



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

(11) BR 112013016967-2 B1



(22) Data do Depósito: 14/12/2011

(45) Data de Concessão: 23/11/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO DE OLEFINA EM BLOCO ESTENDIDO EM ÓLEO

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08K 3/00; C08K 5/00; C08L 53/00.

(30) Prioridade Unionista: 30/12/2010 US 61/428,410.

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

(72) Inventor(es): ASHISH BATRA; RAYMOND L. LAAKSO; WENBIN LIANG; ROBERT T. JOHNSTON.

(86) Pedido PCT: PCT US2011064874 de 14/12/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/091923 de 05/07/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/07/2013

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO EM BLOCO HOJE OLEFINA COM PROLONGAMENTO EM ÓLEO São reveladas composições de copolímero em bloco de olefina com prolongamento em óleo com sílica precipitada. A sílica precipitada reduz a sangria de óleo enquanto mantém a maciez composição.

“COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMERO DE OLEFINA EM BLOCO ESTENDIDO EM ÓLEO”

Histórico

[0001] Os copolímeros de olefina em bloco (OBC) são úteis para a produção de compostos macios como artigos de toque macio. A arquitetura de blocos dos OBC resulta em boa resistência à tração, resistência à compressão e às temperaturas. Para fazer composições de toque macio (isto é, composições com baixo valor de durômetro e/ou um baixo valor de dureza Shore A), os OBC são misturados a um óleo. Quando a quantidade do óleo aumenta, aumenta também a probabilidade da sangria de óleo. A sangria de óleo é problemática, porque produz háptica indesejável nos artigos fabricados com esses compostos.

[0002] Há, portanto a necessidade da existência de uma composição OBC macia estendido em óleo e reduzida sangria de óleo.

Sumário

[0003] A presente revelação é direcionada a composições OBC estendido em óleo com reduzida, ou nenhuma, sangria de óleo. As presentes composições contêm sílica precipitada, que é um inibidor de sangria de óleo. A presença da sílica mantém a maciez da composição, e simultaneamente reduz ou elimina a sangria de óleo.

[0004] A revelação provê uma composição. Em uma realização, é provida uma composição de copolímero de olefina em bloco estendido em óleo e inclui um copolímero de olefina em bloco, um óleo, e uma sílica precipitada.

[0005] A revelação provê outra composição. Em uma realização, é provida uma composição de copolímero de olefina

em bloco estendido em óleo e inclui um copolímero de olefina em bloco, de 100 phr a 250 phr de um óleo, e de 30 phr a 100 phr de uma sílica precipitada. A composição tem uma dureza Shore A de 5 a 30 e um índice normalizado de sangria de óleo menor que 30 após três semanas a 23°C.

[0006] A revelação provê outra composição. Em uma realização, é provida uma composição de copolímero de olefina em bloco estendido em óleo e inclui um copolímero de olefina em bloco, um polímero com base em propileno, um óleo, e uma sílica precipitada.

[0007] Uma vantagem da presente revelação é a provisão de uma composição OBC macia estendido em óleo com reduzida ou nenhuma sangria de óleo.

[0008] Uma vantagem da presente revelação é a provisão de uma composição OBC estendido em óleo que seja isenta de halogênios.

Breve descrição dos desenhos

[0009] A Figura 1 mostra exemplos de várias escalas de cinza usadas para o índice normalizado de sangria de óleo de acordo com uma realização da presente revelação.

Descrição detalhada

[0010] A presente revelação provê uma composição de copolímero estendido em óleo em bloco de olefina (OBC). Uma "composição OBC estendido em óleo," como usada na presente, é uma composição OBC que contém um (i) OBC e (ii) pelo menos 25 % em peso de óleo, com base no peso total da composição. Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo contém pelo menos 30 % em peso, ou pelo menos 40 % em peso a 70 % em peso, ou 60 % em peso, ou 50 % em peso de óleo. Em uma realização, é provida uma composição de copolímero de olefina

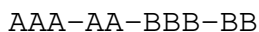
em bloco estendido em óleo e inclui um copolímero de olefina em bloco, um óleo, e uma sílica precipitada.

1. OBC

[0011] O termo "copolímero de olefina em bloco" ou "OBC" é um copolímero de etileno/ α -olefina em multiblocos e inclui etileno e um ou mais comonômero copolimerizável α -olefina sob forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem nas propriedades químicas ou físicas. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados na presente de forma intercambiável. Em algumas realizações, o copolímero em multiblocos pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferencialmente um inteiro maior que 1, como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, ou maior, "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento macio. Preferencialmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, oposta à forma substancialmente ramificada ou substancialmente em forma de estrela. Em outras realizações, os blocos A e os blocos B são randomicamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco normalmente não têm a estrutura a seguir



[0012] Em ainda outras realizações, os copolímeros em bloco não têm normalmente um terceiro tipo de bloco, que compreende diferente(s) comonômero(s). Em ainda outras realizações, cada um dos blocos A e B tem monômeros ou comonômeros substancialmente distribuídos randomicamente no interior do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o

bloco B compreendem dois ou mais sub-segmentos (ou sub-blocos) de distinta composição, como um segmento de ponta, que tenha uma composição substancialmente diferente da do resto do bloco.

[0013] O copolímero de olefina em bloco inclui várias quantidades de segmentos "duros" e "macios". Segmentos "duros" são blocos de unidades polimerizadas em que o etileno esteja presente em uma quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, ou maior que cerca de 98 por cento em peso com base no peso do polímero. Em outras palavras, o conteúdo de comonômero (conteúdo de monômeros além do etileno) nos segmentos duros é menor que cerca de 5 por cento em peso, ou menor que cerca de 2 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas realizações, os segmentos duros incluem todas, ou substancialmente todas, as unidades derivadas do etileno. Segmentos "macios" são blocos de unidades polimerizadas em que o conteúdo de comonômero (conteúdo de monômeros além do etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, ou maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas realizações, o conteúdo de comonômero nos segmentos macios pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

[0014] Os segmentos macios podem existir em um OBC entre cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso

do peso total do OBC, ou de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do OBC. De outra forma, os segmentos duros podem existir em faixas similares. A porcentagem em peso do segmento macio e a porcentagem em peso do segmento duro podem ser calculadas com base nos dados obtidos de DSC ou NMR. Esses métodos e cálculos são revelados no pedido de patente norte-americana série no. 11/376,835, denominada "Interpolímeros Etileno/ α -Olefina em Bloco," depositada em 15 de março de 2006, em nome de Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. e atribuída a Dow Global Technologies Inc., cuja revelação segue incorporada à presente por referência em sua totalidade.

[0015] O termo "cristalino", caso empregado, se refere a um polímero que possua uma transição de primeira ordem ou ponto cristalino de fusão (T_m) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado de forma intercambiável com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" se refere a um polímero que não possui um ponto de fusão cristalino determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente.

[0016] O termo "copolímero em multiblocos" ou "copolímero segmentado" é um polímero que compreende duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (denominados "blocos") preferencialmente unidos de forma linear, isto é, um polímero que compreende unidades quimicamente diferenciadas que são unidas pelas extremidades com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de ser por uma forma pendente ou enxertada. Em uma realização, os blocos diferem na quantidade ou no tipo do comonômero incorporado, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero dessa composição, no tipo ou no grau de tacticidade (isotático ou sindiotático), região-regularidade ou região-irregularidade, quantidade de ramificações (incluindo ramificação de cadeia longa ou hiperramificação), homogeneidade ou qualquer outra propriedade química ou física. Comparada aos interpolímeros em bloco da técnica anterior, incluindo interpolímeros produzidos por adição sequencial de monômeros, catalisadores fluxionais ou técnicas de polimerização aniônica, a presente OBC é caracterizada por distribuições exclusivas tanto de polidispersão polimérica (PDI ou M_w/M_n ou MWD), distribuição de comprimento de blocos, e/ou distribuição de número de blocos, devidas, em uma realização, ao efeito dos agente(s) de transporte de cadeias em combinação com os múltiplos catalisadores usados em sua preparação.

[0017] Em uma realização, o OBC é produzido em um processo contínuo e possui um PDI de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, ou de cerca de 1,8 a cerca de 3, ou de cerca de 1,8 a cerca de 2,5, ou de cerca de 1,8 a cerca de 2,2. Quando produzido em um processo de lote ou de semilote, o OBC possui um PDI de

cerca de 1,0 a cerca de 3,5, ou de cerca de 1,3 a cerca de 3, ou de cerca de 1,4 a cerca de 2,5, ou de cerca de 1,4 a cerca de 2.

[0018] Além disso, o copolímero de olefina em bloco possui um PDI que se adapta em uma distribuição Schultz-Flory ao invés de em uma distribuição de Poisson. O presente OBC tem tanto uma distribuição em bloco polidispersa assim como uma distribuição polidispersa de tamanhos de blocos. Isto resulta na formação de produtos poliméricos tendo propriedades físicas distintas e aperfeiçoadas. Os benefícios teóricos da distribuição em bloco polidispersa foram modelados previamente e discutidos em Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, e Dobrynin, J. Chem.Phys. (1997) 107 (21), pp 9234-9238.

[0019] Em uma realização, o presente copolímero de olefina em bloco possui uma distribuição mais provável de comprimentos de blocos. Em uma realização, o copolímero de olefina em bloco é definido como tendo:

(A) Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, Tm, em graus Celsius, e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de Tm e d correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ e/ou}$$

(B) Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperaturas entre o maior pico DSC o maior pico de Fracionamento por Cristalização ("CRYSTAF"), em que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130$$

J/g

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g

em que o pico CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é 30°C ; e/ou

(C) recuperação elástica, Re , em porcentagem de esforço 300 por cento e 1 ciclo medido com um filme moldado por compressão do interpolímero etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de fase reticulada:

$Re > 1481 - 1629(d)$; e/ou

(D) tem uma fração de peso molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração tem um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que a de uma fração randômica comparável de interpolímero etileno que elui entre as mesmas temperaturas, em que o referido interpolímero comparável randômico de etileno tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fusão, densidade e conteúdo molar de comonômero (com base no polímero total) dentro de 10 por cento das mesmas características do interpolímero etileno/ α -olefina; e/ou

(E) tem um módulo de armazenagem a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenagem a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, em que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

[0020] O copolímero de olefina em bloco também pode ter:

[0021] (F) uma fração molecular que elui entre 40°C e

130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração tem um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3; e/ou

(G) índice médio de bloco maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n maior que cerca de 1,3. É entendido que o copolímero de olefina em bloco pode ter uma, alguma, todas, ou qualquer combinação de propriedades (A)-(G).

[0022] Os monômeros adequados para uso na preparação do presente OBC incluem etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis de adição além do etileno. Os exemplos de comonômeros adequados incluem α -olefinas de cadeia reta ou ramificada de 3 a 30, preferencialmente 3 a 20, átomos de carbono, como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno; ciclo-olefinas de 3 a 30, preferencialmente 3 a 20, átomos de carbono, como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di-e poliolefinas, como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidenenorborneno, vinil norborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, e 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; e 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno, e 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

[0023] Em uma realização, o OBC tem uma densidade menor ou igual a cerca de 0,90 g/cm³, ou menos que cerca de 0,89 g/cm³. Esses OBCs de baixa densidade são geralmente caracterizados como amorfos, flexíveis e tendo boas propriedades óticas, por exemplo, alta transmissão de luz visível e UV e baixo embaçamento.

[0024] Em uma realização, o copolímero de olefina em bloco tem uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,88 g/cm³.

[0025] Em uma realização, o copolímero de olefina em bloco tem um índice de fusão (MI) de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10, ou de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 1,0 g/10 min, ou de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 0,5 g/10 min medido pela ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg).

[0026] O copolímero de olefina em bloco tem um módulo secante 2% maior que zero e menos que cerca de 150, ou menos que cerca de 140, ou menos que cerca de 120, ou menos que cerca de 100, MPa medido pelo procedimento ASTM D 882-02.

[0027] A presente OBC tem um ponto de fusão menor que cerca de 125°C. O ponto de fusão é medido por calorimetria diferencial de varredura (DSC) método descrito na WO 2005/090427 (US2006/0199930), cujo conteúdo total segue incorporado por referência na presente.

[0028] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo inclui cerca de 20 % em peso a cerca de 60 % em peso OBC, ou cerca de 20 % em peso, ou cerca de 30 % em peso a cerca de 60 % em peso, ou cerca de 50 % em peso, ou cerca de 40 % em peso, ou cerca de 35 % em peso OBC.

2. Óleo

[0029] A composição OBC estendido em óleo inclui um óleo.

O óleo pode ser um óleo aromático, um óleo mineral, um óleo naftalênico, um óleo parafínico, um óleo vegetal com base em triglicerídios como óleo de mamona, um óleo hidrocarboneto sintético como óleo polipropileno, um óleo silicone, ou qualquer de suas combinações. Exemplos não limitadores de óleos adequados incluem óleo mineral vendidos sob os nomes comerciais de HYDROBRITE® 550 (Sonneborn), Kaydol (Sonneborn), Britol 50T (Sonneborn), Clarion 200 (Citgo), e Clarion 500 (Citgo).

[0030] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo contém pelo menos 25 % em peso, ou pelo menos 30 % em peso, ou pelo menos 40 % em peso, ou pelo menos 45 % em peso a 70 % em peso, ou 55 % em peso de óleo. O percentual em peso se baseia no peso total da composição OBC estendido em óleo.

3. Sílica precipitada

[0031] A composição OBC estendido em óleo inclui uma sílica precipitada. O termo "sílica precipitada," (ou "p-sílica") como usado na presente, é o produto de reação do silicato acidificado de sódio seguida pela precipitação em condições alcalinas. Um procedimento sem limitação para a sintetização da sílica precipitada inclui a inicial acidificação de uma solução de silicato de sódio com um ácido como o ácido sulfúrico. Em condições padrão, a solução de silicato de sódio e o ácido sulfúrico são abastecidos simultaneamente em um vaso com agitação contendo água. A precipitação é feita em condições alcalinas. A escolha da agitação, da duração da precipitação, da taxa de adição de reagentes, de suas temperaturas e concentrações e pH pode variar as propriedades da sílica. A formação de um estágio de gel é evitada com a agitação em temperaturas elevadas.

[0032] No próximo estágio, a borra de sílica precipitada é lavada para remover os sais solúveis. Podem ser usados diferentes tipos de filtros como prensas filtro, filtros rotativos ou de correia. O bolo do filtro resultante com conteúdo sólido típico entre 15-25% é então seco. As técnicas mais comuns de secagem são a secagem por nebulização e a secagem rotativa, que dão origem a diferentes formatos de partículas, graus de aglomeração e, em menor grau, porosidade. A sílica seca pode ser submetida à moagem e a etapas de classificação para a obtenção de uma distribuição de um tamanho específico de partícula.

[0033] A sílica precipitada se distingue das sílicas gel, sílicas quartzo, e da sílica esfumaçada. A sílica precipitada é porosa, considerando que as sílicas gel, sílica quartzo, e sílica esfumaçada não são porosas. A sílica precipitada tem normalmente uma ampla estrutura de poros meso/macroporosa refletida na distribuição do tamanho dos poros, considerando que outras sílicas têm geralmente uma estrutura microporosa ou mesoporosa mais estreita. As partículas de sílica precipitada têm um diâmetro médio de 5 - 100 nm, uma área superficial de 5-100 m²/g, e uma densidade de 1,9 - 2,1 g/cm³. O tamanho aglomerado é 1 - 40 µm com tamanho médio de poros maior que 30 nm.

[0034] Exemplos não limitadores de adequadas sílicas precipitadas incluem Sipernat® 22, Sipernat® 33, Sipernat® 2200 (Degussa/Evonik) e Hi-Sil®ABS (PPG).

[0035] Em contraste, o termo "sílica esfumaçada" é uma sílica de grande área superficial, baixa densidade a granel, grãos finos, não cristalina. O tamanho da partícula primária da sílica esfumaçada é de 5-50 nm. As partículas de sílica

esfumaçada são não porosas e tipicamente têm uma área superficial de 50-600 m²/g e densidade de 2,2 g/cm³. A sílica esfumaçada é feita a partir de pirólise de chama do tetracloreto de silício ou de areia vaporizada em arco elétrico a 3000°C. O volume compactado de sílica precipitada é menor que o da sílica esfumaçada, já que a sílica esfumaçada consiste de agregados em formato de cadeia, considerando que a sílica precipitada consiste de agregados corpusculares tridimensionais.

[0036] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo contém de cerca de 30 % em peso a cerca de 40 % em peso copolímero de olefina em bloco, cerca de 45 % em peso a cerca de 55 % em peso de óleo, e cerca de 10 % em peso a cerca de 30 % em peso de sílica precipitada.

[0037] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem uma dureza Shore A de cerca de 5, ou cerca de 10, ou cerca de 15, ou cerca de 20 a cerca de 50, ou 35, ou 30, ou 25.

[0038] A composição OBC estendido em óleo pode ou não incluir outra carga. Em outras palavras, a p-sílica pode ou não ser a única carga presente na composição. Em uma realização, a p-sílica é a única carga na composição, uma composição sendo vazia ou esvaziada de outra carga. A ausência de uma carga adicional aumenta a maciez da composição OBC estendido em óleo. Exemplos não limitativos de carga adicional (presente ou ausente em uma composição) incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, gesso, caolin, vidro, mica, wollastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada como alumina triidratada, microesfera de vidro, microesfera

cerâmica, microesfera termoplástica, barita, farinha de madeira, fibras de vidro, fibras de carbono, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio e titanatos.

[0039] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo é isenta de halogênios.

[0040] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo é isenta de ftalatos.

[0041] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo inclui uma pré-mistura de sílica precipitada/óleo. Uma "pré-mistura de sílica precipitada/óleo" (ou "pré-mistura") é uma composição de qualquer dos óleos anteriores e de qualquer das sílicas precipitadas anteriores que seja preparada antes de ser misturada ao OBC. A pré-mistura pode ser preparada por qualquer método adequado que proporcione uma distribuição homogênea de óleo com sílica precipitada, por exemplo, agitando o óleo em pó de sílica precipitada, agitando o pó de sílica precipitada no óleo, misturar por queda o óleo e a sílica precipitada, ou preferencialmente nebulizando óleo sobre o pó de sílica e misturando em um moinho ou misturador. Os misturadores adequados incluem misturadores de pás, misturadores tipo arado, misturadores Henschel e outros. Alternativamente, pode ser preparada uma mistura não homogênea desde que a mistura seja subsequentemente bem misturada ao polímero. Outros métodos para a preparação de pré-misturas incluem métodos que envolvem pouca ou nenhuma agitação, como a colocação de óleo e sílica precipitada em um recipiente e dando tempo, e opcionalmente exposição térmica, de maneira que o óleo seja classificado na sílica

precipitada. Exemplos não limitadores das adequadas pré-misturas óleo/p-sílica incluem Polydex HS(Britol) 70 e Polydex HS(550) 70, disponíveis na Polychem Dispersions, Inc.

[0042] Em uma realização, a pré-mistura contém 60-80 % em peso de óleo e 40-20 % em peso de p-sílica, com base no peso total da pré-mistura. Em outra realização, a pré-mistura contém 70 % em peso de óleo e 30 % em peso de p-sílica.

[0043] Os solicitantes constataram com surpresa que a provisão de uma sílica precipitada reduz inesperadamente a sangria de óleo enquanto mantém a maciez nas composições OBC estendido em óleo. O termo "oil-bleed-out" ou "sangria de óleo" é o fenômeno pelo qual o óleo migra do interior de um componente polimérico para a superfície do componente polimérico. A sangria de óleo torna a superfície aderente e/ou deslizante. A sangria de óleo tipicamente resulta em uma "sensação" adversa (háptica) e/ou "ótica" adversa (aparência visual). O termo "exsudação de óleo" é o processo do óleo que se move de um local interior para uma superfície de um componente polimérico. A exsudação de óleo produz a sangria de óleo. Em outras palavras, a sangria de óleo é o resultado final da exsudação de óleo. A sangria de óleo é acelerada pelas temperaturas elevadas.

[0044] A sangria de óleo é avaliada por meio de um índice normalizado de sangria de óleo (NOBI). NOBI é uma medição ótica da quantidade de óleo absorvido em papel de cigarro de uma composição polimérica que contém óleo. O NOBI é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Índice normalizado de sangria de óleo} = 100 \cdot (\% \text{ amostra de escala cinza} - \% \text{ controle de escala cinza}) / (100 - \% \text{ controle de escala cinza})$$

[0045] O termo “% amostra de escala cinza” é a porcentagem de escala cinza medida na amostra envelhecida e “% de controle de escala cinza” é a medição de uma folha não tratada e não envelhecida de papel de cigarro. O termo “% de escala cinza” é igual à porcentagem de pixels negros em uma imagem binária digital (preta e branca) do papel de cigarro. A imagem pode ser obtida, por exemplo, por varredura digital ou pela fotografia digital de uma folha de papel de cigarro. O NOBI tem uma variação de 0-100. Quando o NOBI = 100, o papel é saturado e o teste não registra uma sangria de óleo além daquele nível. Quando o NOBI = 0, o papel não tem marcas de óleo e sua aparência é similar à do papel de cigarro não tratado. O erro experimental normal pode resultar em um maior valor do NOBI para uma amostra de controle (folha de papel de cigarro não tratado) que para uma amostra tratada com baixa absorção de óleo, criando assim valores negativos do NOBI.

[0046] A Figura 1 mostra quarto graus de escala cinza com conversão para o índice NOBI correspondente (usando a equação NOBI acima) como indicado na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

% Escala Cinza (Figura 1)	Índice NOBI
20,1%	0
34,6%	18,1
51,6%	46,0
100%	100

[0047] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 0, ou 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 24 horas a 23°C.

[0048] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 0, ou 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de

10 após 1 semana a 23°C.

[0049] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 3 semanas a 23°C.

[0050] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem uma dureza Shore A de 5, ou 10 a 50, ou 30, ou 25, ou 20.

[0051] Os solicitantes constataram com surpresa que a provisão de uma sílica precipitada reduz inesperadamente a sangria de óleo, enquanto mantém a maciez nas composições OBC estendido em óleo. Sem ligação a nenhuma teoria em particular, acredita-se que a superfície da treliça porosa da sílica precipitada absorve e retém o óleo. Assim, a provisão de uma sílica precipitada inibe ou evita o fenômeno da partição de óleo que ocorre entre (i) o óleo e (ii) os segmentos duros e os segmentos macios OBC como fica evidente nas composições contendo somente óleo e OBC. Ao invés disso, os cristalitos de sílica precipitada formam estruturas estáveis com o óleo na presente composição, evitando assim com vantagens a exsudação do óleo. Além disso, a flexibilidade e o pequeno tamanho cristalino da sílica precipitada contribuem para a clareza, a flexibilidade e a maciez da presente composição.

[0052] A revelação provê outra composição. Em uma realização, é provida uma composição polimérica estendido em óleo e inclui um copolímero de olefina em bloco, de 100 phr a 250 phr de óleo, e de 30 phr a 100 phr de sílica precipitada. A composição tem uma dureza Shore A de 5 a 30. A composição também tem um índice normalizado de sangria de óleo menor ou

igual a 30 após três semanas a 23°C.

[0053] O termo "phr" ou "partes por centena," como usado na presente, se baseia em uma composição tendo 100 phr de OBC. Em outras palavras, a composição contém 100 phr de OBC. O termo "phr" provê uma forma para identificar o relacionamento exclusivo entre o OBC, o óleo, e a sílica precipitada, independente de outros componentes opcionais que possam existir na composição.

[0054] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo inclui 150 phr de óleo.

[0055] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo inclui 214 phr de óleo.

[0056] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo contém de 60 phr a 100 phr sílica precipitada.

[0057] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 0, ou 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 24 horas a 23°C.

[0058] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 1 semana a 23°C.

[0059] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 1, ou 2, ou 5, a menos de 30, ou menos de 20, menos de 15, ou menos de 10 após 3 semanas a 23°C.

[0060] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem uma dureza Shore A de 5, ou 10 a 50, ou 40, ou 30, ou 25, ou 20.

[0061] A revelação provê outra composição. Em uma

realização, é provida uma composição de copolímero de olefina em bloco estendido em óleo e inclui um copolímero de olefina em bloco, um polímero com base olefina, um óleo, e sílica precipitada. O polímero com base olefina pode ser um polímero com base etileno ou um polímero com base em propileno. Em outra realização, o polímero com base olefina é um polímero com base em propileno como um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno.

[0062] Em uma realização, o polímero com base em propileno é um homopolímero de propileno.

[0063] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo contém 10 % em peso a 40 % em peso de OBC, 5 % em peso a 20 % em peso homopolímero de propileno, 20% em peso a 60 % em peso de óleo, e 5 % em peso a 25 % em peso de p-sílica. A porcentagem em peso se baseia no peso total da composição estendido em óleo.

[0064] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 0, ou 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 24 horas a 23°C.

[0065] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30, ou de 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 1 semana a 23°C.

[0066] Em uma realização, a composição OBC estendido em óleo tem um índice NOBI menor que 30 ou de 1, ou 2, ou 5 a menos de 30, ou menos de 20, ou menos de 15, ou menos de 10 após 3 semanas a 23°C.

[0067] Qualquer das composições de copolímero de olefina em bloco acima estendido em óleo acima podem opcionalmente

incluir um ou mais dos seguintes aditivos: agentes deslizantes, agentes antibloqueio, óleos plastificadores, antioxidantes, estabilizadores UV, colorantes ou pigmentos, cargas, lubrificantes, agentes antinévoa, auxiliadores de fluxo, agentes de acoplamento, agentes de reticulação, agentes nucleadores, surfactantes, solventes, retardantes de chama, agentes antiestáticos, e quaisquer de suas combinações. A quantidade total de aditivo(s) pode variar de cerca de mais de 0, ou cerca de 0,001%, ou cerca de 0,01%, ou cerca de 0,1%, ou cerca de 1%, ou cerca de 10% a cerca de 80%, ou cerca de 70%, ou cerca de 60%, ou cerca de 50%, ou cerca de 40% do peso total da mistura do polímero.

[0068] Qualquer das composições de copolímero de olefina em bloco estendido em óleo acima pode compreender duas ou mais realizações reveladas na presente.

[0069] Qualquer das composições de copolímero de olefina em bloco estendido em óleo pode ser uma componente de um ou mais dos seguintes artigos: artigos moldados, artigos extrudados, controles sobremoldados, chupetas de crianças, gaxetas. As composições OBC estendido em óleo reveladas na presente podem ser usadas para a fabricação de artigos duráveis para os mercados automotivo, de construção, médico, de bebidas e alimentos, elétrico, aparelhos, máquinas comerciais e de consumidor. Em algumas realizações, a composição OBC estendido em óleo é usada para a fabricação de peças duráveis flexíveis ou artigos selecionados de brinquedos, controles, cabos de toque macio, fitas de atrito para parachoques, pisos, tapetes para automóveis, rodas, rodízios, mobília e pedais para aparelhos, identificadores, vedações, gaxetas como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas

automotivas, para-choques, componentes para grelhas, painéis oscilantes, mangueiras, revestimentos, artigos para escritórios, vedações, revestimentos, diafragmas, tubos, tampas, tampões, pontas de mergulho, sistemas de entregas, aparelhos de cozinha, sapatos, revestimentos para calçados e solas de calçados. Em outras realizações, a composição OBC estendido em óleo pode ser usada para fabricar peças ou artigos duráveis que exijam alta resistência à tração e baixa compressão. Em outras realizações, a composição OBC estendido em óleo pode ser usada para fabricar peças ou artigos duráveis que exijam uma alta temperatura de serviço e baixo módulo.

Definições

[0070] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos se referem na presente à Tabela Periódica dos Elementos, publicada e com copyright da CRC Press, Inc., 2003. Também, todas as referências a um Grupo ou Grupos serão feitas ao Grupo ou Grupos refletidos nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para a numeração de grupos. A menos que indicado ao contrário, estela implícito no contexto, ou como costumeiro na técnica, todas as partes e percentuais se baseiam no peso. Para os propósitos da prática de patentes nos Estados Unidos, o teor de qualquer patente, pedidos de ou de publicação referenciada na presente são aqui incorporados por referência na totalidade (ou sua versão equivalente norte-americana segue assim incorporada por referência), especialmente em relação à revelação de técnicas sintéticas, definições (até o limite de não consistência com qualquer das definições providas na presente) e conhecimento geral na técnica.

[0071] Todas as faixas mencionadas na presente, incluem todos os valores a partir do valor inferior até o valor superior, em incrementos de uma unidade, desde que exista uma separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor inferior e superior. Como exemplo, se for declarado que a quantidade de um componente, ou o valor de uma propriedade física ou de composição ou, como, por exemplo, quantidade de componente de mistura, temperatura de amaciamento, índice de fusão, etc., estiver entre 1 e 100, pretende-se que todos os valores individuais, como, 1, 2, 3, etc., e todas as subfaixas, como, 1 a 20, 55 a 70, 197 a 100, etc., sejam expressamente enumeradas nesta especificação. Para os valores que forem inferiores a um, uma unidade é considerada como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, como adequado. Esses são somente exemplos daquilo que é expressamente pretendido, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o menor valor e o maior valor enumerados, devem ser consideradas como expressamente indicadas neste pedido. Em outras palavras, todas as faixas numéricas mencionadas na presente incluem todos os valores ou subfaixas dentro da faixa mencionada.

[0072] O termos "mistura" ou "mistura de polímeros," como usados na presente, é uma mistura de dois ou mais componentes (ou dois ou mais polímeros). Essa mistura pode ou não ser miscível (não em fase separada em nível molecular). Essa mistura pode ou não ter fase separada. Essa mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínios, como determinada pela espectroscopia eletrônica de transmissão, difusão luminosa, difusão de raios-X e outros métodos conhecidos na técnica.

[0073] O termo "composição," como usado na presente, inclui uma mistura de materiais que compreende a composição, assim como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

[0074] O termo "compreendendo," e seus derivados, não pretendem excluir a presença de qualquer outro componente, etapa ou procedimento, estando ou não o mesmo revelado na presente. Para evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas na presente pelo uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer outro aditivo, adjuvante, ou composto, seja polimérico ou não, a menos que indicado ao contrário. Em contraste, o termo, "consistindo essencialmente de" exclui do escopo de qualquer menção sucessiva qualquer outro componente, etapa ou procedimento, exceto aqueles que não forem essenciais para a operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente indicados ou listados. O termo "ou", a menos que declarado de outra forma, se refere aos membros listados individualmente, assim como em qualquer combinação.

[0075] O termo, "polímero com base etileno," como usado na presente, se refere a um polímero que compreende uma maioria porcentual em peso de monômero etileno polimerizado (com base no peso total dos monômeros polimerizáveis), e opcionalmente pode compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

[0076] Índice normalizado de sangria de óleo (NOBI) é uma medição óptica da quantidade de óleo absorvido no papel de cigarros a partir de uma composição polimérica contendo óleo. NOBI é uma medição fenomenológica que se refere não só à taxa de migração de óleo para a superfície, como também à taxa de absorção de óleo pelo papel e a translucência aí induzida.

NOBI não é diretamente proporcional à massa de óleo na superfície.

[0077] O termo "polímero com base olefina" é um polímero que contém, em forma polimerizada, uma principal porcentagem em peso de uma olefina, por exemplo, etileno ou propileno, com base no peso total do polímero. Exemplos não limitadores de polímeros com base olefinas incluem polímeros com base etileno e polímeros com base em propileno.

[0078] O termo "polímero" é um composto macromolecular preparado pela polimerização de monômeros do mesmo tipo ou de diferentes tipos. "Polímero" inclui homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, e assim por diante. O termo "interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros ou comonômeros. Inclui, entre outros, copolímeros (que normalmente se referem a polímeros preparados a partir de dois diferentes tipos de monômeros ou comonômeros, terpolímeros (que normalmente se referem a polímeros preparados a partir de três diferentes tipos de monômeros ou comonômeros), tetrapolímeros (que normalmente se referem a polímeros preparados a partir de quatro diferentes tipos de monômeros ou comonômeros), e outros.

[0079] O termo, "polímero com base em propileno," como usado na presente, se refere a um polímero que compreende uma maioria porcentual em peso monômero propileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e opcionalmente pode compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

Métodos de testes

[0080] ^{13}C NMR é realizado no polímero OBC para determinar

a porcentagem em peso do segmentos duro/macio.

A. Preparação da Amostra ^{13}C NMR

[0081] A amostra é preparada pela adição de aproximadamente 2,7g de solvente estoque à 0,21g da amostra em um tubo NMR de 10mm, e então purgando em uma caixa N_2 por 2 horas. O solvente estoque é feito dissolvendo 4 g de paradiclorobenzeno (PDCB) em 39,2 g de ortodiclorobenzeno (ODCB) com acetilacetonato de cromo 0,025M (agente de relaxamento). A amostra é dissolvida e homogeneizada aquecendo o tubo e seu conteúdo a 140–150°C.

B. Parâmetros para a Aquisição de Dados

[0082] Os dados são coletados usando um espectrômetro Bruker 400 MHz equipado com um CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Os dados são obtidos usando 320 transientes por arquivo de dados, um retardo de repetição de pulsos de 7,3 segundos (6 segundos de retardo + 1,3 segundos de tempo de aquisição), ângulos de dobra de 90 graus, e desacoplagem compartimentada inversa com a temperatura da amostra de 120°C. Todas as medições são feitas em amostras não girantes em modo travado. As amostras homogeneizadas imediatamente antes da inserção no (125°C) NMR Sample changer aquecido, sendo equilibradas termicamente na sonda por 15 minutos antes da aquisição de dados.

[0083] É feita a calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos corpos de prova moldados por compressão usando um TA Instruments Q100 ou Q1000 DSC e um recipiente vedado Perkin Elmer. As amostras são equilibradas a -90°C por 5 min., depois aquecidas a 10°C/min. a 180°C (capturando a "1ª Curva de Aquecimento DSC"), mantidas por 5 min., depois resfriadas a 10°C/min. a -90°C (capturando a "curva de

cristalização"), mantidas por 5 minutos, depois aquecidas a 10°C/min. a 180°C (capturando a "2ª Curva de Aquecimento DSC"). Os dados são analisados usando o software TA Universal Analysis após o término da operação.

[0084] O Índice de Fusão (MI) é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C./2,16 kg.

[0085] O Índice normalizado de sangria de óleo (NOBI) é uma medição ótica para comparar as características da sangria de óleo. As medidas óticas são obtidas de acordo com o seguinte procedimento.

1. São cortados corpos de prova para teste sob a forma de aproximadamente 7,6 x 15,2 x 0,32 cm (3 x 6-1/8 x 0,125 polegadas) em corpos de prova das placas moldadas por compressão. Os corpos de prova são cortados das áreas com mínimas bolhas/rugas.

2. Dentro de 2 horas de moldagem por compressão, os corpos de prova são colocados em cima de 3 peças de papel de cigarro ZigZag colocadas lado a lado, com a direção do comprimento do papel alinhada perpendicular à direção do comprimento dos corpos de prova. É colocada uma folha de filme no outro lado do papel, de maneira a ser feito um sanduíche de filme-papel-placa Mylar.

3. O sanduíche é colocado em fornos a 40 ou 60°C ou em temperatura ambiente no laboratório, com a camada de filme Mylar para baixo. As amostras são então envelhecidas por 24 horas, 1 semana, e 2 semanas ou 3 semanas. Não existe massa na parte superior das placas de amostra, isto é, a força no papel é devida à massa da placa e à gravidade. As amostras são suportadas por uma contraparte laboratorial, pela base da câmara do forno ou pela malha de fios metálicos no forno

Thermo. Não existe superfície suporte adicional nas malhas de fios, de maneira que a força é concentrada nos fios da malha, apesar de a folha Mylar distribuí-la de certa forma. Os fios têm aproximadamente 0,32 cm (1/8 polegada) de diâmetro e sendo espaçados em 1,91 cm (3/4 polegada) (centro a centro).

4. Após o envelhecimento, um dos três papéis é retirado do corpo de prova e o corpo de prova retorna ao forno até que o terceiro papel seja removido no final do período de envelhecimento. A remoção do papel é difícil no caso de amostras com considerável sangria de óleo, já que o papel pode rasgar; se necessário, o papel rasgado é aderido o melhor possível. O papel removido de um dados corpo de provas é aderido (usando fita com lado duplo) a uma folha padrão de aproximadamente 22,9 x 30,5 cm (9 x 12 polegadas) feita de composto negro não brilhante.

5. Os papéis são escaneados e analisados como descrito abaixo. Primeiro é escaneado uma amostra de controle (uma nova folha de papel de cigarros que não esteja fixada à placa). Depois, a amostra de papel de um sanduíche da placa é removida do sanduíche, montada na placa negra como acima descrito e escaneada. Isto é repetido para as demais amostras. Todas as amostras são escaneadas o mais rapidamente possível, uma após a outra, para minimizar o potencial de desvio do scanner. Notar que a mesma placa negra é usada para todas as amostras, de maneira que a montagem e a análise sejam feitas sequencialmente.

6. O escaneamento é feito usando uma copiadora/fax/scanner Xerox WorkCentre M118i. A imagem é escaneado em modo "Text" a 200 dpi, e salva como arquivo TIFF.

7.

Método A. O arquivo TIFF é aberto em Microsoft Paint, cortado nos dois lados, e depois salvo. A imagem é aberta em Adobe Photoshop CS2 (v.9) e cortada nos outros dois lados. A imagem "modo texto" é uma imagem bitonal. A porcentagem de pixels negros na imagem foi o resultado desejado. Esta é convenientemente obtida neste software convertendo-a primeiro em uma imagem em escala de cinza de 8-bits, de maneira que possa ser criado uma histograma de escala de cinza, com somente dois níveis de escala de cinza, 0 (preto) a 255 (branco). O percentual do nível de escala de cinza 0 no histograma é o mesmo que o percentual de pixels negros. (Este valor foi denominado "% de escala cinza", mas é realmente um percentual e para o método descrito é igual à "%de pixels negros" na imagem bitonal. O método funciona porque o Photoshop CS2 comprime grandes imagens combinando 4 pixels em 1 pixel de escala cinza quando uso o Cache Level 2, criando assim 5 cores de escala cinza que variam de toda branca para toda negra; o percentual de escala cinza no histograma é assim equivalente à porcentagem de pixels negros na imagem bitonal).

Método B. Como uma alternativa e um método mais direto que o Método A, é aberta uma imagem bitonal com o software ImageJ (v. 1.41) (National Institutes of Health) e selecionada a região do papel de cigarros usando a ferramenta selecionada. Usando o menu Analyze\Set Measurement, é selecionada "Area Fraction" como resultado desejado. Depois, usando o menu Analyze\Measure, o % de área é comunicado para a área da imagem selecionada. Este % de área é o % de pixels negros na área selecionada.

8. Este "% de escala cinza" (igual a % de pixels negros) é

registrado com as imagens em uma planilha Excel tanto para a folha de controle como para as folhas de papel em contato com um corpo de prova de polímero.

[0086] As placas moldadas são envelhecidas por 24h, 1 semana e 2 semanas ou 3 semanas (a 23°C e 60°C) enquanto estiverem sobre as folhas de papel de cigarros ZigZag. Após o envelhecimento, o papel de cigarros é removido e escaneado opticamente com relação a um fundo negro para medir a extensão da sangria de óleo. Um índice normalizado de sangria de óleo (NOBI) é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Índice normalizado de sangria de óleo} = 100 \cdot (\% \text{ amostra de escala cinza} - \% \text{ controle de escala cinza}) / (100 - \% \text{ controle de escala cinza})$$

[0087] O termo "% amostra de escala cinza" é o percentual de escala cinza (% pixels negros) medido na amostra envelhecida e "% controle de escala cinza" é uma medição em uma folha não tratada, não envelhecida de papel de cigarros. O NOBI tem uma faixa de 0 a 100. Quando NOBI = 100, o papel está saturado e o teste não registra sangria de óleo além daquele nível. A Figura 1 mostra quatro exemplos de escala cinza: 20,1%, 34,6%, 51,6%, e 100% de escala cinza. Se o primeiro exemplo (20,1%) for usado como controle de normalização, então os valores NOBI correspondentes para essas quatro imagens são 0%, 18,1%, 46,0% e 100%.

[0088] A dureza Shore A é medida em placas moldadas de acordo com a ASTM D 2240. Este método de teste permite medidas de dureza com base na endentação inicial ou na endentação após um período especificado de tempo, ou ambos. Nos exemplos, é usado um tempo especificado de 10 segundos.

[0089] Como exemplo e sem limitações, serão agora providos

exemplos da presente revelação.

Exemplos

Exemplo 1 - p-sílica comparada a outras sílicas

[0090] As propriedades dos materiais usados no Exemplo 1 são fornecidas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Princípio	Componente	Especificações	Fonte
D9007	OBC-copolímero de etileno/octeno em bloco	0,5 MI, densidade 0,865 g/cm ³ , 11 % em peso/89 % em peso divisão segmento duro/macio e 18 mol% (46,75 % em peso) de octeno em segmento macio, e 15,6 mol% (42,5 % em peso) total de octeno.	The Dow Chemical Company
Hydrobrite 550	Óleo	Óleo mineral com teor nominal 30% naftênico e 70% parafínico, e média de 541 MW	Sonneborn
Sip 22	Sílica precipitada	Área superficial BET de 190,0 m ² /g; densidade 2,0 g/cm ³ ; tamanho médio da partícula primária 18,0 nm; tamanho médio da partícula 7 µm, densidade aparente compactada 120,0 g/l; absorção DBP 270,0 g/100 g; gravidade específica 2,0	Degussa/Evonik
Esfumaçado	Sílica esfumaçada	Pó, 0,007 µm, CAS 112945-52-5, MW 60,08; área superficial 350,0-410,0 m ² /g; pH 3,7-4,3 (4% borra aq.); inferior a 0,02% resíduo mesh (325 resíduo mesh)	Aldrich Chemical Company
Quartzo	Sílica quartzo	Dióxido de silício -325 mesh, CAS 60676-86-0, MW 60,08	Aldrich Chemical Company

As amostras são preparadas como segue:

[0091] Exceto por exemplos em que uma pré-mistura de óleo/sílica seja usada, o óleo embebido no polímero OBC a 50-60°C por uma noite, no mínimo.

[0092] A composição é feita usando um reômetro de torque HAAKE em uma vasilha de mistura Rheomix 3000E a 190°C e lâminas de rolagem com velocidade mínima nominal de 60 rpm por um período de 5-6 minutos após todos os componentes da formulação terem sido adicionados à vasilha de mistura.

[0093] A moldagem por compressão é feita a 190°C usando um cinzel de aproximadamente 0,318 cm (125 mil) de espessura, usando o seguinte programa:

- 2 minutos a 20,7 MPa (3000 psi)
- 2 minutos a 34,5 MPa (5000 psi)
- 5 minutos a 275,8 MPa (40.000 psi)
- Resfriar por 5 minutos a 275,8 MPa (40.000 psi)

[0094] As amostras têm testadas a dureza e a sangria de óleo como anteriormente descrito.

[0095] As placas moldadas são envelhecidas (24h, 1 semana e 3 semanas a 23°C e 60°C) enquanto repousam em folhas de papel de cigarros ZigZag. Após o envelhecimento, o papel de cigarros é removido e escaneado oticamente contra um fundo negro para medir a extensão da sangria de óleo. É calculado o índice normalizado de sangria de óleo NOBI).

[0096] É medida a dureza de cada amostra. Os resultados são mostrados nas Tabelas 3A-3D abaixo.

Tabela 3A

3A phr	1	2	3	4
Princípio	Contr.	Sip 22	Esfu- maçado	Quartzo
D9007	100	100	100	100
Hydrobrite 550	150	150	150	150
Sipernat 22 (Degussa/Evonik)		64		
Sílica esfumaçada (Aldrich)			64	
Sílica quartzo (Aldrich)				64
TOTAL	250	314	314	314

Tabela 3B

3B Wt (% com base na composição Wt total)	1	2	3	4
Princípio	Contr.	Sip 22	Esfu- maçado	Quar-tzo
D9007	40%	32%	32%	32%
Hydrobrite 550	60%	48%	48%	48%
Sipernat 22 (Degussa/Evonik)	0%	20%	0%	0%
Sílica esfumaçada (Aldrich)	0%	0%	20%	0%
Sílica quartzo (Aldrich)	0%	0%	0%	20%
TOTAL	100%	100%	100%	100%

Tabela 3C

3C Wt (g)	1	2	3	4
Princípio	Contr.	Sip 22	Esfu- maçado	Quartzo
D9007	76,0	60,5	63,7	60,5
Hydrobrite 550	114,0	90,8	95,5	90,8
Sipernat 22 (Degussa/Evonik)	0,0	38,7	0,0	0,0
Sílica esfumaçada (Aldrich)	0,0	0,0	40,8	0,0
Sílica quartzo (Aldrich)	0,0	0,0	0,0	38,7
TOTAL	190,0	190,0	200,0	190,0

Tabela 3D

3D Resultados do Índice Normalizado de Sangria de Óleo (NOBI)	1	2	3	4
24h @ 23°C	41	4	5	51
24h @ 60°C	88	12	13	95
1 semana @ 23°C	71	17	-1	68
1 semana @ 60°C	99	28	12	98
3 semanas @ 23°C	93	29	9	95
3 semanas @ 60°C	100	59	9	100
Dureza Shore A (10 seg.), média de 5 leituras	5	29	30	9

Exemplo 1 Resultados

[0097] Os solicitantes constataram com surpresa que a sílica precipitada provê a mesma ou melhor resistência à sangria de óleo (isto é, baixo índice NOBI, particularmente a 23°C) com mínimo aumento na dureza Shore A quando comparada às composições OBC estendido em óleo com sílica esfumaçada e/ou sílica quartzo.

[0098] É conhecida a dificuldade para manusear a sílica esfumaçada devido às dimensões finas, e à facilidade de pairarem no ar. A sílica esfumaçada também coloca um risco à saúde, por ser rapidamente inalada. A sílica precipitada é vantajosa em relação à sílica esfumaçada por evitar essas dificuldades de manuseio e o risco à saúde associado com sílica esfumaçada, já que a sílica precipitada provê as mesmas ou melhores propriedades de resistência à sangria quando aplicada a uma composição OBC estendido em óleo. A provisão da sílica precipitada ainda produz uma maciez aceitável em uma composição OBC estendido em óleo.

[0099] Comparada á sílica quartzo, a sílica precipitada provê melhor resistência à sangria de óleo como mostrada nas tabelas 3A-3D.

Exemplo 2 - efeito da concentração da p-sílica

[0100] As propriedades dos materiais usados no Exemplo 2 são providas abaixo.

[0101] D9007 - mesmo que o Exemplo 1.

[0102] C11R07 (The Dow Chemical Company) - copolímero de etileno/octeno em bloco - 0,48 MI, 0,877 g/cm³ de densidade OBC, 148 ppm Zn, 15/85 divisão do segmento duro/macio, 12,6 mol % octeno no segmento macio, e 10,56 mol % octeno total.

[0103] Hydrobrite 550 (Sonneborn) - mesmo que o Exemplo 1.

[0104] Kaydol (Sonneborn) - óleo mineral branco com 57% carbono parafínico nominal e 43% de carbono naftalênico, e 430 MW.

[0105] Clarion 200 (Citgo) - óleo mineral branco. Viscosidade nominal (SUS @ 100°F) é 193.

[0106] Clarion 500 (Citgo) - óleo mineral branco. Viscosidade nominal (SUS @ 100°F) é 562.

[0107] Britol 50T (Sonneborn) - óleo mineral branco.

[0108] Polydex HS(Britol)70 (Polychem Dispersions, Inc.)- 70% óleo Britol 50T em um veículo de uma sílica precipitada (HiSil ABS).

Preparação da Amostra

[0109] Os compostos são preparados em um misturador Haake Rheomix 3000E a 190°C com lâminas em estilo rolete seguindo o procedimento geral provido no Exemplo 1. Pré-embeber os pellets de OBC com deslizamento por óleo e tempo de mistura minimizados.

[0110] As placas moldadas são envelhecidas (24h, 1 semana e 3 semanas a 23°C e 60°C) enquanto repousam em folhas de papel de cigarros ZigZag. Após o envelhecimento, o papel de cigarros é removido e escaneado oticamente contra um fundo negro para medir a extensão da sangria de óleo. É calculado o

índice normalizado de sangria de óleo (NOBI).

[0111] É medida a dureza de cada amostra. Os resultados são mostrados nas Tabelas 4A-4D abaixo.

Tabela 4A

4A phr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Princípios	Efeito do Tipo de Óleo				Otimização do Nível de Sílica				Aumento do Nível de Óleo			
D9007	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	100
C11R07					100							
Hydrobrite 550	150				150		50,6	100,3	233		77,6	155,3
Clarion 200		150										
Clarion 500			150									
Kaydol				150								
HS(Britol) 70 [70% óleo/30% p-sílica]						214	142	71		333	222	111
TOTAL	250	250	250	250	250	314	292,6	271,3	333	433	399,6	366,3

Tabela 4B

4B Wt (% com base na composição Wt total)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Princípios	Efeito do Tipo de Óleo				Otimização do Nível de Sílica				Aumento do Nível de Óleo			
D9007	40	40	40	40		32	34	37	30	23	25	27
C11R07					40							
Hydrobrite 550	60				60		17	37	70		19	42
Clarion 200		60										
Clarion 500			60									
Kaydol				60								
HS(Britol) 70 [70%óleo/30%p- sílica]						68	49	26		77	56	30
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 4C

4C Wt (g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Princípios	Efeito do Tipo de Óleo				Otimização do Nível de Sílica				Aumento do Nível de Óleo			
D9007	76,00	76,00	76,00	76,00		60,51	64,94	70,03	57,06	46,19	50,05	54,60
C11R07					76,00							
Hydrobrite 550	114,00				114,00		32,86	70,24	132,94		38,84	84,79
Clarion 200		114,00										
Clarion 500			114,00									
Kaydol				114,00								
HS (Britol) 70 [70% óleo/30% p- sílica]						129,49	92,21	49,72		153,81	111,11	60,61
TOTAL	190,00	190,00	190,00	190,00	190,00	190,00	190,00	190,00	190,00	200,00	200,00	200,00

Tabela 4D

4D Resultados do Índice Normalizado de Sangria de Óleo (NOBI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
24h @ 23°C	42	48	41	39	13	3	9	33	78	25	53	74
24h @ 60°C	83	95	87	88	11	13	31	82	99	41	84	99
1 semana @ 23°C	70	81	66	64	19	0	23	65	97	29	85	96
1 semana @ 60°C	96	100	100	99	38	15	80	90	100	52	98	100
3 semanas @ 23°C	93	94	94	94	71	18	25	79	100	50	99	100
3 semanas @ 60°C	100	100	100	100	75	69	98	94	100	70	100	100
Dureza Shore A (10 seg.), média de 5 leituras	44,8	33,2	55,1	33,3	223,7	226,9	116,2	88,7	*	330,0	99,5	33,1

* - muito macio para medir

Exemplo 2 Resultados

[0112] O OBC C11R07 com menor concentração de octeno no segmento macio quando comparado ao D9007 (cerca de 13 mol% C11R07 vs 18 mol% D9007) tem sangria de óleo mais baixa que o D9007. Em contraste ao D9007, as taxas de sangria de óleo para o C11R07 são similares a 23°C e 60°C, indicando possivelmente um efeito dos cristalitos do segmento macio de baixa fusão que surgem da menor concentração de octeno. Apesar do menor teor de octeno no segmento macio melhorar a sangria de óleo, também aumenta a dureza. A adição da p-sílica ao D9007 permite dureza similar ao C11R07, mas com melhor resistência à sangria de óleo. Alternativamente, aumentando a razão óleo para p-sílica no D9007, a resistência à sangria de óleo a 23°C é mantida enquanto a dureza é reduzida quando comparada a um composto baseado em C11R07.

[0113] A concentração de óleo em excesso com a capacidade de transporte da sílica pode provocar a sangria. Em D9007 com 150 phr de óleo, o índice normalizado de sangria de óleo a 23°C por 3 semanas (NOBI) é 18 para 64 phr de p-sílica comparado com 79 para 43 phr de óleo p-sílica, onde 64 phr é a concentração de p-sílica em que 150 phr de óleo pode ser totalmente absorvido. D9007 e 150 phr de óleo sem p-sílica tem um NOBI de 93 nas mesmas condições.

Exemplo 3 - p-Sílica e poliolefina

[0114] As propriedades dos materiais usados no Exemplo 3 são fornecidas abaixo.

[0115] D9007 - mesmo que o Exemplo 1.

[0116] C11R07 - mesmo que o Exemplo 2.

[0117] C11R02 copolímero etileno/octeno (The Dow Chemical Company) -0,46 MI, 0,8535 g/cm³ de densidade OBC, 131 ppm Zn,

20,8 mol% octeno total, 70.030 M_n , 174.680 M_w , $M_w/M_n=2,49$.

[0118] Homopolímero de propileno isotático (iPP), PP 5E16S (The Dow Chemical Company), 35 MFR (2,16 kg/230°C), 0,880-0,913 g/cm³ de densidade.

[0119] Kraton G1651 (Kraton Corp.) - nominalmente densidade 0,91 g/cm³, 33% estireno, 67% copolímero em bloco linear etileno-buteno.

[0120] Hydrobrite 550 (Sonneborn) - mesmo que o Exemplo 1.

[0121] Polydex HS(550)70 (Polychem Dispersions, Inc.)-70% Hydrobrite 550 óleo em um veículo de sílica precipitada (HiSil ABS).

[0122] Atomita (Imerys) - Carbonato de cálcio, finamente moído até 3 micron de tamanho médio de partícula.

[0123] HiSil ABS (PPG) - Grau de veiculação da sílica precipitada. Pó desidratado por atomização sem tratamento superficial (para maximizar a capacidade de veiculação) e suavemente reforçador.

Preparação da Amostra

[0124] Os compostos são preparados em um misturador Haake Rheomix 3000E 190°C com lâminas em estilo rolete seguindo o procedimento geral provido no Exemplo 1. Pré-embecimento dos pellets OBC com óleo minimizou o deslizamento e o tempo de mistura. Os sistemas contendo óleo suportado em sílica foram determinados como compondo prontamente o misturador de lote sem deslizamento.

[0125] As placas moldadas são envelhecidas (24h, 1 semana e 3 semanas a 23°C e 60°C) enquanto repousam em folhas de papel de cigarro ZigZag. Após o envelhecimento, o papel de cigarros é removido e escaneado oticamente contra um fundo negro para medir a extensão da sangria de óleo. É calculado o

índice normalizado de sangria de óleo (NOBI).

[0126] É medida a dureza de cada amostra. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5A-5D abaixo.

Tabela 5A

5A phr	5	6	7	8	9	10	11	15	12	13	14	16	17	18	20	24
Princípio	60% óleo D9007				70% óleo D9007				70% óleo C11R07				géis extra sílica e teor ultra alto de óleo			C8=D9007
D9007	100	100	100	100	100	100	100	100					100	100	100	
C11R02																47.8
C11R07									100	100	100	100				52.2
iPP		50	50	50		50	50	50		50	50	50				50
Kraton G1651																
Hydrobrite 550				150			233	83			233	83				233
Vaselina																
CaCO ₃			36	100			100	100			100	100				100
HiSil ABS													50	85		
HS (Britol) 70 [70% óleo/30% p-sílica]	214	214	214		333	333		214	333	333		214	333	571	571	
TOTAL	314	364	400	400	433	483	483	547	433	483	483	547	483	756	671	483

Tabela 5B

5B Wt (% com base na composição Wt total)	5	6	7	8	9	10	11	15	12	13	14	16	17	18	20	24
Princípio	60% óleo D9007				70% óleo D9007				70% óleo C11R07				géis extra sílica e teor ultra alto de óleo			C8=D 9007
D9007	32	27	25	25	23	21	21	18					21	13	15	
C11R02																10
C11R07									23	21	21	18				11
iPP		14	13	13		10	10	9		10	10	9				10
Kraton G1651																
Hydrobrite 550				38			48	15			48	15				48
Vaselina																
CaCO ₃			9	25			21	18			21	18				21
HiSil ABS													10	11		
HS (Britol) 70 [70% óleo/ 30% p- sílica]	68	59	54		77	69		39	77	69		39	69	76	85	
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 5C

5C Wt (g)	5	6	7	8	9	10	11	15	12	13	14	16	17	18	20	24
Princípio	60% óleo D9007				70% óleo D9007				70% óleo C11R07				géis com extra sílica e teor ultra alto de			C8=D 9007
D9007	60,5	52,2	47,5	47,5	43,9	39,3	39,3	34,7					39,3	25,1	28,3	
C11R02																18,8
C11R07									43,9	39,3	39,3	34,7				20,5
iPP		26,1	23,8	23,8		19,7	19,7	17,4		19,7	19,7	17,4				19,7
Kraton G1651																
Hydrobrite 550				71,3			91,7	28,8			91,7	28,8				91,7
Vaselina																
CaCO ₃			17,1	47,5			39,3	34,7			39,3	34,7				39,3
HiSil ABS													19,7	21,4		
HS (Britol) 70 [70% óleo/30% p-sílica]	129,5	111,7	101,7		146,1	131,0		74,3	146,1	131,0		74,3	131,0	143,5	161,7	
TOTAL	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0

Tabela 5D

5D Resultados do Índice Normalizado de Sangria de Óleo (NOBI)	5	6	7	8	9	10	11	15	12	13	14	16	17	18	20	24
24h @ 23°C	2	1	3	10	3	-2	46	2	12	0	22	2	4	9	4	37
24h @ 60°C	12	1	8	11	8	1	94	15	7	6	27	10	2	17	26	77
1 semana @ 23°C	13	12	8	14	9	-1	61	12	9	5	39	17	6	-2	17	80
1 semana @ 60°C	26	12	9	37	13	17	100	34	7	14	46	18	3	13	61	95
3 semanas @ 23°C	11	-1	9	16	11	7	73	24	31	11	100	50	6	6	50	93
3 semanas @ 60°C	35	13	12	55	64	33	100	81	42	42	79	69	15	30	85	97
Dureza Shore A (10 s), média de 5 leituras	25,5	49,7	50,0	20,7	21,7	34,1	7,9	29,4	43,9	57,0	31,4	53,6	43,5*	*		6,3

*A placa moldada por compressão foi extremamente fraturada

Exemplo 3 Resultados

[0127] As combinações de p-sílica e polipropileno (PP), e excesso de p são avaliadas por seus efeitos na sangria de óleo de compostos macios do copolímero de olefina em bloco (OBC). As avaliações são realizadas em uma escala de moldagem misturador/compressão de lote laboratorial. As combinações de p-sílica e PP proporcionam melhor resistência do óleo que a p-sílica ou PP individualmente, com um aumento de 20 unidades no índice normalizado de sangria de óleo (NOBI) para a combinação de 50 phr PP e 64 phr de p-sílica que para 64 phr de p-sílica individualmente em D9007 com 150 phr de óleo Hydrobrite 550. A efetividade da p-sílica e PP combinados permite que sejam usados 233 phr de óleo em D9007 com NOBI <10 após 3 semanas a 23°C e <35 a 60°C.

[0128] Os compostos baseados em C11R07 (contendo cerca de 13 mol% octeno no segmento macio e uma divisão de segmento 85/15 macio/duro) têm maior resistência à sangria de óleo que os baseados em D9007 (18 mol% octeno no segmento macio com divisão de segmento 89/11 macio/duro) a 60°C, como também maior dureza. Quando misturados ao copolímero randômico C11R02 (similar à composição do segmento macio dos OBCs tendo 18-20 mol% octeno) para equivalente cristalinidade como D9007, a dureza é equivalente e a sangria de óleo é aproximadamente igual (ou um pouco pior a 23°C). Em geral, o C11R07 tem sangria de óleo em temperatura ambiente quase tão severa quanto a sangria de óleo a 60°C em muitos casos, diferente do D9007. Quando a p-sílica e o PP são usados como agentes antissangria em uma formulação de óleo 233 phr, os compostos D9007 têm menor dureza e sangria de óleo equivalente aos compostos C11R07.

[0129] Foi determinado que o excesso de p-sílica (além da quantidade necessária para veicular o óleo) leva a uma maior redução na sangria de óleo, mas também produz má moldabilidade, resultando em placas moldadas por compressão fraturadas. Assim, a mistura de PP e p-sílica oferece um benefício a mais em relação à que pode ser obtida pela p-sílica individualmente.

Exemplo 4 - diferentes tipos de p-sílica

[0130] As propriedades dos materiais usados no Exemplo 4 são fornecidas abaixo.

[0131] D9007 - mesmo que o Exemplo 1.

[0132] Hydrobrite 550 (Sonneborn) - mesmo que o Exemplo 1.

[0133] Polydex HS(550)70 (Polychem Dispersions, Inc.)-70% de óleo Hydrobrite 550 em um veículo de sílica precipitada (Hi-Sil ABS).

[0134] Hi-Sil ABS (PPG) - Sílica precipitada grau veicular. Pó desidratador por atomização sem tratamento superficial (para maximizar a capacidade de transporte) e suavemente reforçador. Dimensão mediana do aglomerado 35 microns, 142 m²/g de área superficial (BET5), 305 ml/100 g de absorção de óleo, densidade a granel 0,0003 MPa (8 lb/ft²), 4% de perda na mistura a 105°C na forma embarcada.

[0135] Sipernat 22 (Degussa Evonik) - Sílica precipitada grau veicular. Dimensão mediana da partícula de aproximadamente 100 microns, 110 microns d50, 190 m²/g de área superficial específica (N₂), 260 g/100 g absorção DBP, aproximadamente 65-67% de capacidade de transporte, 6% perda na secagem (2 h @ 105°C).

[0136] Sipernat 33 (Degussa Evonik) - Sílica precipitada, 125 microns d50, 190 m²/g área superficial específica (N₂),

300 g/100 g absorção DBP, aproximadamente 72% de capacidade de transporte, 6% perda na secagem (2 h @ 105°C).

[0137] Sipernat 2200 (Degussa Evonik) - Sílica precipitada. 320 microm d50, 185 m²/g área superficial específica (N₂), 250 g/100 g absorção DBP, aproximadamente 65-67% de capacidade de transporte, 5% perda na secagem (2 h @ 105°C).

[0138] Perkasil SM660 (Grace Davison) - sílica precipitada, dimensão média da partícula 16 microm, 190 m²/g área superficial específica (BET), absorve 240% óleo (g/g), 2 cm³/g volume de poros.

[0139] DE MN2 (Eagle Picher) - Terra diatomácea. DE MN2 é um grau com aproximadamente 180% de absorção de óleo e vendido como um pó seco e dimensionado para suporte catalisador. Contém menos de 0,1 % em peso de sílica cristalina. Sem tratamento superficial.

[0140] Perlite CP1200 (Eagle Picher) - Grau fino (~30 microm) de perlita expandida que absorve aproximadamente 350% de óleo. Isento de sílica cristalina. Sem tratamento superficial.

Tabela 6

Sumário das Propriedades da Sílica Precipitada

Grau	Área Superficial Específica (m ² /g)	Tamanho Médio ou Mediano da Partícula (microm)	Absorção de Óleo (g/100 g) [o óleo é DBP ou outro]
Perkasil SM660	190	16	240
Sipernat 2200	185	320	250
Sipernat 22	190	100	260
Sipernat 33	190	125	300
Hi-Sil ABS	142	35	305

Preparação da Amostra

Os compostos são preparados em um misturador Haake Rheomix

3000E a 190°C com lâminas em estilo rolete seguindo o procedimento geral provido no Exemplo 1. Pré-embeber os pellets de OBC com deslizamento e tempo de mistura minimizados por óleo. Os pellets pré-embebidos foram misturados às cargas no misturador Haake.

Tabela 7A

7A phr	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
	Comparar Sílicas					Cntl	DE Perlita		Cntl2
D9007	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Hydrobrite 550	150	150	150	150	150		150	150	150
Sipernat 22 (Degussa Evonik)	64								
Sipernat 33 (Degussa Evonik)		64							
Sipernat 2200 (Degussa Evonik)			64						
HiSil ABS (PPG)				64					
Perkasil SM660 (Grace Davison)					64				
HS (Britol) 70 (70% H550 óleo/30% p-sílica ABS)						214			
DE MN2 (Eagle Picher)							64		
Perlita CP1200 (Eagle Picher)								64	
TOTAL	314	314	314	314	314	314	314	314	250

Tabela 7B

7B Wt (% com base na composição Wt total)	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
	Comparar Sílicas					Cntl	DE Perlita		Cntl2
D9007	32	32	32	32	32	32	32	32	40
Hydrobrite 550	48	48	48	48	48		48	48	60
Sipernat 22 (Degussa Evonik)	20								
Sipernat 33 (Degussa Evonik)		20							
Sipernat 2200 (Degussa Evonik)			20						
HiSil ABS (PPG)				20					
Perkasil SM660 (Grace Davison)					20				
HS (Britol) 70 (70% H550 óleo/30% p-sílica ABS)						68			
DE MN2 (Eagle Picher)							20		
Perlite CP1200 (Eagle Picher)								20	
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 7C

7C Wt (g)	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
	Comparar Sílicas					Cntl	DE Perlita		Cntl2
D9007	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5	76,0
Hydrobrite 550	90,8	90,8	90,8	90,8	90,8		90,8	90,8	114,0
Sipernat 22 (Degussa Evonik)	38,7								
Sipernat 33 (Degussa Evonik)		38,7							
Sipernat 2200 (Degussa Evonik)			38,7						
HiSil ABS (PPG)				38,7					
Perkasil SM660 (Grace Davison)					38,7				
HS (Britol) 70 (70% H550 óleo/30% p-sílica ABS)						129,5			
DE MN2 (Eagle Picher)							38,7		
Perlita CP1200 (Eagle Picher)								38,7	
TOTAL	190	190	190	190	190	190	190	190	190

Tabela 7D

7D Resultados do Índice Normalizado de Sangria de Óleo (NOBI)	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
24h @ 23°C	-1	8	13	19	2	-1	10	7	56
24h @ 60°C	6	19	20	24	21	1	26	59	96
1 semana @ 23°C	9	34	23	6	6	11	46	53	80
1 semana @ 60°C	12	85	86	41	37	41	100	99	99
3 semanas @ 23°C	6	17	11	2	-5	14	72	71	95
3 semanas @ 60°C	19	35	76	37	49	42	99	100	100
Dureza Shore A (10 s), média de 5 leituras	24,7	23,4	26,6	21,9	23,4	26,6	15,3	15,7	

Exemplo 4 Resultados

[0141] Todos os graus testados de sílica precipitada são efetivos para reduzir significativamente a sangria de óleo, mas o melhor desempenho total foi o do Sipernat 22 (Degussa Evonik), seguido de perto pelo Hi-Sil ABS e Perkasil SM660.

[0142] A terra diatomácea e a perlita proporcionam um pequeno grau de inibição de sangria de óleo, mas são muito menos efetivas que as sílicas precipitadas. Sem ligação com nenhuma teoria em particular, acredita-se que cargas com maior estrutura (mais reforçadoras) têm maior capacidade de sorção de óleo dentro de um composto ou maior superfície interfacial e, portanto podem proporcionar maior resistência à sangria de óleo. A perlita tem capacidade de absorção de óleo muito grande, ainda assim não sendo tão efetiva quanto a p-sílica.

[0143] Pretende-se especificamente que a presente revelação não seja limitada às realizações e ilustrações contidas na presente, mas que incluam formas modificadas dessas realizações, incluindo partes das realizações e combinações de elementos de diferentes realizações, de acordo com o escopo das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de copolímero de olefina em bloco estendido em óleo, caracterizada pelo fato de compreender:

- de 20 % em peso a 60 % em peso de um copolímero de olefina em bloco consistindo de monômero de etileno e de uma α -olefina de cadeia reta ou ramificada de 3 a 30 átomos de carbono, cujo copolímero de olefina em bloco é um copolímero de etileno/ α -olefina em multiblocos;
- de 25 % em peso a 70 % em peso de um óleo; e
- de 10 % em peso a 30 % em peso de uma sílica precipitada.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero de olefina em bloco ter uma densidade de 0,85 g/cm³ a 0,88 g/cm³.

3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de compreender 30 % em peso a 40 % em peso de copolímero de olefina em bloco, de 45 % em peso a 55 % em peso de óleo, e de 10 % em peso a 30 % em peso de sílica precipitada.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de a sílica precipitada ser a única carga.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de compreender uma pré-mistura de sílica precipitada/óleo.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a pré-mistura compreender de 60 % em peso a 80 % em peso de óleo e de 40 % em peso a 20 % em peso de sílica precipitada.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de ter uma dureza Shore A,

medida em placas moldadas de acordo com a ASTM D 2240, de 5 a 50.

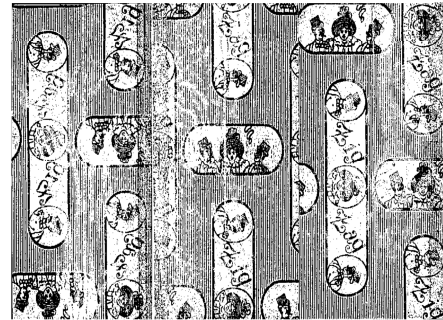
8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de ter um índice normalizado de sangria de óleo (NOBI), determinado de acordo com os Parâmetros para a Aquisição de Dados - Métodos de teste B conforme a descrição, menor que 20 após 1 semana a 23°C.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de ter um índice normalizado de sangria de óleo (NOBI) menor que 30 após 3 semanas a 23°C.

20,1% Escala de cinza



34,6% Escala de cinza



51,6% Escala de cinza



FIG.1