



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

(11) PI 1014829-9 B1



(22) Data do Depósito: 11/03/2010

(45) Data de Concessão: 16/07/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE RESINA TERMOPLÁSTICA

(51) Int.Cl.: C08L 23/14; C08L 53/02; C08F 4/6592.

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2009 JP 2009-082698.

(73) Titular(es): MITSUI CHEMICALS, INC..

(72) Inventor(es): HIROSHI HOYA; YOJI HAYAKAWA; KOJI MATSUNUGA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2010054145 de 11/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/116848 de 14/10/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/09/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE RESINA TERMOPLÁSTICA A invenção fornece uma composição de elastômero termoplástico que possui um equilíbrio excelente entre flexibilidade e resistência térmica (resistência à fluência), mostra pouca gornosidade (pegajosidade) e não é deteriorada nas propriedades de design até mesmo quando exposta a uma temperatura elevada. Uma composição de elastômero termoplástico (X) inclui um copolímero de propileno (A) que satisfaz a todas as exigências (A1) a (A3) descritas abaixo, um polímero de poliolefina cristalina (B), que é opcional, e um copolímero em bloco de estireno (C). (A1) A dureza Shore A está na faixa de 50 a 90. (A2) O copolímero gera uma Trn do pico de fusão na faixa de 30 a 95°C, e o delta H da entalpia endotérmica correspondente ao pico de fusão está na faixa de 1,0 a 20 J/g. (A3) A distribuição do peso molecular Mw/Mn está na faixa de 1,2 a 3,0.

COMPOSIÇÃO DE RESINA TERMOPLÁSTICA**DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO****CAMPO TÉCNICO**

A presente invenção está relacionada às composições de resina termoplástica que possuem excelente flexibilidade e resistência térmica. Em mais detalhe, a invenção está relacionada às composições de resina termoplástica que contêm um copolímero de propileno e um copolímero em bloco de estireno.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Elastômeros termoplásticos (TPE) possuem processabilidade de fusão que é comparável com aquela de plásticos como, por exemplo, poliolefinas (PE e PP), e mostram flexibilidade e elasticidade de borracha similares às daquelas de borrachas entrecruzadas. Eles são usados em aplicações amplas, incluindo automóveis, aparelhos elétricos domésticos, indústria de alimentos, produtos médicos e bens do dia-a-dia. TPE possui diversas variações como, por exemplo, elastômeros de olefina, elastômeros de estireno, elastômeros de poliéster, elastômeros de poliuretano, elastômeros de poliamida e elastômeros de cloreto de polivinila (PVC). Em particular, os elastômeros de estireno são um dos TPE mais freqüentemente usados.

Os elastômeros termoplásticos de estireno, geralmente também denominados SBC (copolímeros em bloco de estireno), são o termo geral para copolímeros em bloco nos quais o segmento rígido como a fase restrita é composto por poliestireno. O segmento macio é um polímero conjugado de dieno como, por exemplo, butadieno, ou um produto hidrogenado (produto com adição de hidrogênio) deste. Os

segmentos macios e os segmentos rígidos formam uma estrutura separada por microfase em temperatura normal, com os segmentos rígidos servindo como pontos físicos de entrecruzamento. Em conseqüência, os copolímeros exibem
5 desempenhos elastoméricos (flexibilidade e elasticidade de borracha), sem entrecruzamento químico. SBC hidrogenados (HSBC) não possuem ligações duplas na molécula e exibem resistência térmica e resistência climática superiores aos SBC não hidrogenados. HSBC são amplamente usados como
10 materiais compostos. Os materiais compostos que envolvem HSBC são geralmente denominados TPS.

A fim de compensar os desempenhos que são insuficientes com HSBC isoladamente, TPS contém vários materiais (formando, dessa forma, uma liga de polímeros).
15 Por exemplo, poliolefinas cristalinas (normalmente PP que possuem um ponto de fusão elevado) ou amaciantes como, por exemplo, óleos de parafina, são adicionados para aumentar a resistência térmica. Em particular, o amaciante é importante, pois ele é responsável pelo controle da
20 flexibilidade de TPS. Dessa forma, o amaciante é normalmente um componente essencial no design de TPS com uma dureza baixa. No entanto, a eluição (o sangramento) de um amaciante amorfo e de baixo peso molecular pode causar problemas em algumas aplicações, por exemplo, nos campos de
25 alimentos, cuidados médicos e cuidados com crianças. Além disso, o sangramento de um amaciante de partes eletrônicas traz o risco de contaminação dos dispositivos. A necessidade de flexibilidade ou elasticidade de borracha é freqüente em aplicações relacionadas a esses campos. Dessa
30 forma, havia uma necessidade de uma técnica que permita o

design de TPS flexível que seja isento do risco de eluição do amaciante (sangramento) (por exemplo, Literatura de Patente 1).

O crucial para a solução desse problema é a flexibilização de uma poliolefina cristalina (normalmente PP) que é adicionada ao TPS. Várias técnicas relacionadas a essa questão foram propostas, com exemplos incluindo uma técnica que utiliza uma PP pouco cristalina (por exemplo, Literatura de Patente 2), uma técnica que utiliza uma PP com teor de borracha elevado denominada R-TPO (por exemplo, Literatura de Patente 3) e uma técnica que utiliza uma poli-alfa-olefina amorfa (APAO) (por exemplo, Literatura de Patente 4). No entanto, essas técnicas não podem obter resistência térmica suficiente (em particular resistência à fluência para suportar o estresse em uma temperatura elevada).

Enquanto isso, elastômeros à base de propileno são conhecidos como materiais macios de poliolefina que possuem excelente flexibilidade, resistência térmica e transparência, além de adequabilidade ambiental e propriedades sanitárias (por exemplo, Literatura de Patente 5). Em detalhe, a Literatura de Patente 5 revela uma composição que contém um polipropileno isotático e um copolímero de etileno/propileno/ α -olefina.

Além disso, a Literatura de Patente 6 descreve uma composição que contém um polipropileno isotático, um copolímero de etileno/propileno/ α -olefina e um elastômero de estireno.

LISTA DE CITAÇÕES

30 Literaturas de patentes

Literatura de Patente 1: JP-A-2002-348432

Literatura de Patente 2: JP-A-2002-187998

Literatura de Patente 3: Patente Japonesa N° 3700515

Literatura de Patente 4: Patente Japonesa N° 3757162

5 Literatura de Patente 5: WO 2004/106430

Literatura de Patente 6: WO 2006/057361

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Problema técnico

Os elastômeros de acordo com as técnicas acima exibem
10 resistência térmica mais elevada (resistência à fluência)
do que os TPS que contêm HSBC. No entanto, o aumento da
flexibilidade resulta em uma alta gomosidade (pegajosidade)
do material. Além disso, a gomosidade (pegajosidade) é
aumentada quando o material é submetido a um tratamento
15 térmico prolongado em uma temperatura elevada. Em outras
palavras, as composições reveladas nas Literaturas de
Patente 5 e 6 obtêm algum aumento da resistência térmica,
mas possuem um problema de gomosidade.

Dessa forma, a presente invenção objetiva solucionar
20 os problemas na técnica descritos acima. É, portanto, um
objetivo da invenção fornecer uma composição de elastômero
termoplástico que possua um equilíbrio excelente entre
flexibilidade e resistência térmica (resistência à
fluência), mostre pouca gomosidade (pegajosidade) e não
25 seja deteriorada nas propriedades de design até mesmo
quando exposta a uma temperatura elevada.

Solução para o problema

A presente invenção está relacionada aos itens (1) a
(6) seguintes.

30 (1) Uma composição de elastômero termoplástico (X) que

compreende 95 a 5% do peso de um copolímero de propileno (A) que satisfaz a todas as exigências (A1) a (A3) descritas abaixo, 0 a 70% do peso de um polímero de poliolefina cristalina (B) e 5 a 95% do peso de um copolímero em bloco de estireno (C) (em que o total do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em bloco de estireno (C) constitui 100% do peso);

(A1) a dureza Shore A (temperatura ambiente, ASTM D 2240) está na faixa de 50 a 90;

(A2) o copolímero gera uma T_m do pico de fusão na faixa de 30 a 95°C de acordo com calorimetria exploratória diferencial (DSC), e o ΔH da entalpia endotérmica correspondente ao pico de fusão está na faixa de 1,0 a 20 J/g;

(A3) a distribuição do peso molecular M_w/M_n de acordo com cromatografia de permeação em gel (GPC) está na faixa de 1,2 a 3,0 (em que M_w e M_n são o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio, respectivamente, e são valores calibrados para poliestirenos).

(2) A composição de elastômero termoplástico (X) descrita em (1), em que o copolímero de propileno (A) ainda satisfaz a todas as exigências (A4) a (A6) abaixo:

(A4) o copolímero é um copolímero de propileno/etileno/ C_{4-20} α -olefina que compreende 51 a 90 mol% de unidades estruturais derivadas de propileno, 7 a 24 mol% de unidades estruturais derivadas de etileno, e 3 a 25 mol% de unidades estruturais derivadas de uma C_{4-20} α -olefina (em que o total das unidades estruturais de propileno, das unidades estruturais de etileno e das

unidades estruturais de uma C₄₋₂₀ α-olefina é de 100 mol%);

(A5) a fração da tríade isotática (mm) calculada por ¹³C-RNM é 85 a 99,9%;

(A6) o valor B definido pela Equação (1) abaixo é de 0,8 a 1,3:

[Matemática 1]

$$B = \frac{M_{OE}}{2 M_0 \cdot M_E} \dots (1)$$

em que M_{OE} é a fração molar do total de seqüências de propileno-etileno e de seqüências de C₄₋₂₀ α-olefina-etileno para todas as seqüências de díade, M₀ é o total das frações molares de propileno e da C₄₋₂₀ α-olefina, e M_E é a fração molar de etileno.

(3) A composição de elastômero termoplástico (X) descrita em (1) ou (2), em que o polímero de poliolefina cristalina (B) é um polímero de propileno cristalino que satisfaz a todas as exigências (B1) e (B2) abaixo:

(B1) a T_m do ponto de fusão (B) de acordo com calorimetria exploratória diferencial (DSC) está na faixa de 100 a 175°C;

(B2) a fração isotática pentavalente (mmmm) é de 80 a 99,8%.

(4) A composição de elastômero termoplástico (X) descrita em qualquer um de (1) a (3), em que a dureza Shore A (temperatura ambiente, ASTM D 2240) está na faixa de 40 a 85.

(5) A composição de elastômero termoplástico (X) descrita em qualquer um de (1) a (4), em que o teor total do copolímero de propileno (A) e do polímero de poliolefina

cristalina (B) não é menor do que 50% do peso.

(6) A composição de elastômero termoplástico (X) descrita em qualquer um de (1) a (5), compreendendo ainda um amaciante (D).

5

EFEITOS VANTAJOSOS DA INVENÇÃO

As composições de elastômero termoplástico de acordo com a invenção possuem boa flexibilidade, elasticidade de borracha e resistência térmica, exibem pouca gomosidade (pegajosidade) em temperatura ambiente, e não reduzem o
10 vidrado (brilho), mesmo após tratadas por aquecimento em uma temperatura elevada; especialmente as composições possuem excelentes propriedades de design.

Foi verificado ainda que a seleção de um copolímero em bloco de estireno específico permite que a composição de
15 elastômero termoplástico obtenha flexibilidade aumentada, além de pouca gomosidade (pegajosidade) em temperatura ambiente, e mostre excelente processabilidade de moldagem.

As composições de elastômero termoplástico da invenção são úteis como materiais compostos. Por exemplo, o uso da
20 composição de elastômero termoplástico resulta em um produto de elastômero que mostra excelente flexibilidade e resistência térmica, mesmo com uma quantidade reduzida de um amaciante adicionado, por exemplo, óleo.

Esses produtos de elastômero possuem amplas
25 aplicações, incluindo materiais para recipiente de alimentos, materiais médicos, itens para cuidados de bebês e crianças, materiais de vedação, partes elétricas e eletrônicas, adesivos e adesivos sensíveis à pressão, bens do dia-a-dia, materiais para a pele e materiais para o
30 interior de automóveis.

DESCRIÇÃO DE MODALIDADES

A presente invenção será descrita em detalhe abaixo.

Uma composição de elastômero termoplástico (X) de acordo com a invenção inclui um copolímero de propileno (A), um polímero de poliolefina cristalina (B), que é opcional, e um copolímero em bloco de estireno (C). Os copolímeros de propileno (A) possuem uma dureza Shore A (A1) (temperatura ambiente, ASTM D 2240) na faixa de 50 a 90, e esses copolímeros também são denominados copolímeros de propileno macio. As composições que contêm o copolímero de propileno macio, um polímero de poliolefina cristalina (B), que é opcional, e um copolímero em bloco de estireno (C) são também denominadas composições de elastômero termoplástico macio.

15 **Copolímeros de propileno (A)**

Os copolímeros de propileno (A) usados na invenção satisfazem a todas as exigências (A1) a (A3) descritas abaixo. Os copolímeros de propileno (A) podem ser usados isoladamente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação.

(A1) A dureza Shore A (temperatura ambiente, ASTM D 2240) está na faixa de 50 a 90, preferivelmente 55 a 85 e, mais preferivelmente, 60 a 80.

(A2) O copolímero gera uma T_m do pico de fusão na faixa de 30 a 95°C, preferivelmente 35 a 80°C e, mais preferivelmente, 40 a 70°C de acordo com DSC, e o ΔH da entalpia endotérmica correspondente ao pico de fusão está na faixa de 1,0 a 20 J/g, preferivelmente 1,5 a 15 J/g e, mais preferivelmente, 3 a 15 J/g.

30 (A3) A distribuição do peso molecular M_w/M_n de acordo

com cromatografia de permeação em gel (GPC) está na faixa de 1,2 a 3,0, preferivelmente 1,2 a 3,5 e, mais preferivelmente, 1,6 a 2,6 (em que Mw e Mn são o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio, 5 respectivamente, e são valores calibrados para poliestirenos).

Usando o copolímero de propileno (A) que satisfaz a todas as exigências (A1) a (A3), a composição de elastômero termoplástico obtenível (X) possui um equilíbrio excelente 10 entre flexibilidade e resistência térmica (resistência à fluência), mostra pouca gomosidade (pegajosidade) e não é deteriorada nas propriedades de design até mesmo quando exposta a uma temperatura elevada.

De preferência, o copolímero de propileno (A) ainda 15 satisfaz a qualquer uma das exigências (A4) a (A6) descritas abaixo, ou satisfaz a todas as exigências (A4) a (A6).

(A4) O copolímero é um copolímero de propileno/etileno/C₄₋₂₀ α -olefina que inclui 51 a 90 mol% de 20 unidades estruturais derivadas de propileno, 7 a 24 mol% de unidades estruturais derivadas de etileno, e 3 a 25 mol% de unidades estruturais derivadas de uma C₄₋₂₀ α -olefina (em que o total das unidades estruturais de propileno, das unidades estruturais de etileno e das unidades estruturais 25 de uma C₄₋₂₀ α -olefina é de 100 mol%).

Em uma modalidade, o copolímero de propileno (A) preferivelmente inclui as unidades estruturais derivadas de propileno a 60 a 89 mol%, mais preferivelmente 62 a 88 mol%, as unidades estruturais derivadas de etileno a 8 a 20 30 mol%, mais preferivelmente 8 a 18 mol%, e as unidades

estruturais derivadas de C_{4-20} α -olefina a 3 a 20 mol%, mais preferivelmente 4 a 20 mol% (em que o total das unidades estruturais derivadas de propileno, das unidades estruturais derivadas de etileno e das unidades estruturais derivadas de C_{4-20} α -olefina é de 100 mol%). Quando o copolímero de propileno (A) satisfaz à exigência (A4), o copolímero de propileno (A) e o polímero de poliolefina cristalina (B) descrito posteriormente podem estar compatibilizados no nível molecular, e a composição de propileno resultante formada pelo copolímero de propileno (A) e pelo polímero de poliolefina cristalina (B) obtém excelente resistência térmica e resistência mecânica.

Exemplos das C_{4-20} α -olefinas incluem 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno. As C_{4-20} α -olefinas podem ser usadas isoladamente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação. Destes, 1-buteno é usado preferivelmente, pois um copolímero de propileno (A) desse tipo mostra compatibilidade drasticamente aumentada com o polímero de poliolefina cristalina (B) e ainda porque as propriedades da composição de elastômero termoplástico obtenível (X) são drasticamente aprimoradas.

(A5) A fração da tríade isotática (mm) calculada por ^{13}C -RNM é 85 a 99,9%, preferivelmente 85 a 99,8% e, mais preferivelmente, 87 a 99,8%.

O copolímero de propileno (A) que possui essa fração da tríade isotática (mm) não perde completamente a cristalinidade, até mesmo quando comonômeros como, por exemplo, etileno e 1-buteno, são copolimerizados em uma

grande quantidade. Em consequência, excelente resistência mecânica, alongamento na ruptura elevado e boa elasticidade de borracha são obtidos. Além disso, um copolímero de propileno (A) desse tipo é parcialmente incorporado no cristal do polímero de poliolefina cristalina (B), com o resultado de que a composição de elastômero termoplástico obtenível (X) obtém propriedades drasticamente aprimoradas, em particular resistência térmica.

(A6) O valor B definido pela Equação (1) abaixo é de 0,8 a 1,3, preferivelmente 0,9 a 1,2 e, mais preferivelmente, 0,9 a 1,1.

[Matemática 2]

$$B = \frac{M_{OE}}{2 M_0 \cdot M_E} \dots (1)$$

em que M_{OE} é a fração molar do total de seqüências de propileno-etileno e de seqüências de C_{4-20} α -olefina-etileno para todas as seqüências de díade, M_0 é o total das frações molares de propileno e da C_{4-20} α -olefina, e M_E é a fração molar de etileno.

O copolímero de propileno (A) que possui esse valor B mostra excelente compatibilidade com o polímero de poliolefina cristalina (B). Se o valor B é superior à faixa acima, o copolímero possui uma estrutura molecular primária similar a um copolímero alternativo no qual os monômeros (propileno, etileno e a C_{4-20} α -olefina) são unidos alternativamente. Um copolímero desse tipo pode ter pouca compatibilidade com o polímero de poliolefina cristalina (B). Se o valor B está abaixo da faixa mencionada anteriormente, o copolímero possui uma estrutura molecular

primária similar a um copolímero em bloco no qual os monômeros formam os respectivos blocos. Um copolímero desse tipo pode ter pouca compatibilidade com o polímero de poliolefina cristalina (B).

5 De preferência, o copolímero de propileno (A) ainda satisfaz a qualquer uma das exigências (A7) a (A9) seguintes.

(A7) A proporção de inserções-2,1 de monômeros de propileno em todas as inserções de propileno é de menos do
10 que 1%, preferivelmente 0 a 0,5% e, mais preferivelmente, 0 a 0,1%. Aqui, as inserções-2,1 são analisadas por ^{13}C -RNM.

A proporção de inserção-2,1 (inversão) nessa faixa significa que o copolímero de propileno (A) possui excelente regiorregularidade. As inserções-2,1 reduzem a
15 cristalinidade. O copolímero de propileno (A) que possui poucas inserções desse tipo é adequado na invenção. A proporção de inserções-2,1 de monômeros de propileno em todas as inserções de propileno pode ser calculada pelo método descrito em JP-A-H07-145212. Em uma modalidade
20 particularmente preferida, não são observados picos na faixa de 15,0 a 17,5 ppm.

(A8) A temperatura de transição vítrea (T_g) que é observada como um ponto de transição em uma curva DSC está na faixa de -10°C a -50°C e, preferivelmente, -15°C a -
25 40°C . Quando o copolímero de propileno (A) satisfaz à exigência (A8), a composição de elastômero termoplástico obtenível (X) obtém propriedades em baixa temperatura que são suficientes para uso prático.

(A9) O índice de fluidez (MFR) (ASTM D 1238, 230°C ,
30 2,16 kg de carga), embora não particularmente limitado, é

desejavelmente 0,1 a 500 g/10 min, preferivelmente 0,5 a 50 g/10 min e, mais preferivelmente, 1 a 40 g/10 min. Quando o copolímero de propileno (A) satisfaz à exigência (A8), a composição de elastômero termoplástico obtenível (X) obtém

5 fluidez (propriedades de moldagem por injeção) e resistência mecânica com um bom equilíbrio.

Em mais detalhe, copolímeros de propileno/etileno/1-butenos como aqueles usados nos Exemplos a seguir são adequados como os copolímeros de propileno (A) que

10 satisfazem a todas as exigências (A1) a (A3). Em uma modalidade, no entanto, homopolipropilenos atáticos (ou copolímeros atáticos de propileno/ α -olefina), nos quais monômeros de propileno possuem uma estereorregularidade reduzida, copolímeros em bloco de propileno/ α -olefina e

15 copolímeros sindiotáticos de propileno/ α -olefina pode ser usados.

O copolímero de propileno (A) da invenção pode geralmente ser obtido por copolimerização de propileno, etileno e a C_{4-20} α -olefina na presença de um catalisador de

20 metaloceno. Por exemplo, catalisadores descritos em WO 2004/087775, particularmente nos Exemplos e1 a e5, podem ser usados como os catalisadores de metaloceno sem limitações.

As exigências (A1) e (A2) do copolímero de propileno

25 (A) podem ser controladas, por exemplo, por seleção do tipo do catalisador de metaloceno usado na polimerização ou por manipulação da proporção de alimentação dos monômeros (C3, C2 e C4). As exigências (A3) e (A5) a (A7) podem ser controladas, por exemplo, por seleção do tipo do

30 catalisador de metaloceno usado na polimerização. A

exigência (A4) pode ser controlada, por exemplo, por manipulação da proporção de alimentação dos monômeros (C3, C2 e C4) na polimerização. A exigência (A8) pode ser controlada, por exemplo, por manipulação da proporção de alimentação dos monômeros (C3, C2 e C4) na polimerização ou por alteração dos parâmetros descritos nas exigências (A5) a (A7).

Polímeros de poliolefina cristalina (B)

Os polímeros de poliolefina cristalina (B) incluem polipropilenos cristalinos isotáticos (b), por exemplo, homopolipropilenos, copolímeros aleatórios de propileno/C₂-₂₀ α -olefina (exceto propileno) e copolímeros em bloco de propileno. Os polímeros de poliolefina cristalina (B) podem ser usados isoladamente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação.

Os polímeros de poliolefina cristalina (B) preferivelmente satisfazem a todas as exigências (B1) e (B2) seguintes.

A T_m do ponto de fusão (B) de acordo com calorimetria exploratória diferencial (DSC) é de 100 a 175°C, preferivelmente 110 a 170°C e, mais preferivelmente, 125 a 170°C.

(B2) A fração isotática pentavalente (mmmm) é de 80% a 99,8%, preferivelmente 93% a 99,7% e, mais preferivelmente, 95% a 99,6%.

A fração isotática pentavalente (mmmm) é medida por ¹³C-RNM. A fração isotática pentavalente (mmmm) indica a proporção de seqüências pentavalentes isotáticas na cadeia molecular. Ela se refere à fração de unidades de monômero de propileno encontrada no centro de seqüências em que

cinco unidades de monômero de propileno são meso-cruzadas continuamente. Em detalhe, a fração isotática pentavalente é calculada como uma fração do pico de mmmm em relação a todos os picos de absorção observados na região do carbono do metil de um espectro de ^{13}C -RNM. A fração isotática pentavalente (fração mmmm) pode ser determinada, por exemplo, pelo método descrito em JP-A-2007-186664.

Quando o polímero de poliolefina cristalina (B) satisfaz a todas as exigências (B1) e (B2), ele mostra boa compatibilidade com o copolímero de propileno (A) e contribui para os aprimoramentos nas propriedades mecânicas e resistência térmica da composição de elastômero termoplástico (X).

Um polímero de poliolefina cristalina (B) adequado que satisfaz às exigências (B1) e (B2) é um polipropileno cristalino isotático (b) que satisfaz às exigências (B1) e (B2). Em mais detalhe, os polipropilenos cristalinos isotáticos (b) incluem homopolipropilenos, copolímeros aleatórios de propileno/ C_{2-20} α -olefina (exceto propileno) e copolímeros em bloco de propileno, todos satisfazendo às exigências (B1) e (B2). Esses copolímeros aleatórios de homopolipropilenos e propileno/ C_{2-20} α -olefina são mais preferíveis. Do ponto de vista de da resistência térmica e da rigidez das composições obteníveis, os homopolipropilenos são particularmente preferíveis. Do ponto de vista da flexibilidade e da transparência das composições obteníveis, os copolímeros aleatórios de propileno/ C_{2-20} α -olefina são particularmente preferíveis. Exemplos das C_{2-20} α -olefinas, exceto propileno, incluem etileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno,

4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno. As C_{2-20} α -olefinas podem ser usadas isoladamente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação. Copolímeros
5 aleatórios de propileno/ C_{2-20} α -olefina mais preferidos são copolímeros de propileno/etileno, copolímeros de propileno/ C_{4-10} α -olefina e copolímeros de propileno/etileno/ C_{4-10} α -olefina.

As unidades estruturais de propileno normalmente
10 constituem no mínimo 90 mol% em relação a 100 mol% do total das unidades estruturais de propileno e das unidades estruturais da(s) C_{2-20} α -olefina(s), exceto propileno.

De preferência, o polímero de poliolefina cristalina (B) ainda satisfaz a qualquer uma das exigências (B3) a
15 (B5) descritas abaixo, ou satisfaz a todas as exigências (B3) a (B5).

(B3) O índice de fluidez (MFR) (ASTM D 1238, 230°C, 2,16 kg de carga), embora não particularmente limitado, é desejavelmente 0,1 a 500 g/10 min, preferivelmente 0,5 a
20 100 g/10 min e, mais preferivelmente, 1 a 70 g/10 min. Quando o polímero de poliolefina cristalina (B) satisfaz à exigência (B3), ele mostra boa compatibilidade com o copolímero de propileno (A) e a composição de elastômero termoplástico obtenível (X) obtém excelente resistência
25 térmica e resistência mecânica.

(B4) O ΔH da entalpia de fusão (B), que corresponde à T_m do ponto de fusão (B) na exigência (B1), é de 50 a 130 J/g e, preferivelmente, 55 a 120 J/g. Quando o polímero de poliolefina cristalina (B) possui um ΔH da entalpia de
30 fusão (B) nessa faixa, a composição de elastômero

termoplástico obtenível (X) mostra excelente propriedade de moldagem, resistência térmica e transparência, além de pouca pegajosidade.

(B5) O módulo elástico de tração é de 500 a 3000 MPa, preferivelmente 600 a 2500 MPa e, mais preferivelmente, 650 a 2200 MPa. O módulo elástico de tração é obtido por teste de uma lâmina prensada de 2 mm de espessura a 23°C de acordo com JIS K7113-2.

Os polímeros de poliolefina cristalina (B) para uso na invenção podem ser produzidos por vários métodos, por exemplo, pela utilização de um catalisador estereorregular.

Em detalhe, o polímero de poliolefina cristalina pode ser produzido usando um catalisador formado por um componente sólido de catalisador de titânio, um componente do catalisador de composto organometálico e, opcionalmente, um doador de elétron.

Exemplos específicos dos componentes sólidos de catalisador de titânio incluem componentes sólidos de catalisador de titânio nos quais tricloreto de titânio ou uma composição de tricloreto de titânio é suportado em um veículo que possui uma área de superfície específica de no mínimo 100 m²/g, e componentes sólidos de catalisador de titânio nos quais magnésio, um halogênio, um doador de elétron (preferivelmente um carboxilato aromático ou um éter contendo grupo alquil) e titânio como componentes essenciais são suportados em um veículo que possui uma área de superfície específica de no mínimo 100 m²/g.

Componentes do catalisador de composto organometálico preferidos são compostos de organoalumínio. Exemplos dos compostos de organoalumínio incluem trialquilalumínios,

haletos de dialquilalumínio, sesquihaleto de alquilalumínio e dialetos de alquilalumínio. O composto de organoalumínio pode ser selecionado apropriadamente, dependendo do tipo do componente de catalisador de titânio.

5 Exemplos dos doadores de elétrons incluem compostos orgânicos que contêm um átomo de nitrogênio, um átomo de fósforo, um átomo de enxofre, um átomo de silício, um átomo de boro, ou semelhante. Exemplos preferidos são compostos de éster e compostos de éter que contêm esses átomos.

10 Os catalisadores podem ser ativados por métodos como, por exemplo, co-pulverização, ou podem ser pré-polimerizados com as olefinas.

O polímero de poliolefina cristalina (B) também pode ser produzido usando um catalisador de metalloceno
15 conhecido.

Copolímeros em bloco de estireno (C)

Os copolímeros em bloco de estireno (C) na invenção não são particularmente limitados. Elastômeros termoplásticos de estireno/dieno são adequados, e
20 elastômeros de copolímero em bloco e elastômeros de copolímero aleatório são preferíveis. Aqui, os componentes de estireno incluem estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, vinilxileno, vinilnaftaleno e misturas destes, e os componentes de dieno incluem butadieno,
25 isopreno, pentadieno, e misturas destes. Os copolímeros em bloco de estireno (C) podem ser usados isoladamente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação.

Exemplos dos copolímeros em bloco de estireno (C) incluem polímeros hidrogenados de dieno que contêm
30 segmentos em bloco de polibutadieno e composto de estireno

(incluindo estireno, o mesmo se aplica daqui em diante)/segmentos em bloco de copolímero de butadieno; polímeros hidrogenados de dieno que contêm segmentos em bloco de poliisopreno e segmentos em bloco de composto de estireno/copolímero de isopreno; copolímeros em bloco que contêm blocos de polímero à base de composto de estireno e blocos de polímero à base de composto de dieno conjugado; produtos hidrogenados de copolímeros aleatórios de composto de estireno/composto de dieno conjugado; e produtos hidrogenados de copolímeros em bloco que contêm blocos de polímero à base de composto de estireno e blocos de polímero à base de composto de dieno conjugado.

Destes, copolímeros em bloco de poliestireno/polibutadieno, copolímeros em bloco de poliestireno/poliisopreno e produtos hidrogenados desses polímeros são mais preferíveis. Em detalhe, produtos comerciais de SEBS ou SEPS hidrogenados são adequadamente usados. Quando um amaciante (D) descrito posteriormente é usado, SEBS de peso molecular elevado pode ser adequadamente usado, na medida em que ele possui excelente afinidade para o amaciante (D).

O teor do componente de estireno no copolímero em bloco de estireno (C), embora não particularmente limitado, está preferivelmente na faixa de 5 a 40% do peso do ponto de vista de flexibilidade e elasticidade de borracha.

Outros componentes

A composição de elastômero termoplástico (X) pode conter outros componentes, como necessário, além do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em bloco de estireno (C).

Um amaciante (D) é adequadamente usado como um componente adicional desse tipo. O amaciante (D) é útil para um ajuste fino da dureza ou da fluidez da composição de elastômero termoplástico (X).

5 Exemplos dos amaciantes (D) incluem óleos como, por exemplo, óleos processados de parafina e óleos de silicone, com óleos processados de parafina sendo preferíveis. Os amaciantes (D) podem ser usados isoladamente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação.

10 Desejavelmente, os óleos possuem uma viscosidade dinâmica a 40°C de 20 a 800 cst (centistokes), preferivelmente 40 a 600 cst, um ponto de derramamento de 0 a -40°C, preferivelmente 0 a -30°C, e um ponto de fulgor (método COC) de 200 a 400°C, preferivelmente 250 a 350°C.

15 As composições de elastômero termoplástico (X) podem conter aditivos, obtendo ainda os objetivos da invenção. Esses aditivos incluem estabilizantes climáticos, estabilizantes térmicos, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, agentes antibloqueio, agentes
20 antiembaçamento, agentes de nucleação, lubrificantes, pigmentos, corantes, plasticizantes, agentes antienvelhecimento, absorvedores de ácido clorídrico, antioxidantes e inibidores de cobre.

Composições de elastômero termoplástico (X)

25 A composição de elastômero termoplástico (X) da invenção contém 95 a 5% do peso do copolímero de propileno (A), 0 a 70% do peso do polímero de poliolefina cristalina (B), e 5 a 95% do peso do copolímero em bloco de estireno (C) (em que o total do copolímero de propileno (A), do
30 polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em

bloco de estireno (C) constitui 100% do peso). Em outras palavras, a composição de elastômero termoplástico (X) pode ser uma composição (x1) que contém 95 a 5% do peso do copolímero de propileno (A) e 5 a 95% do peso do copolímero em bloco de estireno (C) (em que o total do copolímero de propileno (A) e o copolímero em bloco de estireno (C) constitui 100% do peso), ou pode ser uma composição (x2) que contém o copolímero de propileno (A) a menos do que 95% do peso a no mínimo 5% do peso, o polímero de poliolefina cristalina (B) a mais de 0% do peso a no máximo 70% do peso, e o copolímero em bloco de estireno (C) a 5% do peso a menos do que 95% do peso. Esses teores dos componentes asseguram que o equilíbrio de flexibilidade e resistência térmica (resistência à fluência) é aprimorado, a gomosidade (pegajosidade) é pequena e as propriedades de design não serão deterioradas, até mesmo quando a composição for usada em uma temperatura elevada.

Em uma modalidade preferida, a composição de elastômero termoplástico (x2) contém o copolímero de propileno (A) a 4 a 94% do peso, o polímero de poliolefina cristalina (B) a 1 a 50% do peso, e o copolímero em bloco de estireno (C) a 5 a 95% do peso. Em uma modalidade mais preferida, a composição contém o copolímero de propileno (A) a 4 a 90% do peso, o polímero de poliolefina cristalina (B) a 5 a 50% do peso, e o copolímero em bloco de estireno (C) a 5 a 91% do peso. Quando os teores dos componentes estão nessa faixa, o polímero de poliolefina cristalina (B) fornece resistência térmica e o copolímero de propileno (A) libera flexibilidade, com o resultado de que a composição de elastômero termoplástico (x2) obtém um bom equilíbrio

entre flexibilidade e resistência térmica.

As propriedades da composição de elastômero termoplástico (x2) podem ser aprimoradas por seleção do copolímero em bloco de estireno (C) considerando a compatibilidade com o copolímero de propileno (A). Em detalhe, o uso de um produto hidrogenado de um copolímero em bloco de poliestireno/poliisopreno como o copolímero em bloco de estireno (C) resulta em um equilíbrio aprimorado entre flexibilidade e resistência térmica (resistência à fluência), gomosidade reduzida (pegajosidade) e propriedades de design mais rígidas em temperaturas elevadas.

Na composição de elastômero termoplástico (x2), o teor total do copolímero de propileno (A) e do polímero de poliolefina cristalina (B) é desejavelmente no mínimo 50% do peso e, preferivelmente, 50 a 85% do peso em relação a 100% do peso do teor total do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em bloco de estireno (C). Esse teor total do copolímero de propileno (A) e do polímero de poliolefina cristalina (B) resulta em um equilíbrio aprimorado entre flexibilidade e resistência térmica (resistência à fluência), gomosidade reduzida (pegajosidade) e propriedades de design mais rígidas em temperaturas elevadas. Nesse caso, os efeitos vantajosos acima são mais significantes quando o copolímero em bloco de estireno (C) é um produto hidrogenado de um copolímero em bloco de poliestireno/poliisopreno ou um produto hidrogenado de um copolímero em bloco de poliestireno/polibutadieno (particularmente preferivelmente, por exemplo, um copolímero hidrogenado que

possui um teor de ligação vinil (ligação-1,2) de 10 a 60%). Esse teor de ligação vinil (ligação-1,2) leva a uma compatibilidade ótima do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em
5 bloco de estireno (C), e a composição de elastômero termoplástico obtenível (X) obtém flexibilidade e resistência térmica que estão equilibradas em um nível elevado.

Quando a composição de elastômero termoplástico (X)
10 contém o amaciante (D), o teor do amaciante (D) é desejavelmente 1 a 100 partes por peso e, preferivelmente, 1 a 50 partes por peso com base em 100 partes por peso do total do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em bloco de
15 estireno (C). Esse teor do amaciante (D) resulta em sangramento difícil (eluição) do amaciante (D). Nesse caso, o uso de um produto hidrogenado de um copolímero em bloco de poliestireno/polibutadieno de peso molecular mais elevado que o copolímero em bloco de estireno (C) permite
20 uma supressão maior do sangramento (eluição) do amaciante (D).

Quando a composição de elastômero termoplástico (X) contém os aditivos mencionados anteriormente (por exemplo, estabilizantes climáticos), o teor total desses aditivos é
25 preferivelmente 0,01 a 20 partes por peso com base em 100 partes por peso do total do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em bloco de estireno (C).

A composição de elastômero termoplástico (X)
30 preferivelmente possui uma dureza Shore A (temperatura

ambiente, ASTM D 2240) na faixa de 40 a 85, mais preferivelmente 40 a 80, e ainda mais preferivelmente 40 a 70. A dureza Shore A nessa faixa permite que a composição de elastômero termoplástico (X) seja usada em várias aplicações que necessitam de flexibilidade. Aqui, a dureza Shore A da composição de elastômero termoplástico (X) é medida pelo método de medição da dureza Shore A descrito em (1-1) "Avaliação de propriedades básicas de composições de elastômero termoplástico" (X) nos Exemplos a seguir. Como descrito na (1-2) "Estabilidade térmica de composições de elastômero termoplástico" (X), o valor da dureza Shore A de um artigo moldado por injeção é substancialmente igual àquele medido pelo método de medição da dureza Shore A descrito em (1-1) "Avaliação de propriedades básicas de composições de elastômero termoplástico" (X).

A composição de elastômero termoplástico (X) pode ser obtida por quaisquer métodos, sem limitação. Por exemplo, os componentes mencionados anteriormente podem ser adicionados em qualquer ordem e misturados juntos usando um misturador conhecido (por exemplo, uma extrusora mono-rosca ou dupla-rosca, um misturador de Banbury, um misturador de cilindros ou uma calandra). Quando o polímero de poliolefina cristalina (B) é usado, o copolímero de propileno (A) e o polímero de poliolefina cristalina (B) podem ser formados simultânea ou sucessivamente para gerar uma composição, e a composição pode ser misturada com o copolímero em bloco de estireno (C) e outros componentes. Alternativamente, o copolímero de propileno (A) e o polímero de poliolefina cristalina (B) podem ser produzidos separadamente e misturados com o copolímero em bloco de

estireno (C) e outros componentes. Ainda alternativamente, o copolímero de propileno (A) ou o polímero de poliolefina cristalina (B) podem ser produzidos primeiro e podem ser adicionados durante a produção do outro componente para
5 gerar uma composição, e a composição pode ser misturada com o copolímero em bloco de estireno (C) e outros componentes.

A composição de elastômero termoplástico (X) da invenção pode ser moldada por métodos conhecidos em vários produtos de elastômero (artigos modelados). Os produtos de
10 elastômero possuem amplas aplicações, incluindo materiais para recipiente de alimentos, materiais médicos, itens para cuidados de bebês e crianças, materiais de vedação, partes elétricas e eletrônicas, adesivos e adesivos sensíveis à pressão, bens do dia-a-dia, materiais para a pele e
15 materiais para o interior de automóveis.

EXEMPLOS

A presente invenção será descrita em detalhes com base nos exemplos seguintes, sem limitação do escopo da invenção.

20 **Materiais para composições de elastômero termoplástico (X)**

Copolímeros de propileno (A)

É descrito abaixo um exemplo da produção dos dois tipos de copolímeros de propileno (A) (PEBR-1 e PEBR-2)
25 usados nos Exemplos. Os copolímeros de propileno (A) (PEBR-1 e PEBR-2) usados na invenção foram produzidos de acordo com o exemplo de produção.

Dicloreto de difenilmetileno(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zircônio,
30 que foi preparado pelo método descrito em JP-A-2007-186664,

foi usado como um catalisador da polimerização, e metilaluminoxano (fabricado por Toso Finechem Corporation, 0,3 mmol em termos de alumínio) foi usado como um co-catalisador. Etileno, propileno e 1-buteno como matérias-
 5 primas foram polimerizados em uma solução de hexano na presença do catalisador da polimerização e do co-catalisador usando um aparelho de polimerização contínua para gerar um copolímero de propileno/etileno/1-buteno (PEBR-1 ou PEBR-2).

10 As propriedades de PEBR-1 e PEBR-2 são mostradas na Tabela 1.

[Tabela 1]

Tabela 1

		PEBR-1	PEBR-2
Shore A		74	44
Teor de etileno	mol%	16,5	13,5
Teor de propileno	mol%	77,7	67,5
Teor de 1-buteno	mol%	6,2	19,1
Mw/Mn		2,1	2,1
Mm	%	92,1	91,4
Valor B		1,0	1,0
Tm (1)	°C	55,4	Nenhum
ΔH (1)	J/g	8,5	Nenhum
MFR	g/10 min	7,0	7,2

As propriedades descritas na Tabela 1 foram medidas
 15 pelos métodos seguintes.

Dureza Shore A

O polímero foi pré-aquecido por 5 minutos com uma máquina de prensa hidráulica quente ajustada em 190°C e foi então comprimido por 2 minutos. Imediatamente a seguir, o

polímero foi resfriado em um tanque de resfriamento ajustado em 20°C por 4 minutos para gerar uma lâmina prensada de 3 mm de espessura. A lâmina foi armazenada sob um ambiente a 23°C $\pm$ 2°C por 72 horas e foi testada usando
5 um dispositivo de medição do tipo A. A dureza foi determinada por leitura da escala imediatamente após o mordedor ter tocado a lâmina (de acordo com ASTM D-2240).

Na produção da lâmina prensada, uma película de PET de 100 μ m (LUMIRROR fabricada por TORAY INDUSTRIES INC.) foi
10 usada como uma película de liberação.

Teores de comonômero

Os teores de comonômero foram determinados por análise de um espectro de ^{13}C -RNM.

Distribuição de peso molecular (Mw/Mn)

15 Os pesos moleculares foram medidos por GPC (cromatografia de permeação em gel) usando solvente de ortodichlorobenzene (fase móvel) em uma temperatura de coluna de 140°C (calibrado para poliestirenos, Mw: peso molecular ponderal médio, Mn: peso molecular numérico
20 médio). Em detalhe, a distribuição do peso molecular (Mw/Mn) foi determinada como a seguir usando o cromatógrafo de permeação em gel Alliance GPC-2000 fabricado por Waters Corporation. Duas colunas de gel de TSK GNH6-HT e duas colunas de gel de TSK GNH6-HTL, cada uma com um diâmetro de
25 7,5 mm e um comprimento de 300 mm, foram usadas como as colunas de separação. A temperatura de coluna foi estabelecida em 140°C. A fase móvel foi o-dichlorobenzene (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) contendo 0,025% do peso de BHT (Takeda Pharmaceutical Company Limited) como um
30 antioxidante, e fluiu a 1,0 ml/min. A concentração da

amostra foi de 15 mg/10 ml, e o volume de injeção de amostra foi de 500 µl. Um refratômetro diferencial foi usado como um detector. Poliestirenos-padrão fabricados por Toso Corporation, Ltd. foram usados para os pesos moleculares $M_w < 1.000$ e $M_w > 4 \times 10^6$, e aqueles fabricados por Pressure Chemical Company foram usados para os pesos moleculares $1.000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$.

Estereorregularidade (mm)

A estereorregularidade foi determinada por análise de um espectro de ^{13}C -RNM de acordo com o método descrito em WO 2004/087775, da página 21, linha 7, à página 26, linha 6.

Valor B

O valor foi determinado por análise de um espectro de ^{13}C -RNM de acordo com o método descrito em JP-A-2007-186664.

T_m do ponto de fusão (1) e ΔH da entalpia de fusão (1)

Uma lâmina prensada de 3 mm de espessura foi preparada sob as mesmas condições que aquelas descritas na medição da dureza Shore A. A lâmina foi armazenada a $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 72 horas antes dos testes. A lâmina foi resfriada até -40°C e foi aquecida em uma temperatura com taxa crescente de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e uma curva DSC foi registrada. O ponto de fusão e a entalpia de fusão aqui obtidos serão denominados T_m (1) e ΔH (1), respectivamente.

Índice de fluidez (MFR)

O índice de fluidez foi determinado a 230°C sob 2,16 kg de carga de acordo com ASTM D 1238.

Polímeros de poliolefina cristalina (B)

Polipropileno isotático (PP-1)

T_m (2) = 160°C, MFR (230°C) = 3,0 g/10 min, mmmm = 97,9%, teor de etileno = 0,9% do peso.

Polipropileno isotático (PP-2)

T_m (2) = 147°C, MFR (230°C) = 23,0 g/10 min, mmmm = 97,7%, teor de etileno = 3,2% do peso.

Polipropileno isotático (PP-3)

T_m (2) = 163°C, MFR (230°C) = 16,0 g/10 min, mmmm = 98,3%, homopolímero de propileno.

As propriedades de os polipropilenos isotáticos (PP-1, PP-2 e PP-3) foram medidas pelos métodos seguintes.

T_m do ponto de fusão (2)

O polímero foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), e curvas endotérmicas e exotérmicas foram registradas. A temperatura no topo do pico de fusão registrado durante o aumento da temperatura foi obtida como T_m. Na medição, (i) a amostra colocada em uma caldeira de alumínio foi aquecida até 200°C em uma taxa de 100°C/min e foi mantida a 200°C por 5 minutos, (ii) a temperatura foi diminuída até -50°C em uma taxa de 20°C/min, e (iii) a temperatura foi aumentada até 200°C em uma taxa de 20°C/min. A curva endotérmica registrada foi analisada. O ponto de fusão aqui obtido será denominado T_m (2).

Um aparelho fabricado por Perkin-Elmer, Inc. foi usado.

Índice de fluidez (MFR)

O índice de fluidez foi determinado pelo mesmo método para determinação de MFR dos copolímeros de propileno (A).

Estereorregularidade (mmmm) e teor de comonômero (etileno)

Essas propriedades foram determinadas por análise de

um espectro de ^{13}C -RNM.

Composições de propileno (M)

Nos Exemplos, uma composição de propileno (M) foi preparada de antemão a partir do copolímero de propileno (A) e do polímero de poliolefina cristalina, (B) e foi usada na produção da composição final. Em detalhe, o copolímero de propileno (A) e o polímero de poliolefina cristalina (B) foram misturados fundidos nas proporções seguintes para gerar uma composição de propileno (M) (péletes).

Composição de propileno (M1): PBER-1/PP-1 = 90/10% do peso

Composição de propileno (M2): PBER-2/PP-1 = 85/15% do peso

15 Copolímeros em bloco de estireno (C)

Os seguintes copolímeros em bloco saturados de estireno comerciais foram usados.

Copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-1)

20 TUFTEC H-1221 fabricado por Asahi Kasei Corporation (teor de estireno = 13% do peso, MFR = 4,5 g/10 min, dureza Shore A = 36, teor de ligação vinil = aproximadamente 78%) foi usado.

25 Copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-2)

TUFTEC H-1062 fabricado por Asahi Kasei Corporation (teor de estireno = 18% do peso, MFR = 4,5 g/10 min, dureza Shore A = 68, teor de ligação vinil = aproximadamente 40%) foi usado.

30 Copolímero em bloco hidrogenado de

estireno/etileno/butileno (SEBS-3)

TUFTEC H-1041 fabricado por Asahi Kasei Corporation
(teor de estireno = 30% do peso, MFR = 5 g/10 min, dureza
Shore A = 82, teor de ligação vinil = aproximadamente 40%)
5 foi usado.

**Copolímero em bloco hidrogenado de
estireno/etileno/butileno (SEBS-4)**

G-1657 fabricado por Kraton Performance Polymers Inc.
(teor de estireno = 13% do peso, MFR = 22 g/10 min, dureza
10 Shore A = 53, teor de ligação vinil = aproximadamente 20%)
foi usado.

**Copolímero em bloco hidrogenado de
estireno/etileno/propileno (SEPS-1)**

SEPTON 2063 fabricado por KURARAY CO., LTD. (teor de
15 estireno = 13% do peso, MFR = 7 g/10 min, dureza Shore A =
37) foi usado.

**Copolímero em bloco hidrogenado de
estireno/etileno/propileno (SEPS-2)**

SEPTON 2004 fabricado por KURARAY CO., LTD. (teor de
20 estireno = 18% do peso, MFR = 5 g/10 min, dureza Shore A =
69) foi usado.

**Copolímero em bloco hidrogenado de
estireno/etileno/propileno (SEPS-3)**

G-1730 fabricado por Kraton Performance Polymers Inc.
25 (teor de estireno = 20% do peso, MFR = 5 g/10 min, dureza
Shore A = 65) foi usado.

**Copolímero aleatório de estireno/etileno/butileno de
peso molecular elevado (HMSEBS-1)**

SEPTON 8004 fabricado por KURARAY CO., LTD. (teor de
30 estireno = 31% do peso, MFR = menos do que 0,1 g/10 min,

dureza Shore A = 81) foi usado.

As propriedades dos copolímeros em bloco de estireno foram medidas pelos métodos seguintes.

A dureza Shore A foi medida pelo mesmo método usado
5 para os copolímeros de propileno (A).

O índice de fluidez (MFR) dos copolímeros, exceto G-1657 e G-1730, foi determinado pelo mesmo método usado para os copolímeros de propileno (A). O índice de fluidez (MFR) de G-1657 e G-1730 foi medido a 230°C sob 5,0 kg de carga.

10 **Amaciante (D)**

Um amaciante de óleo de parafina processado (nome do produto: PW-100, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.) foi usado.

15 **(1) Propriedades de composições de elastômero termoplástico (X)**

(1-1) Avaliação de propriedades básicas de composições de elastômero termoplástico (X)

Composições de elastômero termoplástico (X) foram preparadas por adição do copolímero em bloco de estireno
20 (C) à composição de propileno (M) formada pelo copolímero de propileno (A) e pelo polímero de poliolefina cristalina (B). As propriedades básicas deste foram comparadas com aquelas das composições de propileno (M) que consistem exclusivamente no copolímero de propileno (A) e no polímero
25 de poliolefina cristalina (B), e foram ainda comparadas com os copolímeros em bloco de estireno (C) que possuem várias durezas, e com composições formadas pelo copolímero em bloco de estireno (C) e pelo polímero de poliolefina cristalina (B).

30 Os itens de avaliação foram os seguintes.

Flexibilidade (dureza Shore A)

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi pré-aquecida por 5 minutos com uma máquina de prensa hidráulica quente ajustada em 200°C e foi então comprimida por 2 minutos. Imediatamente a seguir, a composição foi resfriada em um tanque de resfriamento ajustado em 20°C por 4 minutos para gerar uma lâmina prensada de 3 mm de espessura. A lâmina foi armazenada sob um ambiente a 23°C $\pm$ 2°C por 72 horas e foi testada usando um dispositivo de medição do tipo A. A dureza foi determinada por leitura da escala imediatamente após o mordedor ter tocado a lâmina (de acordo com ASTM D-2240).

Na produção da lâmina prensada, uma película de PET tratada por liberação de 100 μ m (LUMIRROR fabricada por TORAY INDUSTRIES INC.) foi usada como uma película de liberação.

Elasticidade de borracha (deformação permanente à compressão, CS)

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi pré-aquecida por 5 minutos com uma máquina de prensa hidráulica quente ajustada em 200°C e foi então comprimida por 2 minutos. Imediatamente a seguir, a composição foi resfriada em um tanque de resfriamento ajustado em 20°C por 4 minutos para gerar uma lâmina prensada de 2 mm de espessura.

Na produção da lâmina prensada, uma película de PET tratada por liberação de 100 μ m (LUMIRROR fabricada por TORAY INDUSTRIES INC.) foi usada como uma película de liberação.

As lâminas prensadas foram armazenadas sob um ambiente a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 72 horas. Seis dessas lâminas foram empilhadas umas sobre as outras e comprimidas 25%. As lâminas permaneceram então em repouso na temperatura

5 predeterminada (23°C ou 70°C) por 24 horas e a compressão foi liberada. A espessura após o teste foi medida. Com base nos resultados, a deformação residual (deformação permanente à compressão) após a compressão por 24 horas foi calculada de acordo com a equação seguinte.

10
$$\text{Deformação residual (\%)} = 100 \times (\text{espessura antes do teste} - \text{espessura após o teste}) / (\text{espessura antes do teste} - \text{espessura sob compressão})$$

Quanto menor a deformação residual, maior a elasticidade de borracha. O valor de CS a 70°C é um

15 indicador de resistência térmica da composição de elastômero termoplástico (X).

Propriedades mecânicas

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi pré-aquecida por 5 minutos com uma máquina de prensa hidráulica

20 quente ajustada em 200°C e foi então comprimida por 2 minutos. Imediatamente a seguir, a composição foi resfriada em um tanque de resfriamento ajustado em 20°C por 4 minutos para gerar uma lâmina prensada de 2 mm de espessura.

25 A lâmina foi armazenada sob um ambiente a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 72 horas, e foi testada de acordo com JIS K7113-2 para determinar a resistência à quebra por tensão (TS), o alongamento na quebra (entre os pedaços, EL) e o módulo de Young (YM) (temperatura de medição: 23°C , taxa de estresse:

30 200 mm/min, tensão máxima: 800%). Quando a lâmina não

estava quebrada em uma tensão de 800%, o estresse nessa tensão foi obtido como TS.

Na produção da lâmina prensada, uma película de PET tratada por liberação de 100 μm (LUMIRROR fabricada por TORAY INDUSTRIES INC.) foi usada como uma película de liberação.

Gomosidade (pegajosidade) em temperatura ambiente

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi pré-aquecida por 5 minutos com uma máquina de prensa hidráulica quente ajustada em 200°C e foi então comprimida por 2 minutos. Imediatamente a seguir, a composição foi resfriada em um tanque de resfriamento ajustado em 20°C por 4 minutos para gerar uma lâmina prensada com 0,5 mm de espessura. Na produção da lâmina prensada, uma película de PET tratada por liberação de 100 μm (LUMIRROR fabricada por TORAY INDUSTRIES INC.) foi usada como uma película de liberação.

A lâmina foi armazenada sob um ambiente a 23°C $\pm$ 2°C por 72 horas, e a película de PET de liberação foi separada. A lâmina prensada foi cortada em 12,5 mm de largura e 120 mm de comprimento, e foi empilhada junto com uma película de PET de 100 μm (LUMIRROR fabricada por TORAY INDUSTRIES INC., cortada em 12,5 mm de largura x 120 mm de comprimento) para gerar um laminado. O laminado foi a uma carga de 2,5 kgf por 1 amostra (laminado) a 23°C por 24 horas.

Após a carga ter sido liberada, a resistência ao descascamento do laminado foi medida (método de descascamento em T, taxa de descascamento de 200 mm/min, N/m), avaliando, dessa forma, a gomosidade (pegajosidade)

da composição de elastômero termoplástico (X) em temperatura ambiente.

Processabilidade na moldagem (possibilidade de liberação de metal)

5 A composição de elastômero termoplástico (X) preparada por mistura como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi recolhida da mistura do misturador de cilindros (aço inoxidável). A possibilidade de liberação dos cilindros foi avaliada.

10 AA: liberação fácil, BB: liberação ligeiramente difícil, CC: liberação difícil

Quanto maior a tensão de fusão, mais facilmente a composição pode ser liberada dos cilindros, por exemplo, cilindros de metal. Essas composições podem ser
15 adequadamente processadas com um misturador conhecido (por exemplo, um misturador de Banbury) nas etapas de produção.

Exemplos 1 a 4

A composição de propileno (M1) formada pelo copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-1) e pelo polipropileno
20 isotático (PP-1) e o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-1) foram misturados juntos em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição de elastômero termoplástico (X). Os componentes foram usados
25 nas quantidades mostradas na Tabela 2. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 2.

Exemplos 5 a 8

A composição de propileno (M1) e o copolímero em bloco
30 hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEPS-1) foram

misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição de elastômero termoplástico (X). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 2. A
5 composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 2.

Exemplos 9 e 10

A composição de propileno (M1) e o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEBS-2) foram
10 misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição de elastômero termoplástico (X). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 2. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados
15 anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 2.

Exemplo 11

A composição de propileno (M1), o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEBS-1) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo
20 Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição de elastômero termoplástico (X). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 2. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os
25 resultados sendo descritos na Tabela 2.

Exemplo 12

A composição de propileno (M1), o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEPS-1) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo
30 Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

(200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição de elastômero termoplástico (X). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 2. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 2.

Exemplo Comparativo 1

A composição de propileno (M1) formada pelo copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-1) pelo polipropileno isotático (PP-1) foi misturada em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 3. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 3.

Exemplo Comparativo 2

A composição de propileno (M2) formada pelo copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-2) e pelo polipropileno isotático (PP-1) foi misturada em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 3. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 3.

Exemplos Comparativos 3 e 4

Composições foram preparadas da mesma forma que nos Exemplos 1 e 5, exceto que a composição de propileno (M1) foi substituída pela composição de propileno (M2). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 3. As composições foram avaliadas pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na

Tabela 3.

Exemplos Comparativos 5 a 9

O copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-2), o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-3), o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-4), o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEPS-2) e o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEPS-3) foram, cada um individualmente, misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm). As avaliações foram feitas pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 4.

Exemplos Comparativos 10 e 11

O copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-1) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 5. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 5.

Exemplos Comparativos 12 e 13

O copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEPS-1) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 5. A composição

foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 14

O copolímero em bloco hidrogenado de
5 estireno/etileno/butileno (SEBS-2) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 5. A composição
10 foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 15

O copolímero em bloco hidrogenado de
15 estireno/etileno/butileno (SEBS-4) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 5. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os
20 resultados sendo descritos na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 16

O copolímero em bloco hidrogenado de
estireno/etileno/propileno (SEPS-2) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo Plastomill
25 (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 5. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 5.

30

Exemplo Comparativo 17

O copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno (SEPS-3) e o polipropileno isotático (PP-1) foram misturados em Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) (200°C, 3 min, 40 rpm) para gerar uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 5. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 5.

Resultados

Foi confirmado que as composições de elastômero termoplástico (X) nos Exemplos possuem excelente resistência térmica (CS a 70°C) que era compatível com aquela das composições de propileno (M) do copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-1 ou PEBR-2) e do polipropileno isotático (PP-1) ilustrados nos Exemplos Comparativos 1 e 2. Foi ainda confirmado que a possibilidade de liberação da composição fundida do metal estava drasticamente aumentada, comparada com os Exemplos Comparativos 1 e 2.

Além disso, foi confirmado que as composições de elastômero termoplástico (X) nos Exemplos possuem menor gomosidade em temperatura ambiente do que aquela das composições nos Exemplos Comparativos 3 e 4 que envolviam a composição de propileno (M2).

Além disso, foi confirmado que as composições de elastômero termoplástico (X) nos Exemplos exibem resistência térmica (CS a 70°C) acentuadamente elevada, comparadas com os copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/propileno ilustrados nos Exemplos Comparativos 5 a 9.

Até mesmo a adição do polipropileno isotático (PP-1) a esses copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/propileno não aumentou suficientemente a resistência térmica (CS a 70°C). Em vez disso, a adição de 5 PP-1 em uma quantidade maior resultou em uma tendência de que a flexibilidade era drasticamente reduzida (Exemplos Comparativos 10 a 17). Foi demonstrado que as composições de elastômero termoplástico (X) nos Exemplos possuem um equilíbrio excelente entre flexibilidade e resistência 10 térmica.

Os resultados também mostraram que as composições de elastômero termoplástico (X) que envolviam SEPS-1 tinham um equilíbrio de desempenho particularmente excelente e que as composições de elastômero termoplástico (X) que envolviam o 15 copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-1) e o polipropileno isotático (PP-1) em uma proporção que excede 50% do peso obtiveram resistência térmica mais elevada.

[Tabela 2-1]

Tabela 2

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	% de peso	72	54	32	18	54
	PP-1	% de peso	8	6	4	2	6
Copolímeros em bloco de estireno (C)	SEBS-1	% de peso	20	40	60	80	
	SEBS-2	% de peso					
	SEPS-1	% de peso				20	40
PP cristalina (B)	PP-1 (adicional)	% de peso					
	Shore A	Valor instantâneo	77	67	53	43	71
	CS (23°C)	%	23	19	19	17	26
	CS (70°C)	%	80	90	97	99	77
	Resistência à quebra	MPa	15	11	6	4	12
	Alongamento na quebra	%	800<	800<	800<	800<	800<
	Módulo de Young	MPa	18	10	5	2	15

	Gomosidade em temperatura ambiente	N/m	1,5	1,7	2,8	3,5	1,4	1,2
	Possibilidade de liberação de metal	Sensorial	BB	BB	AA	AA	AA	AA

Tabela 2-2

Tabela 2 (continuação)

		Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	% de peso	32	18	72	54	10	12
	PP-1	% de peso	4	2	8	6	5	5
	SEBS-1	% de peso					40	
	SEBS-2	% de peso			20	40		
	SEPS-1	% de peso	60	80				40
PP cristalina (B)	PP-1 (adicional)	% de peso					10	10
	Shore A	Valor instantâneo	62	50	79	75	77	79
	CS (23°C)	%	25	25	23	22	21	20

	CS (70°C)	%	86	89	86	89	77	74
	Resistência à quebra	MPa	8	4	23	22	15	16
	Alongamento na quebra	%	800<	800<	800<	800<	800	800
	Módulo de Young	MPa	9	4	21	20	19	28
	Gomosidade em temperatura ambiente	N/m	1,2	1,3	1,4	1,7	1,7	0,6
	Possibilidade de liberação de metal	Sensorial	AA	AA	AA	AA	AA	AA

Tabela 3

		Ex.				Ex.			
		Comp. 1		Comp. 2		Comp. 3		Comp. 4	
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	% de peso		90					
	PP-1	% de peso		10					
Composição de propileno (M2)	PEBR-2	% de peso				85		68	
	PP-1	% de peso				15		12	

Copolímeros em bloco de estireno (C)	SEBS-1	% de peso				20	
	SEPS-1	% de peso					20
	Shore A	Valor instantâneo	82	70	62	63	
	CS (23°C)	%	24	21	20	21	
	CS (70°C)	%	73	62	72	68	
	Resistência à quebra	MPa	19<	12<	9<	10<	
	Alongamento na quebra	%	800<	800<	800<	800<	
	Módulo de Young	MPa	25	12	9	10	
	Gomosidade em temperatura ambiente	N/m	1,3	2,2	2,4	2,0	
	Possibilidade de liberação de metal	Sensorial	CC	CC	AA	AA	

Tabela 4

	Ex. Comp. 5	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8	Ex. Comp. 9

		Comp. 10	Comp. 11	Comp. 12	Comp. 13	Comp. 14	Comp. 15	Comp. 16	Comp. 17
Copolímeros em bloco de estireno (C)	SEBS-1	80	60						
	SEBS-2	% de peso				80			
	SEBS-4	% de peso					80		
	SEPS-1	% de peso		80	60				
	SEPS-2	% de peso						80	
	SEPS-3	% de peso							80
	PP-1	% de peso	20	40	20	40	20	20	20
PP cristalina (B)	Shore A	Valor instantâneo	63	91	66	90	81	65	82
	CS (23°C)	%	17	27	26	33	21	26	23
	CS (70°C)	%	82	70	95	95	100	100	95
	Resistência à quebra	MPa	13<	21	5	11	24	13	17
	Alongamento na	%	800<	600	710	340	640	600	540
									590

(1-2) Estabilidade térmica de composições de elastômero termoplástico (X) (retenção de brilho após teste de ciclo de temperatura)

Composições de elastômero termoplástico (X) foram
5 preparadas por adição do copolímero em bloco de estireno
(C) à composição de propileno (M) formada pelo copolímero
de propileno (A) e pelo polímero de poliolefina cristalina
(B). A estabilidade térmica (retenção de brilho após um
teste de ciclo de temperatura) destas foi comparada com
10 aquela das composições de propileno que consistem
exclusivamente no copolímero de propileno (A) e no polímero
de poliolefina cristalina (B).

Os itens de avaliação são descritos abaixo.

Flexibilidade (dureza Shore A)

15 A composição de elastômero termoplástico (X) preparada
como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi
moldada por injeção em uma placa de 2 mm de espessura (10
cm quadrados).

Condições de moldagem por injeção

20 Configuração de temperaturas: H3/H2/H1/NH =
180/200/230/230°C

Temperatura de moldagem: 30°C

A placa foi armazenada sob um ambiente a 23°C $\pm$ 2°C
por 72 horas e foi testada usando um dispositivo de medição
25 do tipo A. A dureza foi determinada por leitura da escala
imediatamente após o mordedor ter tocado a placa (de acordo
com ASTM D-2240).

Teste de ciclo de temperatura 1

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada
30 como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi

moldada por injeção em uma placa de 2 mm de espessura (10 cm quadrados). As condições de moldagem por injeção foram idênticas àsquelas descritas para a dureza Shore A.

A placa foi anelada em um forno de engrenagem (80°C) por 3 dias e foi resfriada até a temperatura ambiente fora do forno. A retenção de brilho da amostra foi avaliada. O valor do brilho foi medido a 60°C de acordo com JIS K-7105.

Retenção do brilho (%) = $100 \times (\text{valor do brilho após anelamento}) / (\text{valor do brilho inicial})$

Exemplos 21 a 27

Uma composição de elastômero termoplástico (X) foi preparada por mistura de 80% do peso da composição de propileno (M1) e 20% do peso de qualquer um dos copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/butileno (SEBS-1), (SEBS-2), (SEBS-3) e (SEBS-4), ou dos copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/propileno (SEPS-1), (SEPS-2) e (SEPS-3). As condições de mistura para a produção da composição de elastômero termoplástico (X) foram idênticas àsquelas descritas no Exemplo 1. A composição de elastômero termoplástico (X) foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 6.

Exemplo Comparativo 21

A composição de propileno (M1) isoladamente foi misturada sob as mesmas condições descritas no Exemplo Comparativo 1. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 7.

Exemplo Comparativo 22

A composição de propileno (M2) isoladamente foi

misturada sob as mesmas condições descritas no Exemplo Comparativo 2. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 7.

5 **Exemplos Comparativos 23 a 29**

Uma composição foi preparada por mistura de 80% do peso da composição de propileno (M2) e 20% do peso de qualquer um dos copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/butileno (SEBS-1), (SEBS-2), (SEBS-3) e
10 (SEBS-4), ou dos copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/propileno (SEPS-1), (SEPS-2) e (SEPS-3). As condições de mistura para a produção da composição foram idênticas àquelas descritas no Exemplo 1. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os
15 resultados sendo descritos na Tabela 8.

Resultados

Os resultados dos Exemplos 21 a 27 mostraram que as composições de elastômero termoplástico (X) mantiveram o brilho de superfície, mesmo após serem submetidas ao
20 tratamento térmico em uma temperatura elevada. Essas composições foram preparadas por adição do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno ao copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-1) e ao polipropileno isotático (PP-1).

25 Em contraste, foi confirmado que as composições (Exemplos Comparativos 21 e 22), que eram as composições de propileno (M) formadas pelo copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-1 ou PEBR-2) e pelo polipropileno isotático (PP-1), tiveram o brilho de
30 superfície drasticamente reduzido após o tratamento térmico

em uma temperatura elevada.

Similarmente, o tratamento térmico em uma temperatura elevada resultou em uma redução drástica do brilho de superfície para as composições preparadas por adição do
5 copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/propileno à composição de propileno (M2) que inclui o copolímero de propileno/etileno/1-butenos (PEBR-2).

Foi assim confirmado que as composições de elastômero
10 termoplástico (X) nos Exemplos possuem excelente estabilidade térmica.

Tabela 6

		Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.
Composição de propileno (Ml)	PEBR-1	% de peso	72	21	22	23	24	25	26	27
	PP-1	% de peso	8	8	8	8	8	8	8	8
Copolímeros em bloco de estireno (C)	SEBS-1	% de peso	20							
	SEBS-2	% de peso			20					
	SEBS-3	% de peso			20					
	SEBS-4	% de peso				20				
	SEPS-1	% de peso					20			
	SEPS-2	% de peso							20	
	SEPS-3	% de peso								20
	Shore A	Valor instantâneo	77	80	83	79	77	79	79	
	Ciclo de temperatura 1	Inicial (%)	121	118	104	117	123	118	109	
		Final (%)	115	104	102	98	119	115	102	
		Retenção (%)	95,0	88,1	98,1	83,8	96,7	97,5	93,6	

Tabela 7

		Ex. Comp. 21	Ex. Comp. 22	
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	90		
	PP-1	10		
Composição de propileno (M2)	PEBR-2		85	
	PP-1		15	
	Shore A	Valor instantâneo	72	
	Ciclo de temperatura 1	Inicial (%)	122	124
		Final (%)	21	16
Retenção (%)		17,2	12,9	

Tabela 8

		Ex. Comp.	Ex. Comp.	Ex. Comp.	Ex. Comp.	Ex. Comp.	Ex. Comp.
Composição de propileno (M2)	PEBR-2	23	24	25	26	27	28
	PP-1	12	12	12	12	12	12
	SEBS-1	20					
	SEBS-2		20				

estireno (C)	SEBS-3	% de peso				20						
	SEBS-4	% de peso					20					
	SEPS-1	% de peso							20			
	SEPS-2	% de peso								20		
	SEPS-3	% de peso									20	
	Shore A	Valor instantâneo	62	69		73	68	63		68	67	
	Ciclo de temperatura 1	Inicial (%)	124	120		115	120	122		120	114	
		Final (%)	29	77		78	44	73		82	34	
		Retenção (%)	23,4	64,2		67,8	36,7	59,8		68,3	29,8	

(2) Propriedades aplicadas 1 de composições de elastômero termoplástico (X)

Composições de elastômero termoplástico (X) foram preparadas usando a composição de propileno (M), que era formada pelo copolímero de propileno (A) e pelo polímero de poliolefina cristalina (B), bem como usando o polipropileno isotático de moldagem por injeção (PP-2) correspondente ao polímero de poliolefina cristalina (B) e ao copolímero em bloco de estireno (C). As propriedades de produtos moldados por injeção das composições foram comparadas com aquelas de composições que consistem no copolímero de propileno (A) e no polímero de poliolefina cristalina (B) e composições que consistem no copolímero em bloco de estireno (C) e no polímero de poliolefina cristalina (B).

Os itens de avaliação são descritos abaixo.

Flexibilidade (dureza Shore D)

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma placa de 2 mm de espessura (10 cm quadrados).

Condições de moldagem por injeção

Configuração de temperaturas: H3/H2/H1/NH = 180/200/230/230°C

Temperatura de moldagem: 30°C

A placa foi testada usando um dispositivo de medição do tipo D, e a dureza foi determinada por leitura da escala após 5 segundos após o mordedor ter tocado a placa (de acordo com ASTM D-2240).

Teste de ciclo de temperatura 1

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada

como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma placa de 2 mm de espessura (10 cm quadrados). As condições de moldagem por injeção foram idênticas àquelas descritas para a dureza Shore D.

- 5 A placa foi anelada em um forno de engrenagem (80°C) por 3 dias e foi resfriada até a temperatura ambiente fora do forno. A retenção de brilho da amostra foi avaliada.

Retenção do brilho (%) = $100 \times (\text{valor do brilho após anelamento}) / (\text{valor do brilho inicial})$

10 **Propriedades mecânicas**

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma amostra em haltere do tipo IV de ASTM D-638.

15 **Condições de moldagem por injeção**

Configuração de temperaturas: H3/H2/H1/NH = 180/200/230/230°C

Temperatura de moldagem: 30°C

- 20 A amostra foi testada para determinar a resistência à quebra por tensão (TS), o alongamento na quebra (entre os pedaços, EL) e o módulo de Young (YM) (temperatura de medição: 23°C, taxa de estresse: 200 mm/min).

Temperatura de amolecimento por TMA

- 25 A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma amostra de 2,8 mm de espessura (t), 12,5 mm de largura (w) e 128 mm de comprimento (L). As condições de moldagem por injeção foram idênticas àquelas descritas para as propriedades mecânicas.

- 30 A amostra foi testada com um analisador termomecânico

(TMA) de acordo com JIS K7196. Em detalhe, um mordedor plano com 1,8 mm de diâmetro pressionou a amostra a 2 kgf/cm² e a temperatura foi aumentada em 5°C/min, e a temperatura de penetração da agulha (°C) foi determinada a partir de uma curva de TMA.

Branqueamento mediante encurvamento

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma amostra de 2,8 mm de espessura (t), 12,5 mm de largura (w) e 128 mm de comprimento (L). As condições de moldagem por injeção foram idênticas àquelas descritas para as propriedades mecânicas.

A amostra foi arqueada e foi inspecionada visualmente quanto ao fenômeno de branqueamento que ocorre na porção arqueada.

AA: sem branqueamento, CC: branqueamento

Exemplos 31 a 35

Uma composição de elastômero termoplástico (X) foi preparada por mistura da composição de propileno (M1) com o polipropileno isotático (PP-2) e qualquer um dos copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/butileno (SEBS-1) e (SEBS-2) ou os copolímeros em bloco hidrogenados de estireno/etileno/propileno (SEPS-1) e (SEPS-2). As condições de mistura para a produção da composição de elastômero termoplástico (X) foram idênticas àquelas descritas no Exemplo 1. Os componentes foram usados nas quantidades descritas na Tabela 9. A composição de elastômero termoplástico (X) foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na

Tabela 9.

Exemplo Comparativo 31

A composição de propileno (M1) e o polipropileno isotático (PP-2) foram misturados sob as mesmas condições descritas no Exemplo 1, produzindo, dessa forma, uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades descritas na Tabela 10. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 10.

Exemplo Comparativo 32

A composição de propileno (M2) e o polipropileno isotático (PP-2) foram misturados sob as mesmas condições descritas no Exemplo 1, produzindo, dessa forma, uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades descritas na Tabela 10. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 10.

Exemplos Comparativos 33 e 34

O copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-1) e o polipropileno isotático (PP-2) foram misturados sob as mesmas condições descritas no Exemplo 1, produzindo, dessa forma, uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades descritas na Tabela 10. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 10.

Exemplos Comparativos 35 e 36

O copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno (SEBS-2) e o polipropileno isotático (PP-2) foram misturados sob as mesmas condições

descritas no Exemplo 1, produzindo, dessa forma, uma composição. Os componentes foram usados nas quantidades descritas na Tabela 10. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo
5 descritos na Tabela 10.

Resultados

Os artigos modelados das composições de elastômero termoplástico (X) dos Exemplos 31 a 35 mantiveram o brilho, mesmo após serem submetidos ao tratamento térmico em uma
10 temperatura elevada, e mostraram um equilíbrio excelente entre flexibilidade e resistência térmica. Esses artigos modelados eram livres de branqueamento mediante encurvamento.

Os Exemplos Comparativos 33 a 36 ilustraram as
15 propriedades dos artigos modelados que consistem nos dois componentes que eram o copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno e o polipropileno isotático (PP-2). Esses artigos modelados mostraram boa estabilidade térmica. No entanto, o uso do copolímero em bloco
20 hidrogenado de estireno/etileno/butileno em uma grande quantidade (60% do peso ou mais) resultou em uma temperatura de amolecimento baixa e causou uma fluidez ruim, o que levou a uma superfície áspera do artigo moldado por injeção e um valor do brilho inicial baixo conseqüente.
25 Foi confirmado que o aumento da quantidade de PP-2 adicionada reduz acentuadamente a flexibilidade.

Os artigos moldados que tinham uma alta rigidez elevada (módulo de Young elevado) mostraram branqueamento mediante encurvamento perceptível.

Tabela 9

		Ex. 31	Ex. 32	Ex. 33	Ex. 34	Ex. 35
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	36	36	36	36	36
	PP-1	4	4	4	4	4
PP cristalina (B)	PP-2	20	20	20	20	40
	SEBS-1	40				
Copolímeros em bloco de estireno (C)	SEBS-2		40			20
	SEPS-1			40		
	SEPS-2				40	
	Shore D	25	32	25	33	42
Temperatura de amolecimento por TMA		120	141	127	141	140
Resistência à quebra		16	19	14	18	23
Alongamento na		730	600	670	650	610
		%	%	%	%	%

	quebra								
		MPa	20	55	40	65	140		
		Observação visual	AA	AA	AA	AA	AA		
		Inicial (%)	126	112	113	122	111		
		Final (%)	90	111	99	120	100		
Ciclo de temperatura 1		Retenção (%)	71,4	99,1	87,6	98,4	90,1		

Tabela 10

Composição de propileno (M1)	PEBR-1	% de peso	Ex.	Comp.	Ex.	Comp.	Ex.	Comp.	Ex.	Comp.
			31	32	33	34	35	36		
			72							
			8							
				68						
Composição de propileno (M2)	PEBR-2	% de peso		12						
PP cristalina (B)	PP-2	% de peso	20	20	40	60	20	40		

Copolímeros em bloco de estireno (C)	SEBS-1	% de peso				60	40		
	SEBS-2	% de peso						80	60
	Shore D	Após 5 segundos	32	28	28	28	38	34	42
	Temperatura de amolecimento por TMA	°C	131	133	135	140	101	135	
	Resistência à quebra	%	24	25	14	20	21	21	
	Alongamento na quebra	%	800<	800<	740	530	730	560	
	Módulo de Young	MPa	65	35	40	180	90	260	
	Branqueamento mediante encurvamento	Observação visual	AA	AA	AA	AA	AA	CC	
	Ciclo de temperatura 1	Inicial (%)	121	122	102	114	107	110	
		Final (%)	26	20	74	94	104	107	

		Retenção (%)	21,5	16,4	72,5	82,5	97,2	97,3
--	--	--------------	------	------	------	------	------	------

(3) Propriedades aplicadas 2 de composições de elastômero termoplástico (X)

Foram feitas avaliações com relação às composições de elastômero termoplástico (X) que foram projetadas usando a
5 composição de propileno (M) formada pelo copolímero de propileno (A) e pelo polímero de poliolefina cristalina (B), bem como usando o polipropileno isotático de moldagem por injeção (PP-3) correspondente ao polímero de poliolefina cristalina (B), ao óleo de parafina processado
10 como o amaciante (d), e ao copolímero aleatório de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1) que possui excelente afinidade pelo óleo de parafina processado.

As propriedades das composições foram comparadas com
15 aquelas de uma composição que foi projetada sem a composição de propileno (M), especificamente uma composição que consistia no polipropileno isotático (PP-3), no óleo de parafina processado e no copolímero aleatório de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado
20 (HMSEBS-1).

Os itens de avaliação são descritos abaixo.

Índice de fluidez (MFR)

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi
25 testada para obter a MFR (a 230°C sob 2,16 kg de carga de acordo com ASTM D 1238).

Flexibilidade (dureza Shore A)

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi
30 moldada por injeção em uma placa de 2 mm de espessura (10

cm quadrados).

Condições de moldagem por injeção

Configuração de temperaturas: H3/H2/H1/NH =
180/200/230/230°C

5 Temperatura de moldagem: 30°C

A placa foi armazenada sob um ambiente a 23°C ± 2°C por 72 horas e foi testada usando um dispositivo de medição do tipo A. A dureza foi determinada por leitura da escala imediatamente após o mordedor ter tocado a placa (de acordo
10 com ASTM D-2240).

Propriedades de moldagem por injeção

A amostra acima (placa) para a medição da dureza Shore A foi observada para avaliar a presença ou ausência de marcas de fluxo na superfície.

15 **Teste de ciclo de temperatura 2**

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma amostra de 2,8 mm de espessura (t), 12,5 mm de largura (w) e 128 mm de comprimento (L). As
20 condições de moldagem por injeção foram idênticas àquelas descritas para a dureza Shore A.

A amostra foi anelada em um forno de engrenagem (80°C) por 3 dias e foi resfriada até a temperatura ambiente fora do forno. A condição da superfície da amostra (a presença
25 ou ausência de sangramento de óleo) foi avaliada.

Propriedades mecânicas

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi moldada por injeção em uma amostra em haltere do tipo IV de
30 ASTM D-638.

Condições de moldagem por injeção

Configuração de temperaturas: H3/H2/H1/NH =
180/200/230/230°C

Temperatura de moldagem: 30°C

- 5 A amostra foi testada para determinar a resistência à quebra por tensão (TS), o alongamento na quebra (entre os pedaços, EL) e o módulo de Young (YM) (temperatura de medição: 23°C, taxa de estresse: 200 mm/min).

10 **Elasticidade de borracha (deformação permanente à compressão, CS)**

A composição de elastômero termoplástico (X) preparada como descrito no Exemplo ou no Exemplo Comparativo foi pré-aquecida por 5 minutos com uma máquina de prensa hidráulica quente ajustada em 200°C e foi então comprimida por 2
15 minutos. Imediatamente a seguir, a composição foi resfriada em um tanque de resfriamento ajustado em 20°C por 4 minutos para gerar uma lâmina prensada de 2 mm de espessura.

Na produção da lâmina prensada, uma película de PET tratada por liberação de 100 µm (LUMIRROR fabricada por
20 TORAY INDUSTRIES INC.) foi usada como uma película de liberação.

As lâminas prensadas foram armazenadas sob um ambiente a 23°C ± 2°C por 72 horas. Seis dessas lâminas foram empilhadas umas sobre as outras e comprimidas 25%. As
25 lâminas permaneceram em repouso na temperatura predeterminada (23°C, 70°C ou 100°C) por 24 horas e a compressão foi liberada. A espessura após o teste foi medida. Com base nos resultados, a deformação residual (deformação permanente à compressão) após a compressão por
30 24 horas foi calculada de acordo com a equação seguinte.

Deformação residual (%) = 100 x (espessura antes do teste - espessura após o teste)/(espessura antes do teste - espessura sob compressão)

Quanto menor a deformação residual, maior a elasticidade de borracha. O valor de CS a 70°C é um indicador de resistência térmica da composição de elastômero termoplástico (X).

Preparação de compostos de avaliação

As composições de elastômero termoplástico (X) nos Exemplos e a composição no Exemplo Comparativo foram obtidas por mistura dos componentes em uma extrusora de dupla-rosca (TEX-30, temperatura de mistura = 240°C).

(3-1) Comparação de propriedades obtidas por substituição de parte de polipropileno isotático (PP-3) com composição de propileno (M)

Exemplos 41 e 42

Uma composição de elastômero termoplástico (X) foi preparada por adição do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1), do polipropileno isotático (PP-3) e do óleo de parafina processado à composição de propileno (M1). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 11 (em que o termo "partes" indica "partes por peso"). A composição de elastômero termoplástico (X) foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 11.

Exemplo Comparativo 41

Uma composição foi preparada por mistura do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1), do polipropileno isotático

(PP-3) e do óleo de parafina processado (a composição de propileno (M1) nos Exemplos 41 e 42 foi substituída por PP-3). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 11. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 11.

Resultados

A partir da comparação com o Exemplo Comparativo 41, a substituição de uma proporção de PP-3 pela composição de propileno (M1) resultou em flexibilidade aumentada, sem alterações em outras propriedades, por exemplo, fluidez e elasticidade de borracha.

Tabela 11

			Ex. 41	Ex. 42	Ex. Comp. 41
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	Partes	13,5	22,5	
	PP-1	Partes	1,5	2,5	
Copolímero em bloco de estireno (C)	HMSEBS-1	Partes	150	150	150
PP cristalina (B)	PP-3	Partes	60	50	75
Amaciante (D)	Óleo de parafina	Partes	100	100	100
Total		Partes	325	325	325

	MFR	g/10 min	18	17	18
	Shore A	Valor instantâneo	78	73	80
	Moldabilidade por injeção	Observação visual	AA	AA	AA
	Ciclo de temperatura 2	Observação visual	AA	AA	AA
	Resistência à quebra	MPa	10	9	11
	Alongamento na quebra	%	460	460	500
	Módulo de Young	MPa	38	27	44
	CS (23°C)	%	15	15	16
	CS (70°C)	%	87	90	92

(3-2) Comparação de propriedades obtidas por substituição de parte de copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1) com composição de propileno (M)

5

Exemplos 43 a 47

Uma composição de elastômero termoplástico (X) foi preparada por adição do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1), do polipropileno isotático (PP-3) e do óleo de parafina processado à composição de propileno (M1). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 12 (em que o termo "partes" indica "partes por peso"). A composição de elastômero termoplástico (X) foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 12.

Exemplos Comparativos 42 e 43

Uma composição foi preparada por mistura do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1), do polipropileno isotático (PP-3) e do óleo de parafina processado (a composição de propileno (M1) nos Exemplos 43 a 45 foi substituída por HMSEBS-1). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 12. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 12.

Resultados

A partir da comparação com Exemplos Comparativos 42 e 43, a substituição de uma proporção de HMSEBS-1 pela composição de propileno (M1) resultou em moldabilidade por injeção drasticamente aumentada, sem deteriorações na flexibilidade, elasticidade de borracha e resistência térmica. Também foi confirmado que a resistência térmica era drasticamente aumentada quando a composição de propileno (M1) e o polipropileno isotático (PP-3) excediam 50% do peso.

Os produtos moldados dos Exemplos 43 a 47 que envolviam a composição de propileno (M1) tiveram uma dureza similar àquela nos Exemplos Comparativos 42 e 43, e seus módulos de Young foram menores do que nesses exemplos comparativos. Esse resultado indica que os produtos moldados possuem boa flexibilidade (propriedades *flex*), além de excelente resistência a arranhões.

Tabela 12

		Ex. 43	Ex. 44	Ex. 45	Ex. 46	Ex. 47	Ex. Comp. 42	Ex. Comp. 43
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	67,5	112,5	45	67,5	90		
	PP-1	7,5	12,5	5	7,5	10		
Copolímero em bloco de estireno (C)	HMSEBS-1	125	75	100	75	50	200	150
	PP-3	50	50	50	50	50	50	50
Amaciante (D)	Óleo de parafina	100	100	100	100	100	100	100
	Total	350	350	300	300	300	350	300
Proporção de PP-1 + PP-3 + PEBR-1		36	50	33	42	50		
	MFR	20	34	36	48	52	7	12
	Shore A							
Valor		74	75	75	75	76	70	73

(3-3) Comparação de propriedades de composições projetadas com quantidade reduzida de óleo

Exemplos 48 a 51

Uma composição de elastômero termoplástico (X) foi preparada por adição do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1), do polipropileno isotático (PP-3) e do óleo de parafina processado à composição de propileno (M1). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 13 (em que o termo "partes" indica "partes por peso"). A composição de elastômero termoplástico (X) foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 13. Nesses exemplos, a quantidade do óleo de parafina estava reduzida em relação àquela nos Exemplos 41 a 47.

Exemplos Comparativos 44 a 47

Uma composição foi preparada por mistura do copolímero em bloco hidrogenado de estireno/etileno/butileno de peso molecular elevado (HMSEBS-1), do polipropileno isotático (PP-3) e do óleo de parafina processado (a quantidade do óleo era igual àquela nos Exemplos 48 a 51). Os componentes foram usados nas quantidades mostradas na Tabela 13. A composição foi avaliada pelos métodos mencionados anteriormente, os resultados sendo descritos na Tabela 13.

Resultados

As composições dos Exemplos Comparativos 44 a 47 não puderam obter um equilíbrio entre flexibilidade e fluidez, por causa da redução da quantidade de óleo. Em contraste, foi confirmado que as composições dos Exemplos 48 a 51, que envolviam a composição de propileno (M1), possuem

flexibilidade elevada e boas propriedades de moldagem por injeção.

Tabela 13

		Ex. 48	Ex. 49	Ex. 50	Ex. 51	Ex. Comp. 44	Ex. Comp. 45	Ex. Comp. 46	Ex. Comp. 47
Composição de propileno (M1)	PEBR-1	45	85,5	90	94,5				
	PP-1	5	9,5	10	10,5				
Copolímero em bloco de estireno (C)	HMSEBS-1	100	70	75	55	150	100	200	150
PP cristalina (B)	PP-3	50	35	25	40	50	100	50	100
Amaciante (D)	Óleo de parafina	50	50	50	50	50	50	50	50
Total		250	250	250	250	250	250	300	300
Proporção de PP-1 + PP-3 + PEBR-1		40	52	50	58				
	MFR	8	12	7	12	2	8	0.7	3
Shore A		85	80	78	84	83	96	79	93
Valor									

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de elastômero termoplástico (X) caracterizada por compreender 95 a 5% do peso de um copolímero de propileno (A) que satisfaz a todas as exigências (A1) a (A3) descritas abaixo, 0 a 70% do peso de um polímero de poliolefina cristalina (B) e 5 a 95% do peso de um copolímero em bloco de estireno (C) (em que o total do copolímero de propileno (A), do polímero de poliolefina cristalina (B) e do copolímero em bloco de estireno (C) constitui 100% do peso);

(A1) a dureza Shore A (temperatura ambiente, ASTM D 2240) está na faixa de 50 a 90;

(A2) o copolímero gera uma T_m do pico de fusão na faixa de 30 a 95°C de acordo com calorimetria exploratória diferencial (DSC), e o ΔH da entalpia endotérmica correspondente ao pico de fusão está na faixa de 1,0 a 20 J/g;

(A3) a distribuição do peso molecular M_w/M_n de acordo com cromatografia de permeação em gel (GPC) está na faixa de 1,2 a 3,0 (em que M_w e M_n são o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio, respectivamente, e são valores calibrados para poliestirenos).

2. Composição de elastômero termoplástico (X), de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o copolímero de propileno (A) ainda satisfaz a todas as exigências (A4) a (A6) abaixo:

(A4) o copolímero é a propileno/etileno/ C_{4-20} α -olefina copolímero que compreende 51 a 90 mol% de unidades estruturais derivadas de propileno, 7 a 24 mol% de unidades estruturais derivadas de etileno, e 3 a 25 mol% de unidades

estruturais derivadas de a C₄₋₂₀ α-olefina (em que o total das unidades estruturais de propileno, das unidades estruturais de etileno e das unidades estruturais da C₄₋₂₀ α-olefina é de 100 mol%);

5 (A5) a fração da tríade isotática (mm) calculada por ¹³C-RNM é 85 a 99,9%;

(A6) o valor B definido pela Equação (1) abaixo é de 0,8 a 1,3:

[Matemática 1]

10

$$B = \frac{M_{OE}}{2 M_0 \cdot M_E} \dots (1)$$

em que M_{OE} é a fração molar do total de seqüências de propileno-etileno e de seqüências de C₄₋₂₀ α-olefina-etileno para todas as seqüências de díade, M₀ é o total das frações molares de propileno e da C₄₋₂₀ α-olefina, e M_E é a fração molar de etileno.

3. Composição de elastômero termoplástico (X), de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliolefina cristalina (B) é um polímero de propileno cristalino que satisfaz a todas as exigências (B1) e (B2) abaixo:

(B1) a T_m do ponto de fusão (B) de acordo com calorimetria exploratória diferencial (DSC) está na faixa de 100 a 175°C;

(B2) a fração isotática pentavalente (mmmm) é de 80 a 99,8%.

4. Composição de elastômero termoplástico (X), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizada pelo fato de que a dureza Shore A

(temperatura ambiente, ASTM D 2240) está na faixa de 40 a 85.

5. Composição de elastômero termoplástico (X), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que o teor total do copolímero de propileno (A) e do polímero de poliolefina cristalina (B) não é menor do que 50% do peso.

6. Composição de elastômero termoplástico (X), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado ainda por compreender um amaciante (D).