços de impurezas podem estar incorporados na estrutura polimérica), e o termo interpolímero definido adiante. Traços de impurezas, tais como resíduos de catalisador, podem estar incorporados no polímero.

[0067] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Assim, o termo genérico interpolímero inclui copolímeros (empregado para referir-se a polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros), e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes de monômeros.

[0068] Quando aqui usado, o termo "polímero a base de etileno" refere-se a um polímero que compreende pelo menos uma porcentagem em peso majoritária de etileno (com base no peso do polímero), e, opcionalmente, pode compreender um ou mais comonômeros.

[0069] Quando aqui usado, o termo "interpolímero a base de etileno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de etileno (com base no peso do interpolímero), e compreende pelo menos um comonômero.

[0070] Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, etileno, uma α -olefina, e um polieno não conjugado. Numa incorporação, o

"interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado" compreende uma porcentagem em peso majoritária de etileno (com base no peso do interpolímero).

[0071] Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, etileno, uma α -olefina, e um dieno. Numa incorporação, o "interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" compreende uma porcentagem em peso majoritária de etileno (com base no peso do interpolímero).

[0072] Quando aqui usado, o termo "terpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, etileno, uma α -olefina, e um dieno, como os únicos tipos de monômeros. Numa incorporação, o "terpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" compreende uma porcentagem em peso majoritária de etileno (com base no peso do interpolímero).

[0073] Quando aqui usado, o termo "copolímero de etileno/ α -olefina" refere-se a um copolímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade majoritária de monômero de etileno (com base no peso do copolímero), e uma α -olefina, como os dois únicos tipos de monômeros.

[0074] Quando aqui usado, o termo "polímero a base de propileno" refere-se a um polímero que compreende pelo menos uma porcentagem em peso majoritária de propileno (com base no peso do polímero), e, opcionalmente, pode compreender um ou mais comonômeros.

[0075] Quando aqui usado, o termo "copolímero de propileno/ α -olefina" refere-se a um copolímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade majoritária de monômero de propileno (com base no peso do copolímero), e

uma α -olefina, como os dois únicos tipos de monômeros.

[0076] Quando aqui usado, o termo "óleo incorporado" refere-se a óleo contido num interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado.

[0077] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo", e seus derivados não pretendem excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo esteja ou não divulgado especificamente. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional, quer polimérico ou não, salvo se declarado ao contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer menção posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais para operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente relacionado ou descrito.

Viscosidade Mooney

[0078] Mediu-se a viscosidade Mooney (ML1+4 a 125°C) do interpolímero [interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado (por exemplo, EPDM sem carga e sem óleo) ou interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado (com óleo diluente)] de acordo com ASTM 1646, usando o rotor grande com um tempo de preaquecimento de um minuto e um tempo de operação de rotor de quatro minutos. O instrumento foi um viscosímetro Mooney 2000 de Alpha Technologies.

[0079] Pode-se estimar a viscosidade Mooney (sem carga, sem óleo) contra M_w (peso molecular médio ponderal) pela seguinte equação: $MV(ML\ 1+4\ a\ 125^\circ C) = 147,82 \ln(M_w) - 1697,3$.

[0080] Pode-se estimar a viscosidade Mooney diluída em óleo (MV OE) contra viscosidade Mooney (sem carga, sem óleo) pela seguinte equação: $MV\ OE(ML\ 1+4\ a\ 125^{\circ}C) = \{[MV(ML\ 1+4\ a\ 125^{\circ}C)] \times [100/(100 + phr\ de\ óleo)]^{2,8}\}$.

Cromatografia de permeação em gel convencional

[0081] O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de um Modelo PL-210 ou de um Modelo PL-220 ambos de Polymer Laboratories. Os compartimentos de coluna e carrossel foram operados a 140°C. As colunas usadas foram três colunas Mixed-B de 10 microns obteníveis de Polymer Laboratories. O solvente usado foi 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas numa concentração de "0,1 g de polímero em 50 mL de solvente". O solvente usado para preparar as amostras continha "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". As amostras foram preparadas agitando suavemente a 160°C por duas horas. O volume de injeção usado foi de 100 µL, e a taxa de fluxo foi de 1 mL/min.

[0082] Calibrou-se o conjunto de colunas de GPC com 21 padrões de poliestireno de distribuição estreita de pesos moleculares, com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados em "0,025 g em 50 mL de solvente" para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000 kg/mol e em "0,05 g em 50 mL de solvente" para pesos moleculares menores que 1.000 kg/mol. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C com agitação branda por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram usadas primeiro, e a fim de diminuir componente de peso

molecular máximo para minimizar degradação. Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação: $M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$, onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,431, e B é igual a 1,0 (tal como descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sc., Polym. Let., 6, 621 (1968). Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno foram executados usando o software TriSEC versão 3.0 de VISCOTEK.

Método de FTIR para análise de composição de EPDM

[0083] Analisaram-se os terpolímeros contendo etileno, propileno, e 5-etilideno-2-norborneno usando ASTM D3900 para seu teor de etileno, e ASTM D6047 para seu teor de etilideno-norborneno ou de diciclopentadieno.

Método de NMR de ^{13}C para análise de composição de EPDM

[0084] Prepararam-se as amostras adicionando aproximadamente "2,6 g" de uma "mistura 50/50 de tetracloreto de etano- d_2 /orto-diclorobenzeno" que é "0,025M" em acetil acetato de cromo (agente de relaxação) para "0,2 g de amostra" num tubo de NMR de 10 mm. As amostras foram dissolvidas, e homogeneizadas, aquecendo o tubo e seu conteúdo a 150°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro Bruker de 400 MHz, equipado com uma sonda criogênica dupla de alta temperatura DUL de Bruker. Os dados foram adquiridos usando "160 varreduras por arquivo de dados", um atraso de repetição de pulso de seis segundos, com uma temperatura de amostra de 120°C. Executou-se a aquisição usando uma largura espectral de 25.000 Hz e um tamanho de arquivo de pontos de dados de 32K.

[0085] Executou-se a análise espectral de NMR da composição

dos exemplos usando o seguinte método analítico. Pode-se calcular a quantificação de monômeros presentes em EPDM usando as seguintes equações (1 a 9).

[0086] O cálculo de mols de etileno normaliza a faixa espectral de 55,0-5,0 ppm para 1000 unidades integrais. A contribuição da área integral normalizada somente explica 7 dos carbonos de ENB. Os picos dieno ENB em 111 e 147 ppm são excluídos do cálculo devido a preocupações que duplas ligações podem reagir em altas temperaturas.

$$\text{Equação 1: Mols de etileno} = \frac{(1000 - 3 * \text{mols de P} - 7 * \text{mols de ENB})}{2}$$

$$\text{Equação 2: Mols de ENB} = \text{CH}_3(13,6 - 14,7 \text{ ppm})$$

$$\text{Equação 3: Mols de P} = \text{CH}_3(19,5 - 22,0 \text{ ppm})$$

$$\text{Equação 4: \% molar de etileno} = \frac{100 * \text{mols de E}}{\text{mols de E} + \text{mols de P} + \text{mols de ENB}}$$

$$\text{Equação 5: \% molar de propileno} = \frac{100 * \text{mols de P}}{\text{mols de E} + \text{mols de P} + \text{mols de ENB}}$$

$$\text{Equação 6: \% molar de ENB} = \frac{100 * \text{mols de ENB}}{\text{mols de E} + \text{mols de P} + \text{mols de ENB}}$$

$$\text{Equação 7: \% em peso de etileno} = \frac{100 * \% \text{ molar de E} * 28}{\% \text{ molar E} * 28 + \% \text{ molar P} * 42 + \% \text{ molar ENB} * 120}$$

$$\text{Equação 8: \% em peso de propileno} = \frac{100 * \% \text{ molar de P} * 42}{\% \text{ molar E} * 28 + \% \text{ molar P} * 42 + \% \text{ molar ENB} * 120}$$

$$\text{Equação 7: \% em peso de etileno} = \frac{100 * \% \text{ molar de E} * 28}{\% \text{ molar E} * 28 + \% \text{ molar P} * 42 + \% \text{ molar ENB} * 120}$$

$$\text{Equação 9: \% em peso de ENB} = \frac{100 * \% \text{ molar de E} * 28}{\% \text{ molar E} * 28 + \% \text{ molar P} * 42 + \% \text{ molar ENB} * 120}$$

[0087] Análise espectral por NMR adicional dos EPDMs usados

nas composições inventivas, exibe uma área de pico de 21,3–21,8 ppm maior que 3,0% da área integral total de 19,5 a 22,0 ppm. Análise espectral semelhante dos EPDMs (exceto NORDELL IP 5565) usada nas composições comparativas mostram menos que 3,0% da área integral total de 19,5 a 22,0 ppm. Mencionam-se dados espectrais para cadeia principal de EEE em 30 ppm. Respostas de picos nesta região estão tipicamente relacionados a diferenças em taticidade de propileno (% mm) que foram incorporados no EPDM. Executou-se uma análise semelhante para outro tipo de interpolímero de etileno/ α -olefina/polieno não conjugado.

Espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS)

[0088] Executou-se cisalhamento oscilatório de pequeno ângulo (DMS de fundido) usando ARES de TA Instruments, equipado com "placas paralelas de 25 mm", numa purga de nitrogênio. Fixou-se o tempo entre o carregamento de amostra e o início do teste para cinco minutos para todas as amostras. Os experimentos foram executados a 190°C, por toda uma faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s. Ajustou-se a amplitude de deformação com base na resposta das amostras, de 1 a 3%. Analisou-se a resposta de tensão em termos de amplitude e fase, a partir dos quais calcularam-se módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), viscosidade dinâmica η^* , e tg delta ($\text{tg } \delta$). Os corpos de prova para espectroscopia dinâmico-mecânica foram discos moldados por compressão de "25 mm de diâmetro x 3,3 mm de espessura", formados a 180°C, e uma pressão de moldagem de 10 MPa, por cinco minutos, e depois resfriadas rapidamente entre placas refrigeradas (15–20°C) por dois minutos. Registrou-se a razão de reologia da viscosidade a 0,1 rad/s para a viscosidade a

100 rad/s ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190°C; também referida como "RR"). Tipicamente, uma molécula linear (sem ramificação de cadeia longa detectável) tem RR menor ou igual a 8. Reconhece-se que a presença de óleo no polímero pode diminuir a RR observada, e por isso usou-se a equação seguinte para estimar a RR de um polímero ($RR_{\text{polímero}}$) a partir do valor RR de um polímero contendo óleo ($RR_{\text{OE_polímero}}$): $RR_{\text{polímero}} = RR_{\text{OE_polímero}} / (\% \text{ em peso de óleo} * (-0,01988) + 1,0321)$.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

[0089] Usou-se calorimetria diferencial de varredura (DSC) para medir a cristalinidade em amostras a base de etileno (PE) (incluindo EPDM). Moldou-se por compressão uma amostra de polímero (0,5 g) numa película, em 5000 psi, 190°C, por dois minutos. Cerca de 5 a 8 mg de amostra de película foram pesadas e colocadas numa panela de DSC. A tampa foi cravada na panela para garantir uma atmosfera fechada. A panela com amostra foi colocada numa célula de DSC, e depois aquecida, numa taxa de aproximadamente 10°C/min até uma temperatura de 180°C para PE. A amostra foi mantida nesta temperatura por três minutos. Depois, a amostra foi resfriada numa taxa de 10°C/min até -90°C para PE, e mantida isotermicamente nessa temperatura por três minutos. Em seguida, a amostra foi aquecida numa taxa de 10°C/min, até fusão completa (segundo aquecimento). Calculou-se a porcentagem de cristalinidade dividindo o calor de fusão (H_f), determinado da segunda curva de aquecimento, por um calor de fusão teórico de 292 J/g para PE, e multiplicando esta quantidade por 100 (por exemplo, % de cristalinidade = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (para PE)).

[0090] Salvo se declarado ao contrário, o ponto de fusão (T_m) de cada polímero foi determinado da segunda curva de

aquecimento, e a temperatura de cristalização (T_c) foi determinada da primeira curva de resfriamento.

Deformação por compressão

[0091] Mediu-se deformação por compressão de acordo com ASTM D395 a 23°C e 100°C. Discos de "29 mm ($\pm 0,5$ mm)" de diâmetro e "12,7 mm ($\pm 0,5$ mm)" de espessura foram perfurados de placas moldadas por compressão, preparadas tal como descrito na seção de moldagem por compressão (vide seção Experimental). Cada amostra de botão foi inspecionada para entalhes, espessura não uniforme e não homogeneidade, e foram testados botões selecionados (sem aqueles defeitos). Executou-se deformação por compressão em dois corpos de prova para cada amostra, nas temperaturas especificadas, e se registrou a média dos dois corpos de prova. A amostra de botão foi colocada no dispositivo compressivo tendo duas placas metálicas, que foram prensadas juntas, e travadas nos devidos lugares em 75% da altura original da amostra de botão. O dispositivo compressivo, com as amostras comprimidas, foi colocado num forno, e equilibrado na temperatura apropriada por um tempo especificado (22 horas para 23°C ou 100°C). Neste teste, a tensão foi liberada na temperatura de teste, e a espessura da amostra foi medida após um período de equilíbrio de 30 minutos em temperatura ambiente. A deformação por compressão é uma medida do grau de recuperação de uma amostra após compressão, e é calculada de acordo com a equação $CS = (H_0 - H_2) / (H_0 - H_1)$ onde H_0 é a espessura original da amostra, H_1 é a espessura da barra espaçadora usada, e H_2 é a espessura final da amostra após remoção da força compressiva. Propriedades de tensão interna resistente à tração-deformação

[0092] Mediram-se propriedades relativas à tração usando

corpos de provas cortados com matriz usando uma matriz de micro tração em forma de osso de cão, tendo dimensões descritas em ASTM D-1708. Os corpos de prova cortados com matriz foram cortados das placas moldadas por compressão, que foram preparadas tal como descrito na seção de moldagem por compressão (vide a seção Experimental). As propriedades relativas à tração (resistência à tração e alongamento) foram medidas, em temperatura ambiente, seguindo o método de ASTM D-412, na direção de máquina de uma INSTRON Modelo 1122, fabricada por INSTRU-MET.

Dureza Shore A

[0093] Corpos de prova de amostras forma cortados de placas moldadas por compressão, que foram preparadas tal como descrito na seção de moldagem por compressão (vide a seção Experimental). Mediu-se a dureza Shore A por ASTM D2240, num durômetro Shore A Modelo 2000 fabricado por INSTRON, com uma base de durômetro Modelo 902. Este método permite medidas de dureza com base em sua indentação inicial ou indentação após um período específico de tempo, ou ambas. Quando aqui usado, mediu-se a indentação num tempo especificado de dez segundos.

Densidade relativa

[0094] Mediu-se a densidade relativa de amostras de espumas de acordo com ASTM D792.

Absorção de água pelo método de vácuo

[0095] Mediu-se a determinação da absorção de água de acordo com ASTM D1056. Este método de teste determina as propriedades de absorção de água de espuma de células fechadas medindo a mudança em peso (massa) após um período de imersão especificado. Este método de teste é indiretamente uma medida da estrutura de célula/teor de células fechadas da

amostra.

[0096] Espumas curadas foram condicionadas em temperatura ambiente por pelo menos 1 dia. O termômetro dentro de uma cavidade de forno a vácuo foi mantido em leitura ambiente antes do teste. As amostras de espuma curada foram cortadas em hastes de 1" ou tiras de 1". Três conjuntos de seções de 1" foram cortados por amostra. Cada amostra foi pesada com três casas decimais, e se registrou seu Peso Inicial. Usou-se um recipiente plástico contendo água deionizada para submergir as amostras. Uma malha plástica foi colocada sobre a boca do recipiente plástico, e as amostras foram jogadas sobre a malha, até a malha plástica tocar o fundo do recipiente. As amostras ficaram pelo menos 2" abaixo da superfície da água. O recipiente com amostras foi colocado num forno a vácuo (Forno VWR Modelo 1410), e se aplicou vácuo, e se reduziu para 25 polegadas de Hg. A medida de tempo de teste começou assim que se atingiu o vácuo de "25 polegadas de Hg). Desligou-se a bomba de vácuo após três minutos. A cavidade de forno retornou para pressão atmosférica desligando a bomba e ventilando a câmara de forno até pressão atmosférica. O recipiente permaneceu no forno por mais três minutos, antes de se remover as amostras do recipiente plástico. Removeu-se o excesso de água superficial de cada amostra antes de pesar as amostras testadas. Cada amostra testada foi pesada tão rapidamente quanto possível para evitar perda de água por evaporação, e se registrou seu Peso Final. A porcentagem de mudança em massa foi calculada como se segue:

$$W = \left[\frac{(A - B)}{B} \times 100 \right]$$

onde W = mudança em massa, %; A = massa final de corpo de prova em ar, g; e B = massa inicial de corpo de prova em ar, g.

Experimental

I. Síntese representativa de EPDM experimental

Polimerização contínua

[0097] Os polímeros inventivos foram produzidos usando polimerizações contínuas em solução executando-as num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Alimentou-se o reator de 3,8 L com solvente de mistura de alcanos purificados (ISOPAR E obténível de ExxonMobil Chemical Company), etileno, propileno, 5-etilideno-2-norborneno, e hidrogênio. O reator estava equipado com uma camisa para controle de temperatura e um par termoeletrico interno. A alimentação de solvente para o reator foi medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controlou a taxa de fluxo de solvente e a pressão para o reator. Na descarga da bomba, usou-se uma corrente lateral para fluxos para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador, e para o agitador de reator. Estes fluxos foram medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion, e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. Combinou-se o solvente restante com etileno, propileno, 5-etilideno-2-norborneno, e hidrogênio (onde usado) e se alimentou no reator. Usou-se o controlador de fluxo de massa para liberar, quando necessário, hidrogênio para o reator. Vide patentes U.S. nºs 5.977.251 e 6.545.088, e as referências nelas, para reatores e outras condições associadas com polimerizações contínuas.

[0098] A temperatura de solução de solvente/monômero foi

controlada por uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entrou pela parte de baixo do reator. As soluções de componentes de catalisador foram dosadas usando bombas e fluxômetros de massa, e foram combinadas com solvente de jato de catalisador, e introduzidas na parte de baixo do reator. O reator funcionou cheio de líquido em 3,45 MPa (500 psig), com agitação vigorosa. O produto foi removido através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator foram percorridas com vapor e isoladas. A polimerização foi interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída, juntamente com quaisquer estabilizantes, ou outros aditivos, e passando a mistura através de um misturador estático. Também para reduzir a viscosidade de processo, adicionou-se um óleo diluente (por exemplo, HYDROBRITE 550) na quantidade especificada. A corrente de produto foi então aquecida passando-a através de um trocador de calor antes da desvolatilização. Recuperou-se o produto polimérico por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e um pelletizador resfriado por água. Detalhes de processo e resultados são mostrados nas Tabelas 1A e 1B.

[0099] Catalisador 1 {[[[2',2'''-propanodiil-bis(oxi-
kO)]bis[3-[3,6-bis(1,1-dimetil etil)-9H-carbazol-9-il]-5'-
flúor-5-(1,1,3,3-tetrametil butil)[1,1'-bifenil]-2-olato-
kO]](2-)]-dimetil háfnio foi alimentado no reator
separadamente, e ativado no sítio usando o cocatalisador 1 e
cocatalisador 2. O cocatalisador 1 foi uma mistura de sais de
metil-di(alquila de C₁₄₋₁₈)amônio de tetraquis(pentaflúor-
fenil)borato, preparada por reação de uma trialquilamina de
cadeia longa (ARMEEN M2HT, obtenível de Akzo Nobel, Inc.),

HCl e $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, substancialmente como divulgado em USP 5.919.988 (Exemplo 2). O cocatalisador 1 foi adquirido de Boulder Scientific, e usado sem purificação adicional. O cocatalisador 2 (metil-aluminoxano (MMAO) modificado) foi adquirido de Akzo Nobel, e usado sem purificação adicional.

[0100] A corrente de saída do reator foi consequentemente uma mistura de polímero, solvente, e níveis reduzidos das correntes monoméricas iniciais. O peso molecular do polímero foi controlado ajustando a temperatura do reator, a conversão de monômero, e/ou a adição de um agente de terminação de cadeia, tal como hidrogênio. As reações de polimerização foram executadas em condições de estado estacionário, isto é, concentração constante de reagentes e entrada contínua de solvente, monômeros, e catalisador, e retirada de monômeros não reagidos, solvente e polímero. O sistema reator foi resfriado e pressurizado para impedir formação de uma fase de vapor.

[0101] As Tabelas 1A e 1M mostram as condições de reação suadas para produzir alguns dos exemplos inventivos.

Tabela 1A: Condições de reação para EPDM Experimental

Ex.	Vol. de reator, [gal]	Temp. de reator, [°C]	Pres-são, [psig]	Alim. de solvente, [libra/h]	Alim. de etileno, [libra/h]	Alim. de propileno, [libra/h]	Alim. de ENB, [libra/h]	Alim. de óleo, [libra/h]
EPDM 01	1	160	524	39,03	2,52	4,10	0,74	0,00
EPDM 04	1	140	526	34,59	2,94	5,99	1,06	1,05
EPDM 07	1	130	523	30,45	1,99	3,10	0,78	1,14

Tabela 1B: Condições de reação para EPDM Experimental

Ex.	% molar de H ₂	Conc. de C ₂ [g/L]	Efic.de cat. (lb de polim/lb de metal	Fluxo de cat. [lb/h]	Conc. de sol. de cat. (ppm)	Fluxo de cocat. 1 [lb/h]	Conc. de sol. de cocat. 1 (ppm)	Fluxo de cocat. 2 [lb/h]	Conc. de sol. de cocat. 2 (ppm)	Taxa de produz- ção [lb/h]
EPDM 01	0,013	6,03	0,582	0,09	74,10	0,08	611,89	0,11	130,88	3,80
EPDM 04	0,009	14,5	0,586	0,08	74,10	0,08	611,89	0,11	130,88	3,60
EPDM 07	0,008	6,00	0,207	0,34	37,49	0,33	306,68	0,41	69,83	2,61

II. Composições de polímero de EPDM

[0102] A Tabela 2 resume as propriedades de alguns dos exemplos comparativos. Note-se que todos estes exemplos, exceto para NORDEL IP 5565, foram produzidos num processo que usa um catalisador a base de vanádio (tal como VOCl₃ ou VOCl₄, catalisadores de baixa eficiência); EPDM ROYALENE, EPDM VISTALON e EPDM KELTAM são produtos de composição feita sob medida que foram produzidos num reator único ou num reator duplo, e na presença de agentes de ramificação adicionais (tal como 1,4-hexadieno ou 5-vinil-norborneno).

[0103] A Tabela 3 resume as propriedades de todos os EPDMs experimentais preparados para este estudo.

Tabela 2: Dados de propriedades para Exemplos Comparativos
(Resinas Comerciais)

Exemplo			Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.
		Unid.	NORDEL IP 5565	ROYALENE 525	VISTALON 8600	VISTALON 8800	KELTAN 7341A
			Dow	Lion Copo- lymer	ExxonMob il	ExxonMob il	Lanxess
Primeira compo- sição	% de C ₂ (FTIR)		49,2	60,7	56,7	56,4	59,4
	% de C ₃ (FTIR)		44,4	31,4	34,9	35,3	34,4
	% de ENB (FTIR)		6,43	7,87	8,43	8,28	6,19
Óleo incorpo- rado ^a	óleo	% em peso	NA	NA	NA	13,0	17,0
Mooney de polímero*	ML(1+4) 125°C	MU	63,3	64,0	92,8		
Mooney de polímero **						75,9	78,9
Mooney de polímero sem óleo***						127	131
GPC conven- cional	M _n	g/mol	54.090	60.030	62.700	70.800	96.050
	M _w	g/mol	180.240	173.980	202.850	213.710	254.350
	M _z	g/mol	434.100	417.800	491.200	483.700	531.800
	M _w /M _n		3,33	2,90	3,24	3,02	2,65
Viscosi- dade em 0,1 rad/s	V(0,1, 190°C)	Pa•s	78.612	136.390	283.810	195.710	243.890
Viscosi- dade em 100 rad/s	V(100, 190°C)	Pa•s	2.964	3.364	3.226	2.344	3.204
Razão de reologia*	RR V0,1/V1 00		26,5	40,5	60,7		
Razão de reologia **						33,5	76,1
Razão de reologia ****						43,3	109,6

Tg δ em 0,1 rad/s	TD (0,1, 190°C)		1,55	0,94	0,67	0,66	0,67
Tg δ em 100 rad/s	TD (100, 190°C)		0,58	0,58	0,49	0,49	0,45
% de área de pico de NMR 21,3-21,8 ppm		%	3,0	0,9	0,5	1,2	1,1

* Valor medido sem óleo.

** Valor medido com óleo.

*** Mooney (sem óleo) estimada usando a equação, $MV_{OE} (ML\ 1+4\ a\ 125^{\circ}C) = \{ [MV (ML\ 1+4\ a\ 125^{\circ}C)] \times [100 / (100 + phr\ de\ óleo)]^{2,8} \}$ onde MV_{OE} é a Mooney do polímero com óleo e MV é a Mooney do polímero sem óleo.

**** Razão de reologia (sem óleo) estimada usando a equação, $RR_{polímero} = RR_{OE_polímero} / (\% \text{ em peso de óleo} \times (-0,01988) + 1,0321)$, onde $RR_{polímero}$ é a razão de reologia de polímero (sem óleo), e RR_{OE} é a razão de reologia do polímero com óleo.

NA= Não aplicável

a) Óleo incorporado medido por balanço de massa, e igual à porcentagem em peso de óleo adicionado ao polímero polimerizado, no fim do processo de polimerização. A porcentagem em peso baseia-se no peso total de polímero e óleo.

Tabela 3: Propriedades de amostras de EPDM experimentais

			Comparativo	Inventivo	Inventivo
		Unidade	EPDM 01	EPDM 04	EPDM 07
Primeira composição	% de C ₂ (FTIR)		52,2	52,1	48,0
	% de ENB (FTIR)		8,7	6,6	7,8
Óleo incorporado ^a	óleo	% em peso		22	22
Mooney*	ML (1+4) 125°C	MU	74,3		
Mooney**	ML (1+4) 125°C	MU		75,1	51,0
Mooney sem óleo***				150	100
GPC convencional	M _n	g/mol	65.860	105.590	81.850
	M _w	g/mol	194.470	291.670	284.190
	M _z	g/mol	429.000	659.000	762.800
	M _w /M _n		2,95	2,76	3,47
Viscosidade em 0,1 rad/s	V(0,1, 190°C)	Pa•s	148.000	169.000	157.280
Viscosidade em 100 rad/s	V(100, 190°C)	Pa•s	3.672	2.881	2.243
Razão de reologia*	RR V0,1/V100		40,3		
Razão de reologia**	RR (com óleo)			58,7	70,1
Razão de reologia****	RR (sem óleo)			98,7	117,9
Tg δ em 0,1 rad/s	TD(0,1, 190°C)		1,1	0,9	0,77
Tg δ em 100 rad/s	TD(100, 190°C)		0,50	0,41	0,43
% de área de pico de NMR 21,3-21,8 ppm			16,4	17,9	23,2

* Valor medido sem óleo.

** Valor medido com óleo.

*** Mooney (sem óleo) estimada usando a equação, $MV_{OE} (ML\ 1+4\ a\ 125^{\circ}C) = \{ [MV (ML\ 1+4\ a\ 125^{\circ}C)] \times [100 / (100 + phr\ de\ óleo)] \}^{2,8}$ onde MV_{OE} é a Mooney do polímero com óleo e MV é a Mooney do polímero sem óleo.

**** Razão de reologia (sem óleo) estimada usando a equação, $RR_{polímero} = RR_{OE_polímero} / (\% \text{ em peso de óleo} \times (-0,01988) + 1,0321)$, onde $RR_{polímero}$ é a razão de reologia de polímero (sem óleo), e RR_{OE} é a razão de reologia do polímero com óleo.

a) Óleo incorporado medido por balanço de massa, e igual à porcentagem em peso de óleo adicionado ao polímero polimerizado, no fim do processo de polimerização. A porcentagem em peso baseia-se no peso total de polímero e óleo.

[0104] A Figura 1 mostra o " M_w contra $tg\ \delta$ " para composição comparativa e composições inventivas (EPDM 04 e EPDM 07). Tal como mostrado, as composições inventivas contêm EPDMs que têm pesos moleculares médios ponderais maiores que 200.000 g/mol, e estas composições mostram $tg\ \delta$ menor numa espectroscopia dinâmico-mecânica, varredura de frequência a 190°C, indicando um grau mais elevado de elasticidade de fundido, conferido por uma quantidade maior de ramificação de cadeia longa. Elevado peso molecular e ramificação de cadeia longa são necessários para elevada elasticidade de fundido, que é importante para expansão de esponja para resultar num artigo de espuma com baixo teor de células abertas.

[0105] A Figura 2 compara a resposta de $tg\ \delta$ das composições de EPDM notadas. Uma faixa de resposta de $tg\ \delta$ é mostrada com EPDM 04 e EPDM 07, mostrando elevada elasticidade de fundido ($tg\ \delta < 1$ em 0,1 rad/s), e EPDM

01 mostrando uma baixa elasticidade de fundido ($\tan \delta > 1$ em 0,1 rad/s). Os exemplos inventivos EPDM 04 e EPDM 07 mostram valores de $\tan \delta$ menores que um do começo ao fim de toda a faixa de frequências. O exemplo comparativo NORDEL IP 5565 tem um valor de $\tan \delta$ maior que um, até cerca de 5 rad/s, e EPDM 01 tem valores de $\tan \delta$ maiores um, até cerca de 2 rad/s. Comparando a resposta de “ $\tan \delta$ contra frequência” dos exemplos inventivos e comparativos, leva à observação que os exemplos inventivos têm elevados níveis de ramificação e elevados pesos moleculares. Representação dos dados (não mostrada) usando um gráfico de Van-Gurp Palmen (ângulo de fase contra G^*), apoia adicionalmente esta observação (Trinkle, S.; Friedrich, C.; “Van Gurp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers”, *Rheologica Act*, 40, 322-328 (2001)).

[0106] Cada composição de EPDM inventiva contém também um EPDM que tem uma quantidade inesperadamente elevada de taticidade de propileno, indicada pela “% de área de pico de NMR entre 21,3 e 21,8 ppm, maior que 3%” que se relaciona à % de taticidade mm (meso díades) no EPDM. A Tabela 2 mostra que o material de EPDM obtível comercialmente (tal como ROYALENE 525, VISTALON 8600, 8800, ou LANXESS (KELTAN 7341A)), preparado com catalisadores a base de vanádio, não exhibe esta característica. Esta característica de taticidade provê um fundido homogêneo, melhorando a compatibilidade e dispersão do EPDM com outros componentes. Durante a produção de um artigo de espuma, a compatibilidade melhorada provê um aumento na homogeneidade de formação de células, com tamanhos de células mais uniformes produzidos em toda a espuma.

III. Espumas

[0107] A Tabela 4 mostra a formulação de espuma usada neste estudo. A Tabela 5 mostra formulações de espumas específicas. Tanto os exemplos inventivos como os comparativos são compostos com as receitas mostradas nas Tabelas 5. Os exemplos comparativos contiveram NORDEL IP 5565, VISTALON 8600, VISTALON 8800, e EPDM 01. Os exemplos inventivos contiveram EPDM 04 e EPDM 07. Note-se que as receitas para VISTALON 8800, EPDM 04, e EPDM 07 foram ajustadas para as quantidades de óleo pré-incorporadas que estavam presentes no polímero.

Tabela 4: Formulações

Formulação esponjosa*		
Componente	phr	% em peso
Primeira composição	100	35,5
Negro de fumo	80	28,4
FLEXON™ 845	65	23,1
Carbonato de cálcio	25	8,9
ZnO	6	2,1
Zimato de butila	1,5	0,5
Enxofre	1,5	0,5
Ácido esteárico	1	0,4
METHYL TUADS® (TMTD)	1	0,4
Tiato	0,5	0,2
Total	281,5	100,0

Ohm, R.F.; The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª edição, Ed., R.F. Ohm, R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT E.U.A, 1990.

Tabela 5: Formulações

Exemplo	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Inv.
Designação	F46-1	F46-3	F46-4	F46-5	F46-6	F46-7
Primeira composição	NORDEL IP 5565	VISTALON 8600	VISTALON 8800	EPDM 01	EPDM 04	EPDM 07
Borracha	100,0	100,0	115,0	100,0	128,0	128,0
THERMAX N900	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Negro FEB N550	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
FLEXON 845	65,0	65,0	50,0	65,0	37,0	37,0
Carbonato de cálcio	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
ZnO	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Zimato de butila	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
METHYL TUADS® (TMTD)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Tiato	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Total	282	282	282	282	282	282
* 3 phr de agente de expansão CELOGEN OT a ser adicionado durante etapa de moagem						

Mistura de composições de borracha

[0108] Cada formulação de espuma foi misturada por cisalhamento num misturador BANBURY (iniciando a partir da temperatura ambiente), e depois moída em camadas planas usando um moinho de cilindros.

[0109] A formulação (sem o agente de expansão) foi misturada usando um misturados FARREL BR BANBURY (volume de 1,5 L) usando um método de misturação de cabeça para baixo. O polímero foi pesado com o enxofre e outros ingredientes secos, e fluído livremente em baixa velocidade por 2,5 minutos a 66°C (150°F), adicionou-se o acelerador, e depois a mistura fluiu adicionalmente, e depois largada a 99°C (210°F).

[0110] Para preparar a composição formadora de espuma, a composição acima, juntamente com o agente de expansão, foi introduzida no BANBURY, e fluiu por 2,5 minutos, e largada a

93°C (200°F). Um moinho de cilindros confiável de 6" foi então usado para completar a misturação, e para moer uma camada não curada da composição desejada.

Placas moldadas por compressão

[0111] Mediram-se as propriedades físicas das composições que não formaram espuma (não contêm o agente de esponjamento) a partir de placas, curadas num moldador por compressão (para teste de tração, deformação por compressão). As amostras foram moldadas por compressão de acordo com ASTM D3182 usando uma PHI (prensa de 100 toneladas).

[0112] O molde desejado (botões de compressão ou de placa de 6" x 6") estava na prensa. Cada amostra (camada não curada) foi cortada ligeiramente menor que as dimensões da cavidade de molde individual. A direção de moagem foi marcada, e a amostra foi rotulada. Pincelou-se ligeiramente spray com uma solução diluída de silicone e se aplicou no molde. As amostras foram colocadas no molde preaquecido, tomando o cuidado de colocar apropriadamente na direção de moagem. As placas foram fechadas. A pressão operacional normal foi de 100 toneladas, ou como mostrado no indicador como 200.000 libras. Quando a cura chegou ao fim, a placa de baixo foi automaticamente aberta. As amostras foram removidas, e imediatamente colocadas na água para interromper a cura. As amostras foram condicionadas por 24 horas em temperatura ambiente, antes do teste. Para vulcanizar as amostras, elas foram condicionadas a 200°C usando dados de t95 mais três minutos para placas, e dados de t95 mais 15 minutos para botões deformados por compressão.

[0113] A Tabela 7 lista propriedades de Mooney, Shore A, tração e deformação por compressão de placas moldadas por

compressão que não continham o agente de expansão. A dureza Shore A dos compostos curados variou de 22 a 27 ShA. A deformação por compressão, a 100°C, dos exemplos inventivos foi a menor de todos os exemplos; EPDM 04 tinha um valor de 23%, e EPDM 07 tinha um valor de 26%. A deformação por compressão, a 100°C, dos exemplos comparativos variou de 28% a 39%.

Análise de MDR

[0114] Propriedades de cura por MDR de cada formulação foram medidas de acordo com ASTM D-3182, usando um reômetro MDR 2000 de Alpha Technologies. Executou-se o teste de MDR a 200°C, por um período de 12 minutos.

[0115] Mediu-se a reologia das formulações não curadas (que não contêm o agente de esponjamento) de camada não curada, curada num reômetro (para análise de MDR), a fim de que as propriedades físicas e propriedades de cura pudessem ser testadas. As amostras foram condicionadas por 24 horas em temperatura ambiente antes do teste. A Tabela 6 mostra as propriedades de cura para cada uma das formulações. Os "tempos de cura t₉₅ (tempo para curar 95%) são menores ou em torno de três minutos a 200°C. A 230°C, espera-se que o tempo de cura seja bem menor que três minutos, de modo que a reticulação esteja completa no prazo do experimento de formação de espuma.

Tabela 6: Propriedades reológicas

Tipo de exemplo			Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Inv.
Compostos			F46-1	F46-3	F46-4	F46-5	F46-6	F46-7
MDR			Normal					
Temp. de teste	[°C]	=	200	200	200	200	200	200
Tempo de teste	[min]	=	12	12	12	12	12	12
ML	[dNm]	:	0,84	0,85	0,90	0,96	1,61	1,17
MH	[dNm]	:	11,9	11,32	11,4	11,89	13,38	11,44
MH-ML	[dNm]	:	11,06	10,47	10,5	10,93	11,77	10,27
ts1	[min]	:	0,30	0,32	0,33	0,30	0,29	0,30
ts2	[min]		0,36	0,38	0,38	0,35	0,33	0,35
ts10	[min]		0,31	0,32	0,33	0,31	0,30	0,30
ts50	[min]		0,68	0,74	0,67	0,65	0,61	0,63
ts90	[min]		2,15	2,41	2,03	2,17	2,52	2,07
ts95	[min]		2,75	3,15	2,64	2,89	3,18	2,64

Extrusão de Compostos

[0116] Para os testes de formação de espuma, misturou-se a formulação não curada contendo 3 phr de agente de expansão (CELOGEN OT) no moinho de cilindros para formar uma camada de formulação não curada. As camadas de EPDM não curado foram cortadas em tiras, e depois extrudadas em fitas de hastes, usando um CW Brabender Intelli-Torque Plasti-Corder, equipado com uma extrusora de fuso único com uma matriz de haste ou matriz de fita de 1". O perfil de temperatura foi de 70°C, 80°C, e 90°C na matriz. A extrusora foi operada em 50 rpm. Observou-se que as fitas confeccionadas com as composições inventivas tinham uma aparência lisa, sem defeitos visíveis.

Formação de espuma

[0117] As hastes e fitas resultantes foram curadas a 230°C por quatro minutos, num banho de areia (para hastes) e forno de ar quente (para fitas). Devido à espessura das hastes, usou-se o banho de areia (Banho de areia fluidizado Techne, Modelo #: IFB-51) cheio com pó de óxido de alumínio para garantir boa transferência de calor; as hastes de aproximadamente "20 cm de comprimento" foram suspensas

próximas do centro do banho de areia. As fitas de "20 cm x 2,54 cm x 1,5 mm de espessura" foram suspensas verticalmente num forno de ar quente. Após o tratamento térmico, as amostras reticuladas de espuma foram resfriadas num freezer ajustado para -20°C. As amostras reticuladas de espuma foram condicionadas por 24 horas em temperatura ambiente, antes do teste.

[0118] A Tabela 7 mostra as propriedades das formulações, e das hastes e tiras transformadas em espuma. A razão de expansão de haste (com base nos diâmetros da haste não expandida, e da haste expandida após tratamento térmico a 230°C, 4 minutos) das composições inventivas contendo EPDM 04, e EPDM 07 foram, respectivamente de 1,33 e 1,37. As razões de expansão das composições comparativas variaram de 1,20 a 1,41. As composições inventivas mostram boa expansão, e melhor expansão que as composições contendo NORDEL 5565 e EPDM 01, que têm pesos moleculares médios ponderais menores que 200.000 g/mol e valores de tg delta maiores que 1.

[0119] A razão de expansão de fita (com base na largura da fita não expandida, e da fita expandida após tratamento térmico a 230°C, 4 minutos) das composições inventivas contendo EPDM 04, e EPDM 07 foram, respectivamente de 1,39 e 1,51. As razões de expansão das composições comparativas variaram de 1,29 a 1,57. As composições inventivas mostram boa expansão, com a composição contendo EPDM 07 tendo maior expansão que as composições contendo NORDEL 5565 e EPDM 01, que têm pesos moleculares médios ponderais menores que 200.000 g/mol e valores de tg delta maiores que 1.

Tabela 7: Propriedades de espuma de haste e fita

Descrição		NORDEL 5565	VISTALON 8600	VISTALON 8800	R01 Comp.	R04 Inv.	R07 Inv.
Mooney* (ML 1+4, 125°C)	Mu	42	40	44	44	63	48
Shore A**	ShA	27	25	22	27	27	24
Módulo de tração**	MPa	0,73	0,65	0,66	0,76	0,79	0,74
Deformação@Ruptura**	%	273	364	326	338	308	273
Deformação por compressão**, 23°C	%	5	4	6	5	4	6
Deformação por compressão**, 100°C	%	30	39	28	39	23	26
Hastes extrudadas esponjadas em banho de areia (230°C)							
Diâmetro de extrudado antes de formação de espuma	[mm]	6,7	7,0	8,5	8,2	8,3	8,3
Razão de expansão		1,25	1,41	1,35	1,20	1,33	1,37
Densidade relativa	g/cm ³	0,51	0,39	0,38	0,54	0,44	0,43
Absorção de água (vácuo, 3 min, 23°C)	[%]	26,0	8,7	7,0	10,9	0,5	0,4
Fita extrudada esponjada em forno (230°C)							
Largura de extrudado antes de formação de espuma [mm]		1,40	1,45	1,86	1,63	2,0	1,73
Razão de expansão		1,29	1,63	1,57	1,38	1,39	1,51
Densidade relativa	g/cm ³	0,60	0,53	0,51	0,58	0,63	0,55
Absorção de água (vácuo, 3 min, 23°C)	[%]	5,7	3,1	4,1	2,3	0,5	1,1

*Mooney de formulação curada sem agente de expansão.

**Propriedades mecânicas de formulação curada sem agente de expansão.

[0120] A Figura 3 mostra a absorção de água para hastes de espuma. As formulações de espuma (esponjosas), baseadas nos polímeros inventivos de EPDM 04 e EPDM 07, resultaram em baixas densidades de espuma (0,4-0,55 g/cm³), e exibiram a porcentagem de absorção de água mais baixa de todas as amostras testadas. Como se observa na Figura 3, as absorções

de água das hastes de espuma, preparadas a partir das composições inventivas contendo EPDM 04 e EPDM 07 são menores que 4% em peso, e significativamente menores que a das composições comparativas. A composição comparativa contendo NORDEL IP 5565 tinha uma absorção de água de cerca de 13% em peso, e as composições comparativas contendo VISTALON 8800 e 8600 tinham, respectivamente, absorções de água de 17% em peso e 16% em peso. A composição comparativa contendo EPDM 01 tinha uma absorção de água de 19% em peso.

[0121] A Figura 4 mostra a absorção de água das fitas de espuma. Fitas confeccionadas com as composições inventivas, contendo EPDM 04 e EPDM 07 tem absorções de água menores que 1,5% em peso, e são significativamente menores que as das composições comparativas. A composição comparativa contendo NORDEL IP 5565 tinha uma absorção de água de 5,7% em peso, e as composições comparativas contendo VISTALON 8800 e 8600 exibiram, respectivamente, absorções de água de 3,1% em peso e 4,1% em peso. A composição comparativa contendo EPDM 01 tinha uma absorção de água maior de 2,3% em peso.

[0122] Descobriu-se que as composições inventivas provêm uma combinação inesperada de baixa absorção de água e baixa densidade de espuma. Uma composição inventiva provê uma dispersão homogênea do interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado de alto peso molecular e muito ramificado com outros aditivos. Acredita-se que os altos níveis de % de taticidade mm, leva a uma compatibilidade melhorada com os componentes adicionais na receita de espuma (por exemplo, óleo, curativos, aceleradores, outros polímeros). Um artigo de espuma possui uma película superficial lisa e uma morfologia celular com baixo teor de

células abertas. O artigo de espuma tem boa deformação por compressão, baixa densidade relativa, e absorção de água muito baixa.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender uma primeira composição que compreende um interpolímero de etileno/alfa-olefina/polieno não conjugado que tem as seguintes propriedades:

(A) um M_w maior que, ou igual a 200.000 g/mol; e

(B) uma área de pico de 21,3 ppm a 21,8 ppm que é maior que 15 por cento da área integral total de 19,5 ppm a 22,0 ppm, como determinada por NMR de ^{13}C ; e

sendo que a primeira composição tem uma $\tan \delta$ (190°C em 0,1 rad/s) menor que, ou igual a 1,0, e sendo que o interpolímero compreende de 40 a 60 por cento em peso de etileno, com base no peso do interpolímero.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a primeira composição compreender ainda um óleo.

3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o interpolímero ter uma razão de reologia ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190°C) maior que, ou igual a 40.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de o interpolímero ter uma razão de reologia de 80 a 130.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de a primeira composição ter uma viscosidade em 0,1 rad/s, 190°C, de 150.000 a 250.000 Pa.s.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de o interpolímero ter um teor de polieno de 6 a 15 por cento em peso, com base no peso do interpolímero.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de o interpolímero ter uma viscosidade Mooney maior ou igual a 60 (ML 1+4, 125°C).

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de o interpolímero ter uma MWD menor que, ou igual a 4,0.

9. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado a partir da composição, conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 1 a 8.

10. Artigo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de ser uma espuma.

11. Artigo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de ser selecionado do grupo consistindo de perfis, peças moldadas por injeção, gaxetas, peças automotivas, materiais de construção e edificação, componentes de sola e tubos.

12. Processo para preparar a composição, conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender polimerizar, em solução, pelo menos um dos seguintes: etileno, uma alfa-olefina e um polieno não conjugado.

1/2

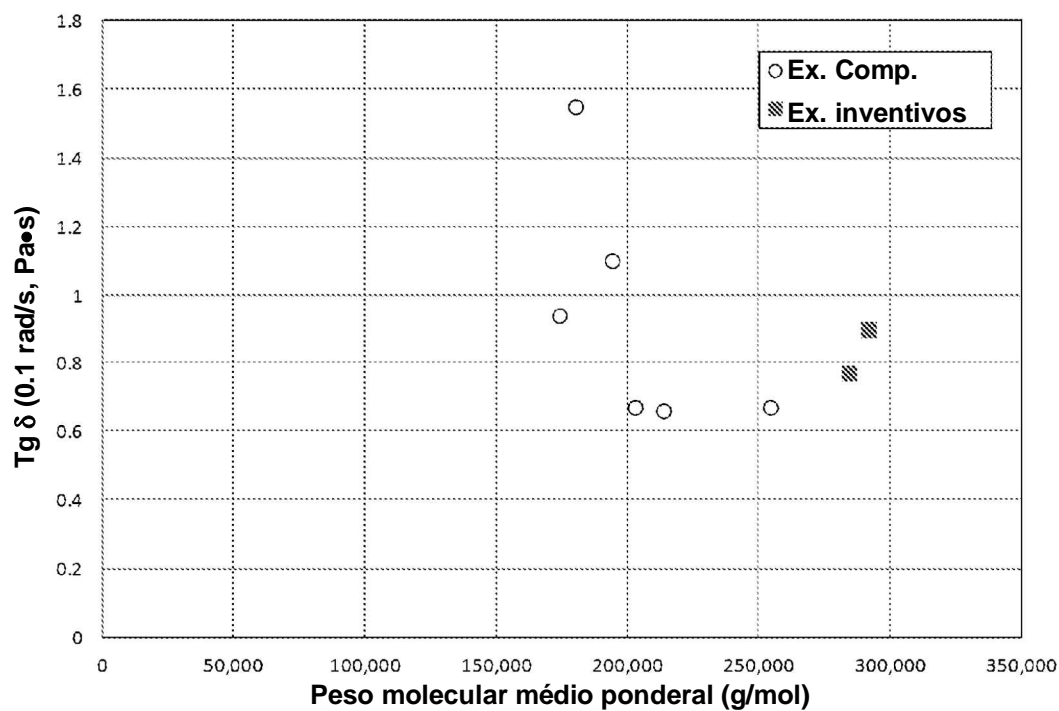


FIG.1

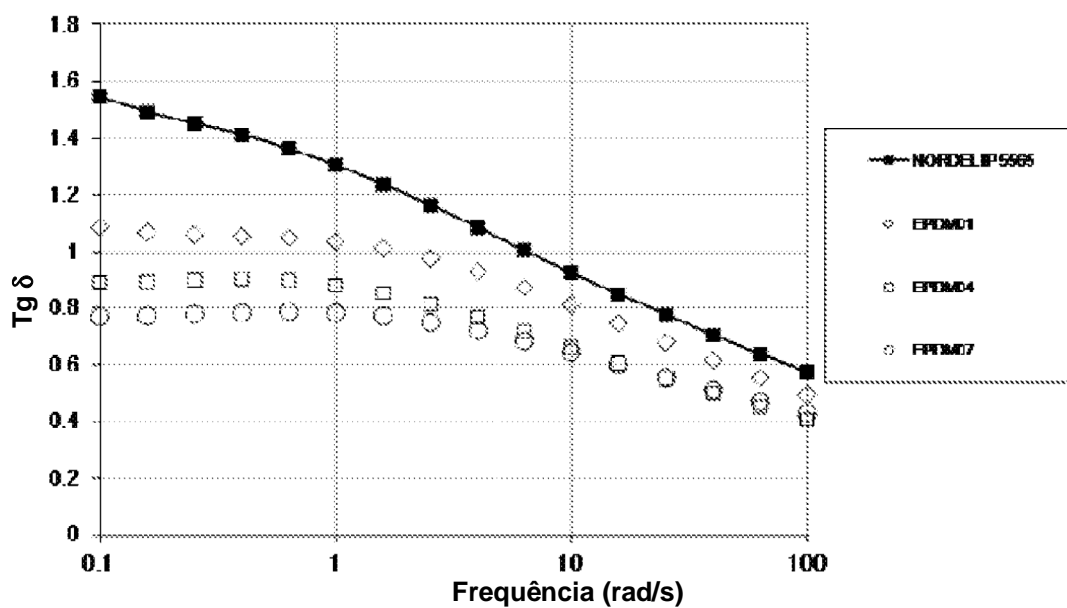


FIG.2

2/2

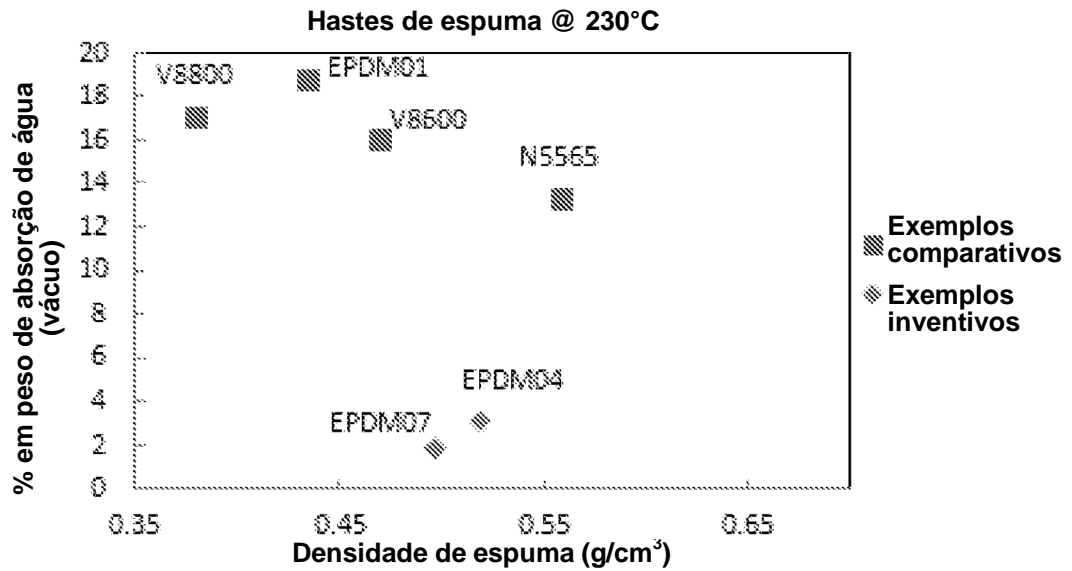


FIG. 3

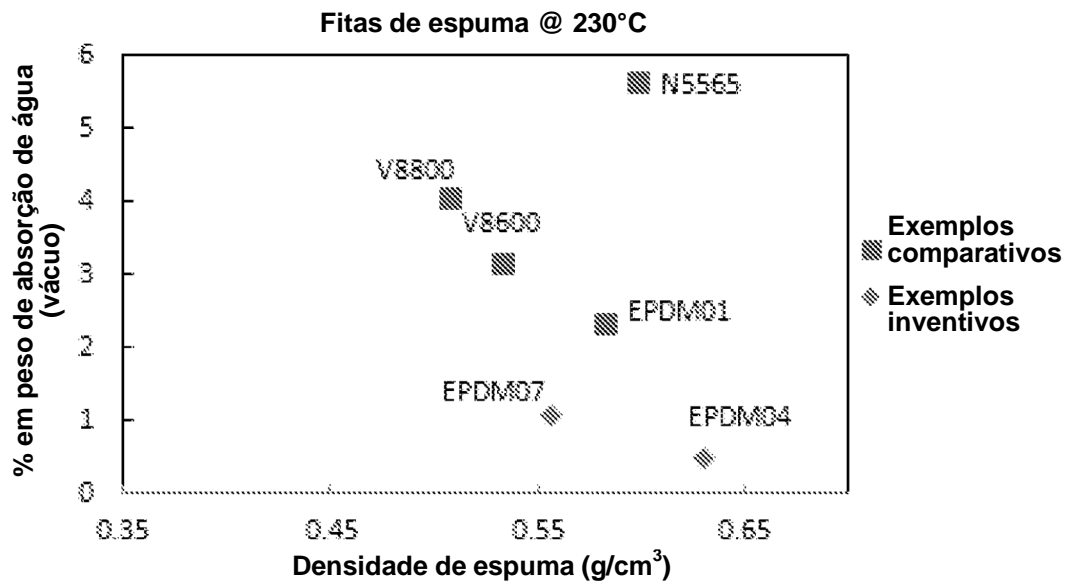


FIG. 4