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

(11) BR 112014000748-9 B1

(22) Data do Depósito: 25/07/2012

(45) Data de Concessão: 31/03/2020

(54) Título: FORMULAÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA, ESTRUTURA DE MULTICAMADAS E MÉTODO PARA CONFECCIONAR UMA ESTRUTURA DE MULTICAMADAS

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C09D 123/08; B32B 27/32.

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2011 US 61/512,508.

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

(72) Inventor(es): SHERRIKA D. DANIEL.

(86) Pedido PCT: PCT US2012048089 de 25/07/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/016398 de 31/01/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/01/2014

(57) Resumo: RESUMO FORMULAÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA FORMULAÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA, ESTRUTURA DE MULTICAMADAS, E MÉTODO PARA CONFECCIONAR UMA ESTRUTURA DE MULTICAMADAS A presente invenção provê uma formulação de mistura polimérica, e uma estrutura de multicamadas compreendendo uma camada pelicular derivada da formulação de mistura polimérica, e método para confeccionar a mesma. A composição de mistura polimérica compreende: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral. 1/1

"FORMULAÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA, ESTRUTURA DE MULTICAMADAS E MÉTODO PARA CONFECCIONAR UMA ESTRUTURA DE MULTICAMADAS"

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se a uma formulação de mistura polimérica, e a uma estrutura de multicamadas compreendendo uma camada pelicular derivada da formulação de mistura polimérica, e a um método para preparar a mesma.

Histórico da invenção

[002] De modo geral, é conhecido o uso de materiais poliméricos em várias aplicações de uso final. Tais materiais poliméricos podem ser aplicados, por exemplo, em vários substratos via diferentes métodos convencionais. Tais métodos convencionais incluem, mas não se limitam a processo de calandragem, processo de laminação, processo de extrusão, processo de folha vazada, ou combinações dos mesmos. Entretanto, materiais poliméricos tais como elastômeros olefínicos não podem ser processados facilmente para formar artigos desejados tal como couro sintético.

[003] A despeito dos esforços de pesquisa para desenvolver materiais poliméricos apropriados para aplicações em couro sintético, há necessidade de uma formulação polimérica que proveja propriedades de aplicação melhoradas em aplicação em couro sintético, por exemplo, sensação de seco melhorada em produtos de couro sintético, aderência melhorada a vários substratos, bem como processabilidade melhorada, capacidade melhorada de calandragem ou extrusão.

Sumário da invenção

[004] A presente invenção provê uma formulação de mistura polimérica, e uma estrutura de multicamadas compreendendo uma camada pelicular derivada da formulação de mistura

polimérica, e método para confeccionar a mesma.

[005] Numa incorporação, a presente invenção provê uma composição de mistura polimérica compreendendo: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral.

[006] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê um processo para produzir uma formulação de mistura polimérica compreendendo as etapas de: (1) prover uma composição de copolímero a base de etileno, sendo que a dita composição de copolímero a base de etileno compreende de 40 a 60 por cento em peso com base no peso da formulação de mistura polimérica; (2) prover uma composição de polímero olefínico clorado, sendo que a dita composição de polímero olefínico clorado compreende de 25 a 40 por cento em peso com base no peso da formulação de mistura polimérica; (3) prover uma carga, sendo que a dita carga compreende de 0,1 a menos que 25 por cento em peso com base no peso da formulação de mistura polimérica; (4) prover um agente promotor de aderência, sendo que o dito agente promotor de aderência compreende de 10 a 30 por cento em peso com base no peso da formulação de mistura polimérica; (5) prover, opcionalmente, um óleo mineral, sendo que o dito óleo mineral compreende de 1 a 4 por cento em peso com base no peso da formulação de mistura polimérica; (6) misturar sob fusão a dita composição de copolímero a base de etileno, a dita composição de polímero olefínico clorado, a dita carga, o dito agente

promotor de aderência, e o dito óleo mineral opcional; e (7) produzir dessa maneira a dita formulação de mistura polimérica.

[007] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma estrutura de multicamadas compreendendo (1) uma camada pelicular compreendendo uma folha derivada de uma formulação de mistura polimérica compreendendo: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral, (2) opcionalmente uma camada interna derivada de uma dispersão aquosa; e (3) uma camada substrato, sendo que a dita camada interna está disposta entre a dita camada pelicular e a dita camada substrato.

[008] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê um método para confeccionar a estrutura de multicamadas inventiva compreendendo as etapas de (1) laminar uma folha derivada de uma formulação de mistura polimérica compreendendo (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral, num substrato, opcionalmente, na presença de uma dispersão aquosa sobre pelo menos uma superfície do dito substrato; e (2) formar dessa maneira a dita estrutura de

multicamadas compreendendo a dita camada pelicular, opcionalmente, uma camada interna derivada da dita dispersão aquosa; e a dita camada substrato.

[009] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma formulação de mistura polimérica, um método para produzir a mesma, estruturas de multicamadas compreendendo uma camada pelicular derivada de tais formulações de misturas poliméricas, e um método para confeccionar estruturas de multicamadas, de acordo com qualquer uma das incorporações anteriores, exceto que: (1) a formulação de mistura polimérica compreende ainda um agente estabilizante, um auxiliar de processamento, um pigmento, ou um plastificante; (2) a carga é carbonato de cálcio; (3) o agente promotor de aderência é copolímero poliolefínico enxertado com anidrido maleico ou copolímero poliolefínico enxertado com acrilato de etileno; (4) a estrutura de multicamadas é couro sintético apropriado para uso em várias aplicações de uso final incluindo, mas não se limitando a estofado automotivo, estofado de veículo recreativo, estofado marítimo, assento para hospitalidade, cobertura de equipamento de condicionamento físico, calçado, vestuário, faixas de propaganda, encerados, toldos, estofamento de móveis, lençóis hospitalares, roupagem médica, revestimento de pavimentos, revestimento de parede, cortina, capa de livro, e/ou bagagem; (5) a folha derivada da formulação de mistura polimérica é produzida via processo de calandragem ou processo de extrusão; e/ou (5) a estrutura de multicamadas compreende ainda um revestimento de topo.

Descrição detalhada da invenção

[010] A presente invenção provê uma formulação de mistura

polimérica, e uma estrutura de multicamadas compreendendo uma camada pelicular derivada da formulação de mistura polimérica, e método para confeccionar a mesma.

[011] A composição de mistura polimérica compreende: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral.

Composição de copolímero a base de etileno

[012] A composição de copolímero a base de etileno compreende um copolímero de etileno elastomérico. Copolímeros de etileno elastoméricos tais como copolímeros de etileno/alfa-olefina são copolímeros de etileno com pelo menos um comonômero de alfa-olefina de C_3-C_8. Exemplos de alfa-olefinas de C_3-C_8 incluem, mas não se limitam a propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, e 1-octeno. Copolímeros a base de etileno exemplares incluem, mas não se limitam a copolímeros de etileno/propileno, de etileno/buteno, de etileno/1-octeno, e copolímeros olefínicos em blocos tais como copolímeros de etileno em multiblocos.

[013] Copolímeros a base de etileno incluem, mas não se limitam a copolímeros de etileno e uma ou mais alfa-olefinas, por exemplo, 1-buteno, e/ou 1-octeno. Tais copolímeros de etileno e uma ou mais alfa-olefinas podem ser ramificados homogeneamente e substancialmente lineares ou lineares, tendo uma densidade na faixa de 0,860 a 0,890 g/cm^3, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 0,1 a 5 g/10 min.

[014] Descrevem-se copolímeros de etileno em multiblocos na

publicação internacional n° WO 2005/090427 e no pedido de patente U.S. serial n° 11/376.835, e podem ser usados como a composição de copolímero a base de etileno. Tal copolímero de etileno em multiblocos pode ser: (a) tendo M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m, em °C, e uma densidade, d, em g/cm^3, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (b) tendo M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguindo por um calor de fusão, ΔH, em J/g, e uma quantidade delta, ΔT, em °C, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48$°C para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C; ou (c) se distinguindo por uma recuperação elástica porcentual, R_e, em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida substrato revestido moldado por compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e tem uma densidade, d, em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (d) tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas

temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/α-olefina; ou (e) tendo um módulo de armazenamento a 25°C, G'(25°C), e um módulo de armazenamento a 100°C, G'(100°C), sendo que a razão G'(25°C) para G'(100°C) está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

[015] A composição de copolímero a base de etileno pode ser um copolímero de etileno em multiblocos igualmente: (a) tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, maior que cerca de 1,3; ou (b) tendo índice de blocos maior que zero e de até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, maior que cerca de 1,3.

[016] A formulação de mistura polimérica pode compreender de 40 a 60 por cento em peso da composição de copolímero a base de etileno com base no peso da formulação de mistura polimérica, por exemplo, de 45 a 60 por cento em peso; ou alternativamente, de 50 a 60 por cento em peso. Tais composições de copolímeros a base de etileno são obteníveis comercialmente com as denominações comerciais ENGAGE™ de The Dow Chemical Company, INFUSE™ de The Dow Chemical Company, EXACT™ de ExxonMobil Chemical Company, ou TAFMER™ de Mitsui Chemical.

Composição de polímero olefínico clorado

[017] A composição de polímero olefínico clorado é

selecionada do grupo consistindo de (a) homopolímeros de polietileno clorado e (b) copolímeros clorados preparados a partir de poliolefinas que contêm unidades copolimerizadas de (I) etileno e (II) monômero copolimerizável. O polímero olefínico clorado pode incluir, opcionalmente, grupos cloro-sulfonila. Isto é, a cadeia polimérica terá grupos cloro pendentes e grupos cloro-sulfonila. Tais polímeros são conhecidos como polímeros olefínicos cloro-sulfonados. Polímeros olefínicos clorados representativos incluem, mas não se limitam a (a) homopolímeros de etileno clorados e cloro-sulfonados e (b) copolímeros clorado e cloro-sulfonados de etileno e pelo menos um monômero insaturado etilenicamente selecionado do grupo consistindo de alfa-olefinas de C_3-C_{10}; ésteres de alquila de C_1-C_{12} de ácidos monocarboxílicos de C_3-C_{20}; ácidos mono ou dicarboxílicos de C_3-C_{20}; anidridos de ácidos dicarboxílicos insaturados de C_4-C_8; e ésteres de vinila de ácidos carboxílicos saturados de C_2-C_{18}. Incluem-se também copolímeros enxertados clorados e cloro-sulfonados. Exemplos específicos de polímeros apropriados incluem, mas não se limitam a polietileno clorado; polietileno cloro-sulfonado; copolímeros de etileno/acetato de vinila clorados; copolímeros de etileno/acetato de vinila cloro-sulfonados; copolímeros de etileno/ácido acrílico clorados; copolímeros de etileno/ácido acrílico cloro-sulfonados; copolímeros de etileno/ácido metacrílico clorados; copolímeros de etileno/ácido metacrílico cloro-sulfonados; copolímeros de etileno/acrilato de metila clorados; copolímeros de etileno/metacrilato de metila clorados; copolímeros de etileno/metacrilato de n-butila; copolímeros de etileno/metacrilato de glicidila; copolímeros enxertados

clorados de etileno e ácido maleico; copolímeros clorados de etileno com propileno, buteno, 3-metil-1-penteno, ou octeno e copolímeros cloro-sulfonados de etileno com propileno, buteno, 3-metil-1-penteno, ou octeno. Os copolímeros pode ser dipolímeros, terpolímeros, ou copolímeros de ordem superior. Polímeros olefínicos clorados exemplares alternativos incluem, mas não se limitam a polietileno clorado e copolímeros clorados de etileno/acetato de vinila.

[018] Os polímeros olefínicos clorados e os polímeros olefínicos cloro-sulfonados pode ser preparados, por exemplo, a partir de resinas que são ramificadas ou não ramificadas. A cloração ou cloro-sulfonação das resinas-base pode ocorrer em suspensão, solução, estado sólido ou leito fluidizado. Processos de cloração em suspensão via radicais livres estão descritos e ensinados nas patentes U.S. n°s 3.454.544 e 4.767.823 e nas referências citadas nelas. Tais processos envolvem preparação de uma suspensão aquosa de um polímero de etileno finamente dividido que depois é clorado. Divulga-se um exemplo de processo de cloração em solução via radicais livres na patente U.S. n° 4.591.621. Os polímeros podem também ser clorados em leitos fundidos ou fluidizados, por exemplo, tal como ensinado na patente U.S. n° 4.767.823. De modo geral, executam-se os processos de cloro-sulfonação em suspensão, mas processos em suspensão e em não solvente também são conhecidos. Descreve-se a preparação de polímeros olefínicos cloro-sulfonados nas patentes U.S. n°s 2.586.363, 3.296.222, 3.299.014, e 5.242.987.

[019] A formulação de mistura polimérica pode compreender de 15 a 40 por cento em peso da composição de polímero olefínico clorado com base no peso da formulação de mistura

polimérica; por exemplo, de 20 a 30 por cento em peso. Composições de polímeros olefínicos clorados incluem TYRIN™ obtenível de The Dow Chemical Company, ou HYPALON™ (clorossulfonado) de DuPont Performance Elastomers.

[020] A carga é selecionada do grupo consistindo de volastonita, negro de fumo, carbonatos metálicos tal como carbonato de cálcio, sulfatos metálicos tal como sulfato de cálcio, talco, argila ou fibras de grafite. Numa incorporação, a carga é, por exemplo, carbonato de cálcio. Opcionalmente, a formulação de mistura polimérica pode compreender de 0,1 a 25 por cento em peso de uma ou mais cargas com base no peso da formulação de mistura polimérica, por exemplo, de 5 a 15 por cento em peso.

Agente promotor de aderência

[021] O agente promotor de aderência é um aditivo polimérico que facilita a aderência da camada pelicular compreendendo uma folha derivada da formulação de mistura polimérica num substrato. Agentes promotores de aderência exemplares incluem, mas não se limitam a poliolefinas com funcionalidade ácido ou derivado de ácido. Em geral, tais poliolefinas com funcionalidade ácido ou derivado de ácido são produzidas copolimerizando um monômero de ácido ou derivado de ácido com uma alfa-olefina ou mistura de alfa-olefinas ou enxertando o monômero numa poliolefina, por exemplo, polietileno. Também podem ser usados ionômeros destas poliolefinas com funcionalidade ácido ou derivado de ácido. Os monômeros de ácidos ou derivados de ácidos copolimerizados ou enxertados para obter as poliolefinas modificadas são ácidos carboxílicos insaturados etilenicamente ou derivados de ácidos, tais como anidridos de

ácidos, ésteres, sais ou similares. Os monômeros úteis incluem, mas não se limitam a ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico (MAH), anidrido do ácido 4-metil-ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anidrido do ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido do ácido 1,2,3,4,5,8,9,10-octaidro-naftaleno-2,3-dicarboxílico, anidrido do ácido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido tetraidroftálico, anidrido do ácido norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico, e anidrido do ácido x-metil-biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico (XMNA).

[022] Numa incorporação, a poliolefina modificada, isto é, funcionalizada pode ser obtida enxertando um ácido carboxílico insaturado etilenicamente ou derivado tais com ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, e particularmente anidrido maleico (MAH) na cadeia principal de poliolefina. Copolímeros de poliolefina enxertada com anidrido maleico exemplares incluem, mas não se limitam a AMPLIFY™ GR 216 obtenível comercialmente de The Dow Chemical Company.

[023] Ácidos carboxílicos α,β-insaturados etilenicamente apropriados incluem, mas não se limitam a ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácido monometil maleico, e misturas dos mesmos. Preferivelmente, os ácidos carboxílicos α,β-insaturados etilenicamente são selecionados do grupo consistindo de ácido acrílico, ácido metacrílico, e misturas dos mesmos. Exemplos de copolímeros de etileno/ácido acrílico incluem copolímeros PRIMACOR™ obteníveis de The Dow Chemical Company, e copolímeros de etileno/ácido metacrílico NUCREL™ obteníveis de DuPont.

[024] Exemplos de ésteres preferidos de ácidos carboxílicos insaturados incluem, mas não se limitam a acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de isopropila, metacrilato de isopropila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de isobutila, metacrilato de isobutila, acrilato de terciobutila, metacrilato de terciobutila, acrilato de octila, metacrilato de octila, acrilato de undecila, metacrilato de undecila, acrilato de octadecila, metacrilato de octadecila, acrilato de dodecila, metacrilato de dodecila, acrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de 2-etil-hexila, acrilato de isobornila, metacrilato de isobornila, acrilato de laurila, metacrilato de laurila, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, acrilato de poli(glicol etilênico, metacrilato de poli(glicol etilênico), metil éter acrilato de poli(glicol etilênico), metil éter metacrilato de poli(glicol etilênico), beenil éter acrilato de poli(glicol etilênico), beenil éter metacrilato de poli(glicol etilênico), 4-nonil fenil éter acrilato de poli(glicol etilênico), 4-nonil fenil éter metacrilato de poli(glicol etilênico), fenil éter acrilato de poli(glicol etilênico), fenil éter metacrilato de poli(glicol etilênico), maleato de dimetila, maleato de dietila, maleato de dibutila, fumarato de dimetil, fumarato de dietila, fumarato de dibutila, fumarato de dimentila, acetato de vinila, propionato de vinila, e similares e misturas dos mesmos. Preferivelmente, os outros comonômeros insaturados são selecionados do grupo consistindo de acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de butila, metacrilato de

butila, metacrilato de glicidila, acetato de vinila, em misturas dos mesmos. Exemplos comerciais incluem copolímeros AMPLIFY™ EA, que são copolímeros de etileno/acrilato de etila, obteníveis de The Dow Chemical Company.

[025] Ionômeros apropriados podem ser compostos iônicos que são copolímeros de unidades derivadas de alfa-olefinas de C_2 a C_4 (etileno é aqui incluído como uma "α-olefina"), e ácidos carboxílicos α,β-insaturados etilenicamente de C_3 a C_6, e que contêm uma ou mais espécies de íons metálicos associados com os grupos ácidos pendentes do polímero. Ionômeros típicos e métodos de produção dos mesmos estão divulgados, por exemplo, em WO 98/52981, WO 95/11929, WO 96/23009, WO 97/11995, e WO 97/02317.

[026] Os íons metálicos não complexados apropriados para formar os copolímeros iônicos compreendem íons monovalentes, bivalentes ou trivalentes dos Grupos 1 a 13 da Tabela Periódica dos Elementos. Incorporações incluem os seguintes íons metálicos: Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Ag^+, Hg^+, Cu^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Al^{2+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+} e Yt^{3+}. Nos vários íons mencionados acima, Mg^{2+}, Na^+ e Zn^{2+} são íons metálicos usados em incorporações desejáveis. A reação dos grupos ácido carboxílico do ionômero e um íon metálico derivado de um composto metálico desejável (óxido metálico, cloreto metálico, etc.) é referida como "neutralização".

[027] São desejáveis ionômeros compreendendo copolímeros de unidades derivadas de etileno e unidades derivadas de ácido acrílico (AA). Exemplos de ionômeros obteníveis comercialmente incluem, mas não se limitam à série IOTEK™ tais como IOTEK™ 8000, um ionômero a base de etileno

neutralizado de sódio a 45% de ácido acrílico a 15% em peso, e IOTEK™ 7030, um ionômero a base de etileno neutralizado de zinco a 25% de ácido acrílico a 15% em peso, obteníveis de ExxonMobil Chemical Company, e resinas SURLYN™ obteníveis de DuPont Company, e AMPLIFY™ obtenível de The Dow Chemical Company.

[028] Estes ionômeros também podem ser neutralizados com aminas. Os copolímeros de etileno/ácido são neutralizados com uma ou mais aminas num nível de cerca de 1 a cerca de 100% molar, com base no teor total de ácido carboxílico de copolímero. As aminas podem ser alifáticas ou cicloalifáticas. Elas podem ser diaminas, triaminas, ou poliaminas. Elas podem incorporar funções amina primária, funções amina secundária, ou misturas das mesmas. A amina componente pode incorporar funções amina primária. A amina componente pode incorporar de 2 a 100 átomos de carbono. Alternativamente, a amina componente pode incorporar de 2 a 50 átomos de carbono. Aminas exemplares incluem, mas não se limitam a etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metil-propano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodimaina, 1,7-diamino-heptano, 1,8-diamino-octano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, bis(4-amino-ciclo-hexil)metano, dietileno-triamina, beta,beta'-diamino-dietil éter, beta, beta'-diamino-dietil tioéter, 4,9-dioxa-1,12-dodecano diamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecano-diamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina, 3,3'-imino-bis- propilamina, espermidina, bis(hexametileno)triamina, trietileno-tetramina,

N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, N,N'-bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, espermina, tris(2-aminoetil)amina, tetraetileno-pentamina, pentaetileno-hexamina, fenileno dietilamina, 1,3-diamino-metil-xileno, 4,4'-metileno-bis(2-metil-ciclo-hexilamina), 1,2-diamino-ciclo-hexano, 1,3-diamino-ciclo-hexano, 1,4-diamino-ciclo-hexano, bis(1,3-aminometil)ciclo-hexano, isoforona diamina, 1,8-diamino-p-mentano, piperazina, 4,4'-trimetileno-diperidina, e similares e misturas das mesmas. Pode-se calcular o grau de neutralização a partir da quantidade de amina adicionada a um copolímero de teor de ácido conhecido, ou ele pode ser medido diretamente através de métodos analíticos estabelecidos, descritos, por exemplo, na patente U.S. n° 3.328.367. Alternativamente, o grau de neutralização pode ser calculado com base nas mudanças no espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero, tal como descrito na patente U.S. n° 3.471.460. Numa incorporação, copolímeros ácidos de etileno neutralizados com amina são neutralizados de cerca de 10 a cerca de 90% molar com aminas com base no número total de equivalentes de resíduos de ácidos carboxílicos copolimerizados no copolímero ácido de etileno. Numa incorporação alternativa, os copolímeros ácidos de etileno neutralizados com amina são neutralizados de cerca de 20 a cerca de 80% molar com aminas.

[029] A formulação de mistura polimérica compreende de 10 a 30 por cento em peso de um ou mais agentes promotores de aderência com base no peso da formulação de mistura polimérica, por exemplo, de 15 a 20 por cento em peso.

[030] A formulação de mistura polimérica pode compreender

ainda um ou mais aditivos dos tipos convencionalmente adicionados em polímeros ou composições poliméricas. Estes aditivos incluem, por exemplo, óleos de processo, antioxidantes, modificadores de tensão superficial, agentes antiaderentes, dispersantes, agentes de expansão, EAOs lineares ou substancialmente lineares, LDPE, LLDPE, lubrificantes, agentes reticuladores tais como peróxidos, agentes antimicrobianos tais como organometálicos, isotiazolonas, compostos orgânicos de enxofre e mercaptanas; antioxidantes tais como fenólicos, aminas secundárias, fosfitos e tio ésteres; agentes antiestáticos tais como compostos de amônio quaternário, aminas, e compostos etoxilados, propoxilados ou de glicerol; estabilizantes hidrolítico; lubrificantes tais como ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres, amidas graxas, estearatos metálicos, ceras parafínicas e microcristalinas, silicones e ésteres de ácido ortofosfórico; agentes desmoldantes tais como sólidos em pó ou em partículas finas, sabões, ceras, silicones, poliglicóis e ésteres complexos tal como tri-estearato de trimetilolpropano ou tetra-estearato de pentaeritritol; pigmentos, corantes e tinturas; plastificantes tais como ésteres de ácidos dibásicos (ou seus anidridos) com álcoois monoídricos tais como o-ftalatos, adipato e benzoatos; estabilizantes térmicos tais como mercaptídeos orgânicos de estanho, octil éster de ácido tio glicólico e um carboxilato de bário ou cádmio; estabilizadores de luz ultravioleta usados como uma amina impedida, um o-hidroxi-fenil-benzotriazol, 2-hidroxi-4-alcoxi-benzofenona, um salicilato, um ciano acrilato, um quelato de níquel e malonato de benzilideno e oxalanilida; e zeólitos, peneiras moleculares e

outros desodorizantes conhecidos. Técnicos habilitados podem selecionar rapidamente qualquer combinação apropriada de aditivos e de quantidades de aditivos bem como o método para incorporar os aditivos na composição sem experimentação indevida. Tipicamente, se usado, cada um dos aditivos acima não ultrapassa 40 por cento em peso, com base no peso total da formulação de mistura polimérica, e vantajosamente é de cerca de 0,01 a cerca de 20 por cento em peso; alternativamente de cerca de 0,01 a cerca de 15 por cento em peso; e em outra alternativa, de cerca de 0,1 a 10 por cento em peso.

[031] São aditivos preferidos os óleos de processo que, frequentemente, são usados para reduzir qualquer uma ou mais de viscosidade, dureza, e/ou propriedades de módulo da formulação de mistura polimérica. Os óleos de processo mais comuns têm designações particulares de ASTM dependendo de se eles são classificados como óleos parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Em geral, um técnico habilitado no processamento de elastômeros reconhecerá qual tipo de óleo será o mais vantajoso. Quando usados, os óleos de processo estão desejavelmente presentes numa quantidade dentro dos limites de uma faixa de 1 a 40 por cento em peso, com base no peso da formulação de mistura polimérica; por exemplo, de 1 a 4 por cento em peso. Tais óleos de processo obteníveis comercialmente com a denominação comercial PARALUX de Chevron Texaco Global Lubricants.

[032] O processo para produzir a formulação de mistura polimérica compreende as etapas de: (1) prover uma composição de copolímero a base de etileno; (2) prover uma composição de polímero olefínico clorado; (3) prover uma carga; (4) prover

um agente promotor de aderência; (5) prover, opcionalmente, um óleo mineral; (6) misturar sob fusão a dita composição de copolímero a base de etileno, a dita composição de polímero olefínico clorado, a dita carga, o dito agente promotor de aderência, e o dito óleo mineral opcional; e (7) produzir dessa maneira a dita formulação de mistura polimérica. Em processo, os componentes descritos acima podem ser misturados fundidos via qualquer método convencional; por exemplo, os componentes descritos acima podem ser misturados fundidos via uma extrusora, por exemplo, uma extrusora de um só fuso ou uma extrusora de dois fusos, um misturador Banbury, laminador, e similares. De modo geral, tais métodos são conhecidos de uma pessoa habilitada na técnica.

[033] A formulação de mistura polimérica pode estar na forma de sólidos particulados variando em tamanho de pós a lascas. Tipicamente, definem-se pós como sólidos particulados com um tamanho médio de partícula menor que 2000 mícrons. De modo geral, mas não exclusivamente, pelotas são sólidos particulados formados através de processos de extrusão e pelotização, com um tamanho médio típico de partícula maior que 2 mm, tipicamente de 2-4 mm. Tipicamente, micro pelotas têm um tamanho médio de partícula menor que o de uma pelota padrão ainda maior que as capacidades gerais de matrizes comerciais. O tamanho médio de partícula de micro pelotas variam de 300 mícrons a 2 mm. Geralmente, as micro pelotas exibem uma forma semi-esferoidal. Lascas são sólidos particulados não em pelotas maiores com tamanhos médios de partículas maiores que 2 mm.

[034] A formulação de mistura polimérica pode ser moldada em couro sintético para várias aplicações de uso final

incluindo, mas não se limitando a estofado automotivo, estofado de veículo recreativo, estofado marítimo, assento para hospitalidade, cobertura de equipamento de condicionamento físico, calçado, vestuário, faixas de propaganda, encerados, toldos, estofamento de móveis, lençóis hospitalares, roupagem médica, revestimento de pavimentos, revestimento de parede, cortina, capa de livro, e/ou bagagem.

[035] A estrutura de multicamadas de acordo com a presente invenção compreende (1) uma camada pelicular compreendendo uma folha derivada da formulação de mistura polimérica compreendendo: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral, (2) opcionalmente uma camada interna derivada de uma dispersão aquosa; e (3) uma camada substrato, sendo que a dita camada interna está disposta entre a dita camada pelicular e a dita camada substrato.

[036] O método para confeccionar a estrutura de multicamadas inventiva compreende as etapas de (1) laminar uma folha derivada de uma formulação de mistura polimérica compreendendo (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral, num substrato, opcionalmente, na presença de

uma dispersão aquosa sobre pelo menos uma superfície do dito substrato; e (2) formar dessa maneira a dita estrutura de multicamadas compreendendo a dita camada pelicular, opcionalmente, uma camada interna derivada da dita dispersão aquosa; e a dita camada substrato.

[037] Em geral, se molda a formulação de mistura polimérica numa folha via, por exemplo, processo de calandragem ou processo de extrusão, e depois a folha é laminada num substrato, opcionalmente, na presença de uma camada interna derivada de uma dispersão aquosa sobre pelo menos uma superfície do substrato, formando assim, a estrutura de multicamadas compreendendo a camada pelicular, opcionalmente, uma camada interna derivada da dispersão aquosa, e a camada substrato. A camada pelicular da estrutura de multicamadas pode ser tratada ainda por um revestimento de topo.

[038] O substrato é um pano tecido ou não tecido ou uma película compreendendo poliéster e/ou polipropileno. Tais substratos e método para prepara-los são geralmente conhecidos de uma pessoa habilitada na técnica.

[039] A camada pelicular tem uma espessura na faixa de 0,13 a 0,89 mm (5 a 35 milipolegadas); por exemplo, de 0,13 a 0,64 mm (5 a 25 milipolegadas). A camada interna tem uma espessura menor que 0,13 mm (5 milipolegadas); por exemplo, de 0,03 a 0,13 mm (1 a 5 milipolegadas). A camada substrato tem uma espessura na faixa de 0,13 a 0,64 mm (5 a 25 milipolegadas); por exemplo, de 0,13 a 0,3 mm (5 a 10 milipolegadas). A estrutura de multicamadas tem uma espessura na faixa de 03 a 1,4 mm (10 a 55 milipolegadas); por exemplo, de 0,3 a 0,89 mm (10 a 55 milipolegadas); por exemplo, de 0,3 a 0,89 mm (10 a

35 milipolegadas); ou alternativamente, de 0,38 a 0,76 mm (15 a 30 milipolegadas).

[040] Noutra incorporação, prepara-se uma folha derivada da composição de mistura polimérica via, por exemplo, processo de calandragem ou processo de extrusão. Depois, a folha e o substrato são laminados juntos via processo de laminação para formar uma estrutura de multicamadas compreendendo uma camada pelicular compreendendo uma folha derivada da formulação de mistura polimérica, e uma camada substrato.

[041] Noutra incorporação aplica-se a dispersão aquosa no substrato, por exemplo, via processo de revestimento por imersão, processo de aspersão, e/ou processo de espalhamento sobre pelo menos uma superfície do substrato, para formar um substrato revestido. Aquece-se o substrato para remover pelo menos uma porção da água da dispersão aquosa. Numa incorporação, aquece-se o substrato revestido durante um intervalo de tempo suficiente numa temperatura maior que o ponto de fusão do um ou mais polímeros termoplásticos para remover pelo menos uma porção da água, por exemplo, pelo menos 90 por cento da água, e consequentemente, formar uma película associada com o dito substrato. Prepara-se uma folha derivada da composição de mistura polimérica, por exemplo, via processo de calandragem ou processo de extrusão. A folha e o substrato são então laminados juntos via processo de laminação para formar uma estrutura de multicamadas compreendendo uma camada pelicular compreendendo uma folha derivada da formulação de mistura polimérica, uma camada interna derivada de uma dispersão aquosa, e uma camada substrato, sendo que a camada interna está disposta entre a camada pelicular e a camada substrato.

Dispersão aquosa

[042] A dispersão aquosa compreende o produto de amassamento sob fusão de um ou mais polímeros termoplásticos e um ou mais agentes estabilizantes na presença de água e um ou mais agentes de neutralização, sendo que a dispersão aquosa tem um tamanho médio volumétrico de partícula na faixa de 0,05 a 5 μm, um pH na faixa de 8 a 11, um teor total de sólidos na faixa de 35 a 65 por cento em peso de um ou mais polímeros termoplásticos e um ou mais agentes estabilizantes, e/ou de 35 a 65 por cento em peso de água com base no peso da dispersão aquosa.

[043] O método para produzir a dispersão aquosa compreende as etapas de (1) amassar sob fusão um ou mais polímeros termoplásticos e um ou mais agentes estabilizantes na presença de água e um ou mais agentes de neutralização para formar uma mistura emulsionada; (2) diluir ainda a dita mistura emulsionada com água adicional enquanto, opcionalmente, se remove ainda calor da dita mistura emulsionada; (3) formar dessa maneira partículas poliméricas sólidas dispersas em água; (4) produzir dessa forma a dita dispersão aquosa. O teor inicial de água para formar a mistura emulsionada é tipicamente menor que 5 por cento em peso; por exemplo, de 1 a 3 por cento em peso de água com base no peso da mistura emulsionada. A etapa de diluição adicional aumenta o teor de água da dispersão para uma faixa de 35 a 65 por cento em peso de água com base no peso da dispersão.

Polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas

[044] A dispersão aquosa compreende de 5 a 99 por cento em peso de um ou mais polímeros termoplásticos, com base no teor

total de sólidos da dispersão; por exemplo, de 15 a 99, ou de 15 a 90, ou de 15 a 80, ou de 15 a 75, ou de 30 a 70, ou de 35 a 65 por cento em peso com base no teor total de sólidos da dispersão aquosa.

[045] Exemplos de materiais termoplásticos apropriados para tais dispersões aquosas incluem, mas não se limitam a homopolímeros e copolímeros (incluindo elastômeros) de uma ou mais alfa-olefinas tais como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, e 1-dodeceno, tipicamente representados por polietileno, polipropileno, poli(1-buteno), poli(3-metil-1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poli(3-metil-1-penteno), copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/1-buteno, e copolímero de propileno/1-buteno; copolímeros (incluindo elastômeros) de uma alfa-olefina com um dieno conjugado ou não conjugado, tipicamente representados por copolímero de etileno/butadieno e copolímero de etileno/etilideno norborneno; e poliolefinas (incluído elastômeros) tais como copolímeros de duas ou mais alfa-olefinas com um dieno conjugado ou não conjugado, tipicamente representados por copolímero de etileno/propileno/butadieno, copolímero de etileno/propileno/diciclopentadieno, copolímero de etileno/propileno/1,5-hexadieno, e copolímero de etileno/propileno/etilideno norborneno; copolímeros de etileno/composto de vinila tal como copolímero de etileno/acetato de vinila, copolímero de etileno/álcool vinílico, copolímero de etileno/cloreto de vinila, copolímeros de etileno/ácido acrílico ou de etileno/ácido metacrílico, e copolímero de etileno/(met)acrilato;

copolímeros estirênicos (incluindo elastômeros) tais como poliestireno, ABS, copolímero de acrilonitrila/estireno, copolímero de α-metil-estireno/estireno, copolímero de estireno/álcool vinílico, copolímeros de estireno/acrilatos tais como de estireno/acrilato de metila, de estireno/acrilato de butila, de estireno/metacrilato de butila, e de estireno/butadieno e polímeros de estireno reticulados; e copolímeros em blocos de estireno (incluindo elastômeros) tal como copolímero de estireno/butadieno e hidrato do mesmo, e copolímero em triblocos de estireno/isopreno/estireno; compostos polivinílicos tais como poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), copolímero de cloreto de vinila/cloreto de vinilideno, poli(acrilato de metila), e poli(metacrilato de metila); poliamidas tais como náilon 6, náilon 6,6, e náilon 12; poliésteres termoplásticos tais como poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno); policarbonato, poli(óxido de fenileno), e similares; e resinas vítreas a base de hidrocarbonato, incluindo polímeros de poli(diciclopentadieno) e polímeros (copolímeros, terpolímeros) afins; mono-olefinas saturadas tais como acetato de vinila, propionato de vinila, versatato de vinila, e butirato de vinila e similares; ésteres vinílicos tais como ésteres de ácidos monocarboxílicos, incluindo acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de dodecila, acrilato de n-octila, acrilato de fenila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, e metacrilato de butila e similares; acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, misturas dos mesmos; resinas produzidas por metátese com

abertura de anel e polimerização por metátese cruzada e similares. Estas resinas podem ser usadas sozinhas ou em combinações de duas ou mais.

[046] (Met)acrilatos exemplares, como polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas incluem, mas não se limitam a acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de hexila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de octila e acrilato de isoctila, acrilato de n-decila, acrilato de isodecila, acrilato de terciobutila, metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de hexila, metacrilato de isobutila, metacrilato de isopropila bem como acrilato de 2-hidroxi-etila e acrilamida. Os (met)acrilatos preferidos são: acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de octila, acrilato de isoctila, metacrilato de metila e metacrilato de butila. Outros (met)acrilatos apropriados que podem ser polimerizados a partir de monômeros incluem acrilatos e metacrilatos de alquila inferior incluindo monômeros de éster acrílico e metacrílico: acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de decila, acrilato de isobornila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-propila, metacrilato de isopropila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de secbutila, metacrilato de ciclo-hexila, metacrilato de isodecila, metacrilato de isobornila, metacrilato de terciobutil amino etila, metacrilato de estearila, metacrilato de glicidila, metacrilato de diciclopentenila, metacrilato de fenila.

[047] Em incorporações selecionadas, os polímeros

termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem compreender, por exemplo, uma ou mais poliolefinas selecionadas do grupo consistindo de copolímeros de etileno/alfa-olefina, copolímeros de propileno/alfa-olefina, e copolímeros olefínicos em blocos. Em particular, em incorporações selecionadas, os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem compreender uma ou mais poliolefinas não polares.

[048] Em incorporações específicas, podem ser usadas poliolefinas tais como polipropileno, polietileno, copolímeros dos mesmos, e misturas dos mesmos, bem como terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Em algumas incorporações, polímeros olefínicos exemplares incluem polímeros homogêneos descritos na patente U.S. n° 3.645.992; polietileno de alta densidade (HDPE) descrito na patente U.S. n° 4.076.698; polietileno de baixa densidade linear ramificado heterogeneamente (LLDPE); polietileno linear de ultrabaixa densidade ramificado heterogeneamente (ULDPE); copolímeros lineares de etileno/alfa-olefina ramificados heterogeneamente; polímeros substancialmente lineares de etileno/alfa-olefina ramificados homogeneamente, que podem ser preparados, por exemplo, por processos divulgados nas patentes U.S. n°s 5.272.236 e 5.278.2725; e copolímeros e polímeros de etileno polimerizados em alta pressão via radicais livres tal como polietileno de baixa densidade (LDPE) ou polímeros de etileno/acetato de vinila (EVA). Polímeros substancialmente lineares de etileno/alfa-olefina são obteníveis comercialmente com a denominação comercial AFFINITY™ de The Dow Chemical Company.

[049] Em outras incorporações particulares, os polímeros

termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem ser, por exemplo, polímeros a base de etileno/acetato de vinila (EVA). Em outras incorporações, os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem ser, por exemplo, polímeros a base de etileno/acrilato de metila (EMA). Em outras incorporações particulares, os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem ser, por exemplo, copolímeros ou interpolímeros de etileno/buteno, de etileno/hexeno, ou de etileno/octeno. Em outras incorporações particulares, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ser, por exemplo, um copolímero ou interpolímero de propileno/etileno ou de propileno/etileno/buteno.

[050] Em determinadas outras incorporações, os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem ser, por exemplo, um polímero semicristalino e por ter um ponto de fusão menor que 110°C. Noutra incorporação, o ponto de fusão pode ser de 25 a 100°C. Noutra incorporação, o ponto de fusão pode estar entre 40 e 85°C.

[051] Numa incorporação particular, o polímero termoplástico é um copolímero de propileno/alfa-olefina, que se distingue por ter sequências de propileno substancialmente isotáticas. "Sequências de propileno substancialmente isotáticas" significa que as sequências têm uma tríade isotática (mm) medida por NMR de ^{13}C maior que cerca de 0,85; alternativamente, maior que cerca de 0,90; noutra alternativa, maior que cerca de 0,92; e noutra alternativa, maior que cerca de 0,93. As tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e estão descritas, por exemplo, na patente U.S. n° 5.504.172 e na publicação internacional n° WO 00/01745, que se referem à sequência isotática em termos de

uma tríade unitária na cadeia molecular de copolímero determinada por espectros de NMR de ^{13}C.

[052] O copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,1 a 25 g/10 min, medida de acordo com ASTM D-1238 (a 230°C/2,16 kg). Todos os valores individuais e subfaixas de 0,1 a 25 g/10 min estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, a taxa de fluxo de fundido pode ser de um limite inferior de 0,1 g/10 min, 0,2 g/10 min, 0,5 g/10 min, 2 g/10 min, 4 g/10 min, 5 g/10 min, 10 g/10 min, ou 15 g/10 min a um limite superior de 25 g/10 min, 20 g/10 min, 18 g/10 min, 15 g/10 min, 10 g/10 min, 8 g/10 min, ou 5 g/10 min. Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 0,1 a 20 g/10 min; ou de 0,1 a 18 g/10 min; ou de 0,1 a 15 g/10 min; ou de 0,1 a 12 g/10 min; ou de 0,1 a 10 g/10 min; ou de 0,1 a 5 g/10 min.

[053] O copolímero de propileno/alfa-olefina tem uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g) a 30 por cento em peso (um calor de fusão menor que 50 J/g). Todos os valores individuais e subfaixas de 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g) a 30 por cento em peso (um calor de fusão menor que 50 J/g) estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, a cristalinidade pode ser de um limite inferior de 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g), 2,5 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 4 J/g), ou 3 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 5 J/g) a um limite superior de 30 por cento em peso (um calor de fusão menor que 50 J/g), 24 por cento em peso (um calor de fusão menor que 40 J/g), 15 por cento em peso (um

calor de fusão menor que 24,8 J/g) ou 7 por cento em peso (um calor de fusão menor que 11 J/g). Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina tem uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g) a 24 por cento em peso (um calor de fusão menor que 40 J/g); ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina tem uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g) a 15 por cento em peso (um calor de fusão menor que 24,8 J/g); ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina tem uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g) a 7 por cento em peso (um calor de fusão menor que 11 J/g); ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina tem uma cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão de pelo menos 2 J/g) a 5 por cento em peso (um calor de fusão menor que 8,3 J/g). Mede-se a cristalinidade via método de calorimetria diferencial de varredura (DSC), segundo aquecimento. O copolímero de propileno/alfa-olefina compreende unidades derivadas de propileno e unidades poliméricas derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas. Comonômeros exemplares utilizados para preparar o copolímero de propileno/alfa-olefina são alfa-olefinas de C_2 e de C_4 a C_{10}, por exemplo, alfa-olefinas de C_2, C_4, C_6 e C_8.

[054] O copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 1 a 40 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 a 40 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a porcentagem em peso de unidades

derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas pode ser de um limite inferior de 1, 3, 4, 5, 7, ou 9 por cento em peso a um limite superior de 40, 35, 30, 27, 20, 15, 12, ou 9 por cento em peso. Por exemplo, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 1 a 35 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 1 a 30 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 3 a 20 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas; ou alternativamente, o copolímero de propileno/alfa-olefina compreende de 3 a 15 por cento em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas.

[055] O copolímero de propileno/alfa-olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD), definido como peso molecular médio ponderal dividido por peso molecular médio numérico (M_w/M_n) menor ou igual a 3,5; alternativamente menor ou igual a 3,0; ou noutra alternativa, de 1,8 a 3,0.

[056] Descrevem-se ainda detalhadamente tais copolímeros de propileno/alfa-olefina nas patentes U.S. n°s 6.960.635 e 6.525.157. Tais copolímeros de propileno/alfa-olefina são obteníveis comercialmente de The Dow Chemical Company com a denominação comercial VERSIFY™, ou de ExxonMobil Chemical Company com a denominação comercial VISTAMAXX™.

[057] Numa incorporação, os copolímeros de propileno/alfa-olefina se caracterizam ainda por compreender (A) entre 60 e menos que 100, preferivelmente entre 80 e 99 e mais

preferivelmente entre 85 e 99 por cento em peso de unidades derivadas de propileno, e (B) entre mais que zero e 40, preferivelmente entre 1 e 20, mais preferivelmente entre 4 e 16 e ainda mais preferivelmente entre 4 e 15 por cento em peso de unidades derivadas de pelo menos um dentre etileno e/ou alfa-olefina de C_{4-10}; e contendo uma média de pelo menos 0,001, preferivelmente uma média de pelo menos 0,005 e mais preferivelmente uma média de pelo menos 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais, sendo que o termo "ramificação de cadeia longa", quando aqui usado com referência a copolímeros de propileno/alfa-olefina, refere-se a um comprimento de cadeia de pelo menos um (1) carbono a mais que uma ramificação de cadeia curta, e o termo "ramificação de cadeia curta", quando aqui usado, refere-se a um comprimento de cadeia de dois (2) carbonos menor que o número de carbonos no comonômero. Por exemplo, um interpolímero de propileno/1-octeno tem cadeias principais com ramificações de cadeia longa de pelo menos sete (7) carbonos em comprimento, mas estas cadeias principais têm também ramificações de cadeia curta de apenas seis (6) carbonos em comprimento. Tipicamente, o número máximo de ramificações de cadeia longa não ultrapassa 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos totais. Descrevem-se ainda detalhadamente tais copolímeros de propileno/alfa-olefina no pedido provisório de patente U.S. n° 60/988.999 e no pedido de patente internacional n° PCT/US08/ 82599.

[058] Em determinadas outras incorporações, os polímeros termoplásticos, por exemplo, copolímero de propileno/alfa-olefina, pode ser, por exemplo, um polímero semicristalino e pode ter um ponto de fusão menor que 110°C. Em incorporações

preferidas, o ponto de fusão pode ser de 25 a 100°C. Em incorporações mais preferidas, o ponto de fusão pode estar entre 40 e 85°C.

[059] Em outras incorporações selecionadas, copolímeros olefínicos em blocos, por exemplo, copolímero em multiblocos, tais como aqueles descritos na publicação internacional n° WO 2005/090427 e na publicação de pedido de patente U.S. n° US 2006/0199930, aqui incorporados por referência até o ponto em que descrevem tais copolímeros olefínicos em blocos e métodos de teste relevantes para os mesmos podem ser usados como os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas.

[060] Tal copolímero olefínico em blocos pode ser um interpolímero de etileno/alfa-olefina: (a) tendo uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m, em °C, e densidade, d, em g/cm^3, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (b) tendo M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguindo por um calor de fusão, ΔH, em J/g, e uma quantidade delta, ΔT, em °C, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48°C$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C; ou (c) se distinguindo por uma recuperação elástica porcentual, R_e, em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida substrato revestido moldado por compressão do interpolímero de

etileno/α-olefina, e tem uma densidade, d, em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (d) tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/α-olefina; ou (e) tendo um módulo de armazenamento a 25°C, G'(25°C), e um módulo de armazenamento a 100°C, G'(100°C), sendo que a razão G'(25°C) para G'(100°C) está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

[061] Tal copolímero olefínico em blocos, por exemplo, interpolímero de etileno/alfa-olefina também pode: (a) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, maior que cerca de 1,3; ou (b) ter índice de blocos médio maior que zero e de até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, maior que cerca de 1,3.

[062] Tais copolímeros de etileno em multiblocos são obteníveis comercialmente de The Dow Chemical Company com a denominação comercial INFUSE™.

[063] Em determinadas incorporações, o polímero termoplástico pode compreender, por exemplo, um polímero polar tendo um grupo polar como um comonômero ou como monômero enxertado. Em incorporações exemplares, os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem compreender, por exemplo, uma ou mais poliolefinas polares tendo um grupo polar como um comonômero ou como monômero enxertado. Poliolefinas polares exemplares incluem, mas não se limitam a copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA) ou de etileno/ácido metacrílico, tais como aqueles obteníveis comercialmente de The Dow Chemical Company com a denominação comercial PRIMACOR™, NUCREL™ obtenível de E.I. DuPont de Nemours, e ESCOR™ obtenível comercialmente de ExxonMobil Chemical Company e descritos nas patentes U.S. n°s 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437. Outros polímeros termoplásticos exemplares apropriados para dispersões aquosas incluem, mas não se limitam a copolímero de etileno/acrilato de etila (EEA), copolímero de etileno/metacrilato de metila (EMMA), e copolímero se etileno/acrilato de butila (EBA).

[064] Numa incorporação, os polímeros termoplásticos apropriados para dispersões aquosas podem compreender, por exemplo, uma poliolefina polar selecionada do grupo consistindo de copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico, e combinações dos mesmos, e o agente estabilizante pode compreender, por exemplo, uma poliolefina polar selecionada do grupo consistindo de copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico, e combinações dos mesmos, entretanto, contanto que o polímero-base possa ter, por exemplo, um índice de acidez, medido de acordo com ASTM

D-974, menor que o do agente estabilizante.

Agente estabilizante

[065] A dispersão aquosa pode compreender ainda pelo menos um ou mais agentes estabilizantes, referidos aqui também como agentes de dispersão ou dispersantes, para promover a formação de uma dispersão estável. Preferivelmente, o agente estabilizante pode ser um agente estabilizante externo.

[066] A dispersão aquosa compreende de 1 a 50 por cento em peso de um ou mais estabilizantes, com base no teor total de sólidos da dispersão aquosa; por exemplo, de 1 a 25, ou alternativamente, de 1 a 35, ou alternativamente, de 1 a 40, ou alternativamente, de 1 a 45 por cento em peso de um ou mais estabilizantes, com base no teor total de sólidos da dispersão aquosa. Em incorporações selecionadas, o estabilizante pode ser um tensoativo, um polímero, ou misturas dos mesmos. Em determinadas incorporações, o estabilizante pode ser um polímero polar tendo um grupo polar quer como um comonômero ou como monômero enxertado. Em incorporações exemplares, o estabilizante compreende uma ou mais poliolefinas polares tendo um grupo polar quer como um comonômero ou como monômero enxertado. Estabilizantes poliméricos exemplares incluem, mas não se limitam a copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA) e de etileno/ácido metacrílico, tais como aqueles obteníveis comercialmente com a denominação comercial PRIMACOR™ de The Dow Chemical Company, NUCREL™ de E.I. DuPont de Nemours, e ESCOR™ de ExxonMobil Chemical Company e descritos nas patentes U.S. n°s 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437. Outros estabilizantes poliméricos exemplares incluem, mas não se limitam a copolímero de etileno/acrilato de etila (EEA),

copolímero de etileno/metacrilato de metila (EMMA), e copolímero de etileno/acrilato de butila (EBA). Pode-se usar também outro copolímero de etileno/ácido carboxílico. Aqueles com conhecimento usual na técnica reconhecerão que se pode usar também um número de outros polímeros úteis.

[067] Outros estabilizantes que podem ser usados incluem, mas não se limitam a ácidos graxos de cadeia longa, sais de ácidos graxos, ou alquil ésteres de ácidos graxos tendo de 12 a 60 átomos de carbono. Em outras incorporações, o ácido graxo de cadeia longa ou o sal de ácido graxo pode ter de 12 a 40 átomos de carbono.

[068] O estabilizante pode ser parcial ou completamente neutralizado com um agente de neutralização. Em determinadas incorporações, a neutralização do estabilizante, tal como um ácido graxo de cadeia longa ou EAA, pode ser de 25 a 200 por cento numa base molar; ou alternativamente, ela pode ser de 50 a 110 por cento numa base molar. Por exemplo, para EAA, o agente de neutralização pode ser uma base, tal como hidróxido de amônio ou hidróxido de potássio. Outros agentes de neutralização podem incluir, por exemplo, hidróxido de lítio ou hidróxido de sódio. Alternativamente, o agente de neutralização pode ser, por exemplo, um carbonato. Noutra alternativa, o agente de neutralização pode ser, por exemplo, qualquer amina tal como monoetanolamina, ou 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Aminas úteis em incorporações aqui divulgadas podem incluir dietanolamina, trietanolamina, e TRIS AMINO™ (obteníveis de Angus), NEUTROL™ TE (obtenível de BASF), bem como tri-isopropanol amina, di-isopropanol amina, e N,N-dimetil etanolamina (obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, MI). Outras aminas úteis incluem amônia,

monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, mono-n-propilamina, butilamina, dibutilamina, tributilamina, dimetil benzil amina, dimetil n-propilamina, N-metanol amina, N-amino etil etanolamina, N-metil dietanolamina, mono-isopropanolamina, N,N-dimetil propanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroxi metil)-amino metano, etilenodiamina, N,N,N',N'-tetraquis (2-hidroxil propil)etilenodiamina, 1,2-diaminopropano. Em algumas incorporações, podem ser usadas misturas de aminas ou misturas de aminas e tensoativos. Aqueles com conhecimento usual na técnica compreenderão que a seleção de um agente de neutralização apropriado depende da composição específica formulada, e que tal escolha está dentro do conhecimento daqueles habilitados na técnica.

[069] Estabilizantes adicionais que podem ser usados na prática da presente invenção incluem, mas não se limitam a tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não iônicos. Exemplos de tensoativos aniônicos incluem, mas não se limitam a sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem, mas não se limitam a aminas quaternárias. Exemplos de tensoativos não iônicos incluem, mas não se limitam a copolímeros em blocos contendo óxido de etileno e tensoativos de silicone. Os estabilizantes úteis na prática da presente invenção poder ser tensoativos externos ou tensoativos internos. Tensoativos externos são tensoativos que não reagem com o polímero-base durante a preparação da dispersão. Exemplos de tensoativos externos úteis aqui incluem, mas não se limitam a sais de ácido dodecil benzenossulfônico e sais de ácido lauril sulfônico. Tensoativos internos são tensoativos que reagem

quimicamente com o polímero-base durante a preparação da dispersão. Um exemplo de um tensoativo interno útil aqui inclui o ácido 2,2-dimetilol propiônico e seus sais. Tensoativos adicionais que podem ser úteis na prática da presente invenção incluem tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não iônicos, ou combinações dos mesmos. Nas incorporações aqui divulgadas podem ser usados vários tensoativos obteníveis comercialmente incluindo: OP-100 (um estearato de sódio), OPK-1000 (um estearato de potássio), e OPK-181 (um oleato de potássio), obteníveis de RTD Hallstar; UNICID 350, obtenível de Baker Petrolite; DISPONIL FES 77-IS, DISPONIL TA-430, DISPONIL FES-32, obteníveis de Cognis; RHODAPEX CO-436, SOPROPHOR 4D384, 3D-33, e 796/P, RHODACAL Bx-78 e LDS-22, RHODAFAC RE-610, e RM-710, e SUPRAGIL MNS/90, obteníveis de Rhodia; e TRITON QS-15, TRITON W-30, DOWFAX 2A1, DOWFAX 3B2, DOWFAX 8390, DOWFAX C6L, TRITON X-200, TRITON XN-45S, TRITON H-55, TRITON GR-5M, TRITON BG-10, obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Meio fluido

[070] A dispersão aquosa compreende ainda um meio fluido. O meio fluido pode ser qualquer meio; por exemplo, o meio fluido pode ser água. A dispersão aquosa compreende de 35 a 65 por cento em peso de água com base no peso da dispersão aquosa.

Formação da dispersão

[071] A dispersão pode ser formada por qualquer número de métodos reconhecidos por aqueles habilitados na técnica. Numa incorporação, um ou mais polímeros termoplásticos, e um ou mais estabilizantes são amassados fundidos numa extrusora na

presença de 1 a 3 por cento em peso de água e um agente de neutralização, tal como amônia, hidróxido de potássio, ou uma combinação dos dois para formar uma mistura emulsionada, e depois se dilui a mistura emulsionada com água adicional enquanto que, opcionalmente, se remove calor da mistura emulsionada para formar partículas poliméricas sólidas dispersas em água; e formar, dessa maneira uma dispersão tendo um teor de água maior que 25 por cento em peso, por exemplo, de 35 a 65 por cento em peso com base no peso da dispersão.

[072] Pode-se usar qualquer meio de amassar sob fusão conhecido na técnica. Em algumas incorporações, usa-se um amassador, um misturador BANBURY®, uma extrusora de um só fuso, ou uma extrusora de múltiplos fusos, por exemplo, uma extrusora de dois fusos. Um processo para produzir as dispersões de acordo com a presente invenção não é particularmente limitado. Por exemplo, em determinadas incorporações, uma extrusora, por exemplo, uma extrusora de dois fusos é acoplada a um regulador de contrapressão, uma bomba de fundido, ou uma bomba de rodas dentadas.

[073] Incorporações exemplares provêm também um reservatório de base e um reservatório de água inicial, cada um dos quais inclui uma bomba. Provêm-se quantidades desejadas de base e de água inicial do reservatório de base e do reservatório de água inicial, respectivamente. Pode-se usar qualquer bomba apropriada. Em algumas incorporações, a base e água inicial são preaquecidas num pré-aquecedor.

Exemplos

[074] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, mas não têm a intenção de limitar a abrangência da invenção.

[075] Pode-se preparar a formulação de mistura polimérica 1 de acordo com o seguinte processo. Os componentes de formulação, listados na Tabela 1, que podem ser medidos em porcentagem em peso com base no peso total da formulação, podem ser misturados fundidos via uma extrusora de dois fusos (por exemplo, de 92 mm de diâmetro, co-rotatórios, acoplamento, L/D de 44/1), e, opcionalmente, pelotizados via um pelotizador subaquático.

[076] A formulação de mistura polimérica 1 pode ser usada para preparar folhas A e B via processo de extrusão numa extrusora de dois fusos (por exemplo, de 30 mm, co-rotatórios, acoplamento, L/D de 35/1).

[077] A folha A é laminada sobre pelo menos uma superfície de um substrato de poliéster via processos convencionais de laminação formando assim uma estrutura de multicamadas A inventiva.

[078] A folha B é laminada sobre pelo menos uma superfície de um substrato de poliéster, que é revestida com uma dispersão poliolefínica aquosa via processos convencionais de laminação formando assim uma estrutura de multicamadas B inventiva.

Métodos de teste

[079] Os métodos de teste incluem os seguintes:

[080] Mede-se densidade de acordo com ASTM D 792-03, Método B, em isopropanol.

[081] Mede-se índice de fusão (I_2) a 190°C sob uma carga de 2,16 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

Método CRYSTAF padronizado

[082] Determinam-se distribuições de ramificação por fracionamento analítico de cristalização (CRYSTAF™) usando

uma unidade CRYSTAF 200 obtenível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de amostras variam de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Mede-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristaliza enquanto a temperatura diminui. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[083] A área e a temperatura de pico CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (versão 2001.b, PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de descobrimento de pico CRYSTAF identifica a temperatura de pico como um máximo na curva dW/dT e a área entre as inflexões positivas mais largas em qualquer um dos lados do pico identificado na curva derivada.

[084] Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com uma temperatura limite de 70°C e com parâmetros de suavização de curvas acima do limite de temperatura de 0,1 e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

Módulo de flexão/elasticidade/Módulo de armazenamento

[085] As amostras são moldadas por compressão usando ASTM D 1928. O módulo de flexão e o módulo de elasticidade a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790. Mede-se o módulo de armazenamento de acordo com ASTM D 5026-01 ou técnica equivalente.

Método padrão de DSC

[086] Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) são determinados usando um DSC TAI modelo

Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RSC e um coletor de amostras automático. Usa-se um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 mL/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e depois resfriada em ar na temperatura ambiente (25°C). Depois se corta 3-10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro, pesado exatamente, colocado numa panela de alumínio leve (ca 50 mg), e depois fechado cravado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. Aquece-se rapidamente a amostra a 230°C e mantém-se isotermicamente por 3 minutos a fim de remover qualquer histórico térmico anterior. Depois, a amostra é resfriada a -90°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -90°C por 3 minutos. A amostra é então aquecida a 230°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Registram-se as curvas de resfriamento e de segundo aquecimento.

[087] Mede-se o pico de fusão de DSC como o máximo em taxa de fluxo térmico (W/g) com respeito à linha-base linear desenhada entre -40°C e o término de fusão. Mede-se o calor de fusão como a área sob a curva de fusão entre -40°C e o término de fusão usando uma linha-base linear.

[088] A calibração do DSC é feita tal como se segue. Primeiro, obtém-se uma linha-base operando o DSC de -90°C a 290°C sem qualquer amostra na panela de alumínio do DSC. Depois, analisam-se 7 miligramas de amostra nova de índio aquecendo a amostra a 180°C, resfriando a amostra a 140°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min seguido por manter isotermicamente a amostra a 140°C por 1 minuto, seguido por aquecimento da amostra de 140°C a 180°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o início de fusão

da amostra de índio são determinados e checados para estarem dentro dos limites de 0,5°C de 156,6°C para o início de fusão e dentro dos limites de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de fusão. Depois se analisa água desionizada resfriando uma pequena gota de amostra nova na panela de DSC de 25°C a -30°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min. Mantém-se isotermicamente a amostra a -30°C por 2 minutos e se aquece a 30°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Determina-se e se checa o início de fusão para estar dentro dos limites de 0,5°C de 0°C.

Método GPC

[089] Para medidas de cromatografia de permeação em gel (GPC) o sistema cromatográfico usado é um modelo PL-210 de Polymers Laboratories. Opera-se o compartimento de carrossel e o compartimento de coluna a 145°C. Usaram-se quatro colunas LS Mixed-A de 20 μm de Polymer Laboratories, com um solvente de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB). As amostras foram preparadas numa concentração de 0,1 g de polímero em 50 mL de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras agitando levemente por 1-2 horas a 160°C. O volume de injeção usado foi de 200 μL e a taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min. A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita adquiridos de Varian Inc. (anteriormente Polymer Laboratories). Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando Williams, T., e I.M. Ward, "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions", J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 631 (1968)): $M_{polietileno}$ =

$0,431(M_{poliestireno})$.

[090] Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polipropileno usando o software TriSEC de Viscotek versão 3.0.

[091] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste de um modelo PL-210 ou de um modelo PL-220 de Polymers Laboratories. Opera-se o compartimento de carrossel e o compartimento de coluna a 140°C. Usaram-se três colunas Mixed-B de 10 μm de Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas numa concentração de 0,1 g de polímero em 50 mL de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras agitando levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado foi de 100 μL e a taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min.

[092] A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos de Polymer Laboratories (Shopshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados em 0,025 g em 50 mL de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000, e 0,05 g em 50 mL de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são usadas em primeiro lugar, e em ordem decrescente a partir do componente de peso molecular mais elevado, para minimizar degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos

moleculares de polietileno usando a seguinte equação (descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{polietileno} = 0,645(M_{poliestireno}).$$

[093] Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polipropileno usando o software TriSEC de Viscotek versão 3.0.

ATREF

[094] Executa-se a análise de fracionamento por eluição com elevação de temperatura analítica (ATREF) de acordo com o método descrito na patente U.S. n° 4.798.081, e Wilde, R.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, I. R., "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers" ("Determinação de distribuições de ramificação em polietileno e copolímeros de etileno"), J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982). Dissolveu-se a composição a ser analisada em tricloro-benzeno e permitiu-se cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (grânulos de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de 0,1 °C/min. Equipou-se a coluna com um detector de infravermelho. Depois, gerou-se uma curva de cromatograma de ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (tricloro-benzeno) de 20 para 120°C numa taxa de 1,5 °C/min.

Análise por NMR de ^{13}C

[095] Preparam-se as amostras adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d^2/orto-dicloro-benzeno em 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e

seus conteúdos a 150°C. Os dados são coletados usando um espectrômetro JEOL Eclipse™ de 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity Plus™ de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um atraso de repetição de pulso de 6 segundos. Para atingir sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, adicionam-se juntamente arquivos de dados múltiplos. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. Analisam-se as amostras a 130°C numa sonda de banda ampla de 10 mm. Determina-se a incorporação de comonômero usando método de tríade de Randall (Randall, J. C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)).

Propriedades mecânicas - Tração, histerese, e ruptura

[096] O comportamento de tensão-deformação em tensão uniaxial é medido usando amostras de microtração de ASTM D 1708. As amostras são esticadas com um Instron a 500% min^{-1} a 21°C. O módulo de resistência à tração e elongação na ruptura são informados a partir de uma média de 5 amostras.

[097] A histerese de 100% e de 300% é determinada de carregamento cíclico para solicitações de 100% e 300% usando amostras microtração de ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a 267% min^{-1} por 3 ciclos a 21°C. Experimentos cíclicos a 300% e 80°C são executados usando uma câmara ambiental. No experimento de 80°C, permite-se que a amostra entre em equilíbrio térmico por 45 minutos na temperatura de teste antes de executar o teste. No experimento cíclico de 300% a 21°C, registra-se a tensão de retração em solicitação de 150% do primeiro ciclo descarregado usando a solicitação na qual a carga retornou à

linha de base. A porcentagem de recuperação é definida como:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

onde ε_f é a solicitação considerada para carregamento cíclico e ε_s onde a carga retorna à linha-base durante o primeiro ciclo descarregado.

Índice de blocos

[098] Os interpolímeros de etileno/α-olefina se caracterizam por um índice médio de blocos, ABI, variando de mais que zero até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n, maior que cerca de 1,3. O índice médio de blocos, ABI, é a média ponderal do índice de blocos ("BI") de cada uma das frações poliméricas obtida em TREF preparativo (isto é, fracionamento de um polímero por eluição fracionada com gradiente de temperatura) de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C (embora também se possam usar outros incrementos de temperatura, tais como de 1°C, 2°C, 10°C):

$$ABI = \sum(w_i BI_i)$$

onde BI_i é o índice de blocos da i-ésima fração do interpolímero de etileno/α-olefina obtida em TREF preparativo, e w_i é a porcentagem em peso da i-ésima fração. Semelhantemente, a raiz quadrada do segundo momento em torno da média, doravante referido como índice de blocos médio ponderal de segundo momento, pode ser definido como se segue.

$$\text{BI médio ponderal de 2° momento} = \sqrt{\frac{\sum(w_i(BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1)\sum w_i}{N}}}$$

onde se define N como o número de frações com BI_i maior que zero. Define-se BI através de uma das duas equações seguintes (ambas dando o mesmo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{ou} \quad BI = \frac{LnP_X - LnP_{X0}}{LnP_A - LnP_{XAB}}$$

onde T_X é a temperatura de eluição de ATREF (isto é, ATREF analítico) da i-ésima fração (expressa, preferivelmente, em Kelvin), P_X é a fração molar de etileno da i-ésima fração, que pode ser medida por NMR ou IR tal como descrito abaixo. P_{AB} é a fração molar de etileno de todo o interpolímero de etileno/α-olefina (antes do fracionamento), que também se pode medir por NMR ou IR. Os valores T_A e P_A são, respectivamente, a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação ou para polímeros onde se desconhece a composição de "segmento duro", os valores T_A e P_A são ajustados para aqueles de homopolímero de polietileno de alta densidade.

[099] T_{AB} é a temperatura de eluição ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (tendo uma fração molar de etileno de P_{AB}) e peso molecular tal como o do copolímero inventivo. T_{AB} pode ser calculada a partir da fração molar de etileno (medida por NMR) usando a seguinte equação:

$$\text{Ln } P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas por uma calibração usando um número de frações bem caracterizadas de ATREF preparativo de um copolímero aleatório de composição ampla e/ou de copolímeros aleatórios de etileno bem caracterizados com composição estreita. Deve-se notar que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, seria necessário criar uma curva de calibração apropriada com a composição polimérica de interesse, usando faixas apropriadas de pesos moleculares e tipo de comonômero para as frações de ATREF preparativo e/ou copolímeros aleatórios usados para criar a calibração. Há um ligeiro efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de pesos moleculares semelhantes, tal efeito seria essencialmente desprezível. Em algumas incorporações, tal como ilustra a Figura 3, copolímeros aleatórios de etileno e/ou frações de TREF preparativo de copolímeros aleatórios satisfazem a seguinte relação:

$$\text{Ln } P = -237,83/T_{ATREF} + 0,639$$

A equação de calibração acima se refere à fração molar de etileno, P, à temperatura de eluição analítica de TREF, T_{ATREF}, para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou às frações preparativas de TREF de copolímeros aleatórios de composição ampla. T_{XO} é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (isto é, o mesmo tipo de comonômero e conteúdo) e o mesmo peso molecular e tendo uma fração molar de etileno de P_X. T_{XO} pode ser calculada de "Ln $P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$" de uma fração molar P_X medida. Por outro lado, P_{XO} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição (isto é, o mesmo

tipo de comonômero e conteúdo) e o mesmo peso molecular e tendo uma temperatura de ATREF de T_X, que pode ser calculada de Ln $P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$ usando um valor medido de T_X. Uma vez obtido o índice de blocos (BI) para cada fração de TREF preparativo, pode-se calcular o índice de blocos médio ponderal, ABI para o polímero inteiro.

[100] A presente invenção pode ser incorporada em outras formas sem se afastar do espírito e dos atributos essenciais da mesma, e, consequentemente, deve-se fazer referência às reivindicações anexas, em vez do relatório descritivo anterior, como indicando a abrangência da invenção.

Tabela 1

Tipo de componente	Nome do componente	Formulação 1 (% em peso)
Composição de copolímero a base de etileno	ENGAGE 7387	49,5
Composição de polímero olefínico clorado	TYRIN 3630	15,5
Carga	$CaCO_3$	14,9
Agente promotor de aderência	AMPLIFY GR 216	15
Estabilizante	$Mg(OH)_2$	0,5
Pigmento	TiO_2	0,5
Antioxidante	IRGANOX 1010	0,1

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de mistura polimérica, caracterizada pelo fato de consistir essencialmente de: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência, sendo que o agente promotor de aderência é uma poliolefina com funcionalidade ácido ou derivado de ácido; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral.

2. Formulação de mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda um agente estabilizante, sendo que o agente estabilizante é um estabilizante térmico selecionado do grupo consistindo de mercaptídeos orgânicos de estanho, octil éster de ácido tioglicólico e um carboxilato de bário ou cádmio ou um estabilizador de luz ultravioleta usado como uma amina impedida, um o-hidroxi-fenil-benzotriazol, 2-hidroxi-4-alcoxi-benzofenona, um salicilato, um ciano acrilato, um quelato de níquel e malonato de benzilideno e oxalanilida, um auxiliar de processamento, um pigmento, um plastificante, sendo que o plastificante é um éster de ácidos dibásicos (ou seus anidridos) com álcoois monoídricos.

3. Formulação de mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a dita carga ser carbonato de cálcio ou o dito agente promotor de aderência ser copolímero poliolefínico enxertado com anidrido maleico.

4. Estrutura de multicamadas, caracterizada pelo fato de compreender uma camada pelicular compreendendo uma folha

derivada de uma formulação de mistura polimérica consistindo essencialmente de: (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência, sendo que o agente promotor de aderência é uma poliolefina com funcionalidade ácido ou derivado de ácido; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral, opcionalmente uma camada interna derivada de uma dispersão aquosa; e uma camada substrato, sendo que a dita camada interna está disposta entre a dita camada pelicular e a dita camada substrato.

5. Método para confeccionar uma estrutura de multicamadas, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: laminar uma folha derivada de uma formulação de mistura polimérica consistindo essencialmente de (a) de 40 a 65 por cento em peso de uma composição de copolímero a base de etileno; (b) de 15 a 40 por cento em peso de uma composição de polímero olefínico clorado; (c) de 0,1 a 25 por cento em peso de uma carga; (d) de 10 a 30 por cento em peso de um agente promotor de aderência, sendo que o dito agente promotor de aderência é uma poliolefina com funcionalidade ácido ou derivado de ácido; e (e) opcionalmente, de 1 a 4 por cento em peso de um óleo mineral, num substrato, opcionalmente, na presença de uma dispersão aquosa sobre pelo menos uma superfície do dito substrato; e formar dessa maneira a dita estrutura de multicamadas compreendendo a dita camada pelicular, opcionalmente, uma camada interna derivada da dita dispersão aquosa; e a dita camada substrato.