



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

**(11) BR 112012006025-2 B1**



**(22) Data do Depósito:** 10/09/2010

**(45) Data de Concessão:** 31/08/2021

**(54) Título:** PROCESSO PARA ROTOMOLDAGEM DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA TERMOPLÁSTICA

**(51) Int.Cl.:** C08L 23/04; C08L 23/10; C08L 23/08; D06N 3/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 03/05/2010 US 61/330,525; 18/09/2009 US 61/243,608.

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

**(72) Inventor(es):** FRANCISCUS KRABBENBORG.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2010048329 de 10/09/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2011/034776 de 24/03/2011

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 16/03/2012

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA TERMOPLÁSTICA, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA PELE E PELE MOLDADA POR ROTOMOLDAGEM A presente invenção refere-se a uma composição de elastômero poliolefínico termoplástico na forma de pó, compreendendo (i) um copolímero olefínico em bloco OLI (ii) um polímero de etileno substancialmente linear e/ou um polímero de etileno linear e mistura de polímero de propileno. Dita composição demonstra boas características de pulverização e fluxo à temperatura ambiente. Em outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para preparar dito pó de elastômero poliolefínico termoplástico e aplicações para utilizar dito pó. Num outro aspecto, a presente invenção refere-se à rotomoldagem de dita composição de elastômero poliolefínico termoplástico em peles, particularmente peles para aplicações automotivas internas, tais como painéis de instrumentos.

"PROCESSO PARA ROTOMOLDAGEM DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA TERMOPLÁSTICA"

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a uma composição de elastômero poliolefínico termoplástico na forma de pó, compreendendo um copolímero olefínico em bloco ou um polímero de etileno substancialmente linear e/ou um polímero de etileno linear e mistura de polímero de propileno. Dita composição demonstra boas características de pulverização e fluxo à temperatura ambiente. Em outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para preparar dito pó de elastômero poliolefínico termoplástico e a aplicações para utilizar dito pó. Num outro aspecto, a presente invenção refere-se à rotomoldagem ("slush molding") de dita composição de elastômero poliolefínico termoplástico em peles, particularmente peles para aplicações automotivas internas, tais como painéis de instrumentos.

Histórico da invenção

[0002] Existem muitos métodos para preparar peles para artigos plásticos, como, por exemplo, peles aplicadas sobre um artigo automotivo interno, tal como um painel de instrumentos. A termoformagem positiva, termoformagem negativa, poliuretano pulverizado (PU) e rotomoldagem são os quatro principais processos utilizados para o preparo de peles para artigos internos. A rotomoldagem e o PU pulverizado oferecem a maior liberdade de design com algumas vantagens de processo. O custo global do sistema para rotomoldagem é muito menor do que o do PU pulverizado.

[0003] Na técnica de rotomoldagem ("slush"), um polímero em pó de livre escoamento é carregado num recipiente ou caixa

de topo aberto, ou seja, uma caixa de imersão. Um molde aquecido na forma do artigo ou objeto a ser moldado é fixado no topo da caixa de imersão, e o recipiente girado de forma que o pó de polímero de livre escoamento entre em contato com o molde quente onde o pó derrete e escoar sobre o molde. O recipiente é então retornado à sua posição original, o molde removido do recipiente e o artigo removido do molde. Com essa técnica pode-se obter formatos complexos com bordas afiadas e excelente retenção granular.

[0004] A introdução de airbags de passageiro e porta modificou a exigência de peles automotivas internas com critérios focados predominantemente apenas na aparência, para uma composição de segurança. Até recentemente, as resinas de cloreto de polivinila (PVC) eram o material de escolha para peles internas, sendo idealmente apropriadas para moldagem slush. Porém, as formulações de PVC experimentam migração e volatilização dos plastificantes ao longo do tempo, o que leva tanto a alterações de propriedade física no PVC, à medida que este envelhece, como ao embaçamento do vidro de janela automotiva. O PVC também apresenta a desvantagem de ser mais pesado do que os materiais alternativos (uma consideração importante no atual design de automóveis com ênfase sobre materiais mais leves com a finalidade de reduzir o peso total do veículo, e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do combustível). Adicionalmente, a dureza, módulo de armazenamento, e fragilidade do PVC aumentam à medida que a temperatura ambiente diminui, e assim, a baixas temperaturas, por exemplo, cerca de  $-40^{\circ}\text{C}$ , a pele do painel de instrumentos pode lascar quando o airbag é acionado.

[0005] Uma alternativa para o PVC são os poliuretanos

termoplásticos (TPU) que podem ser projetados para ter as características necessárias de fluxo para rotomoldagem. O TPU possui boas propriedades de resistência a riscos e danos e melhores propriedades de baixa temperatura do que o PVC, embora o TPU à base de aromáticos apresente resistência à luz ultravioleta (UV) insatisfatória. Os isocianatos alifáticos podem ser usados no preparo de TPU com boa resistência à luz UV, embora com perdas econômicas significativas.

[0006] Misturas de polipropileno (PP) e de uma borracha poliolefínica, designadas como poliolefinas termoplásticas (TPO) são também uma alternativa. A TPO possui ductilidade melhor do que o PVC. Além disso, mantém sua ductilidade ao longo do tempo, por não conter plastificantes de baixo peso molecular, como acontece com o PVC. A TPO tem melhor desempenho se comparada com o PVC em aplicações automotivas internas. A TPO é mais barata se comparada com o PVC.

[0007] Uma propriedade crítica para uma boa moldabilidade em rotomoldagem é o escoamento de pó para obter boa qualidade de superfície em termos de boa aparência granular e boa definição granular. Porém, a TPO convencional requer pulverização criogênica (subzero) o que pode criar farpas e rebarbas, exercendo impacto desfavorável sobre o escoamento de pó de TPO rotomoldada e, conseqüentemente, sobre a qualidade da peça; vide USP 7.037.979 e publicação de patente americana No. 2004/0147680, ambas aqui incorporadas por referência em sua totalidade. A pulverização à temperatura ambiente foi descrita com adição de um auxiliar de moagem. Por exemplo, a patente americana No. USP 4.650.126 descreve a adição de tais auxiliares de moagem tais como sílica, carbonato de cálcio, óxido de zinco, óxido de magnésio,

argila e similares. Outro exemplo de moagem à temperatura ambiente com o auxiliar de moagem é ensinado na patente USP 6.803.417, que descreve uma composição exótica de TPO multicomponente enxertada com silano que requer cura, embora a custos significativos.

[0008] Assim, existe a necessidade, entre os fabricantes de automóveis e outros, de desenvolver uma composição polimérica para aplicações automotivas internas, especialmente com pó de polímero para operações de rotomoldagem, que tenha boa resistência a riscos e danos, excelentes propriedades à baixa temperatura, dureza adequada (ex: dureza Shore A), ao passo que apresenta boas características de escoamento de pó e a capacidade de ser pulverizada à temperatura ambiente.

#### Sumário da invenção

[0009] Tal composição é a composição poliolefínica termoplástica da presente invenção, bastante apropriada para uso num processo de rotomoldagem.

[0010] Numa concretização, a composição poliolefínica termoplástica da presente invenção compreende um ou mais materiais poliméricos com um ou mais segmentos moles e um ou mais segmentos duros, dita composição estando na forma de um pó destinado à produção de peles, através de rotomoldagem, sendo que dita composição possui uma dureza Shore A maior que 75, uma Tg inferior a  $-45^{\circ}\text{C}$ , e um pico de fusão distinto maior que  $95^{\circ}\text{C}$ , conforme determinado por DSC.

[0011] Em outra concretização, a composição poliolefínica termoplástica da presente invenção compreende:

a. um copolímero olefínico em bloco, compreendendo um ou mais segmentos duros e um ou mais segmentos moles, e definido

por um ou mais dos aspectos descritos a seguir:

[0012] (i.a) tem uma relação de peso molecular médio ponderal/peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão ( $T_m$ ) em graus Celsius, e uma densidade ( $d$ ) em gramas/centímetro cúbico ( $g/cc$ ), onde os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2 (d)^2 \text{ ou } T_m > 6553,3 + 12735(d) - 7051,7(d)^2; \text{ ou}$$

(i.b) tem um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão ( $\Delta H$ ) J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de calorimetria diferencial exploratória (DSC) mais alto e o pico de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

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

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de  $30^\circ\text{C}$ ; ou

(i.c) é caracterizado por uma recuperação elástica ( $Re$ ) em porcentagem a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com um filme moldado por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade ( $d$ ) em gramas/centímetro cúbico ( $g/cc$ ), onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero

de etileno/alfa-olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:  $Re > 1481-1629(d)$ ; ou

(i.d) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração ter um teor molar de comonômero igual ou maior que a quantidade  $(-0,2013)T + 20,07$ , mais preferivelmente igual ou maior que a quantidade  $(-0,2013)T + 21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de pico de eluição da fração TREF, medida em °C; ou

(i.e) tem um módulo de armazenamento a 25°C ( $G'(25^{\circ}\text{C})$ ) e um módulo de armazenamento a 100°C ( $G'(100^{\circ}\text{C})$ ), onde a relação de  $G'(25^{\circ}\text{C})$  para  $G'(100^{\circ}\text{C})$  está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; ou

(i.f) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; ou

(i.g.) tem um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3.

[0013] Em outra concretização da presente invenção, a composição poliolefínica termoplástica compreende uma mistura de:

(ii) um polímero de etileno linear, um polímero de etileno substancialmente linear ou suas misturas, definidas por ter

(ii.a) uma densidade inferior a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>,

(ii.a) uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$  inferior a cerca de 3,0, e

(ii.a) um Índice de Ramificação de Distribuição de Composição

maior que 30 por cento; e

(iii) um polímero de propileno tendo uma cristalinidade igual ou maior que 30 por cento.

Numa concretização preferida, a composição poliolefínica termoplástica aqui descrita acima é obtida pulverizando-se dita composição poliolefínica termoplástica à temperatura ambiente.

[0014] Em outra concretização ainda, a presente invenção consiste num processo para a produção de uma pele utilizando a composição poliolefínica termoplástica aqui descrita acima, compreendendo as etapas de:

- formar dita composição em um pó, preferivelmente à temperatura ambiente, e
- rotomoldar dito pó, transformando-o numa pele.

[0015] Em outra concretização, a presente invenção é um artigo revestido com uma pele rotomoldada compreendendo a composição polimérica termoplástica aqui descrita acima.

[0016] Em outra concretização, a presente invenção é uma pele rotomoldada compreendendo a composição polimérica termoplástica aqui descrita, preferivelmente a pele sendo aplicada em painel de instrumentos, caixa de console, apoio de braço, apoio de cabeça, guarnição de porta, painel traseiro, guarnição de coluna, quebra-sol, guarnição de porta-malas, guarnição de tampa de porta-malas, tampa do airbag, fivela de cinto de segurança, forro para apoio de cabeça, porta-luvas, ou cobertura para volante.

#### Descrição detalhada da invenção

[0017] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção compreende um componente elastomérico, às vezes designado segmento mole, e um componente cristalino, às



vezes designado segmento duro. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção pode compreender dois materiais poliméricos, por exemplo, um polímero elastomérico (ou seja, o segmento mole) e um polímero cristalino (ou seja, o segmento duro). Preferivelmente, a poliolefina termoplástica da presente invenção compreende um material polimérico simples que compreende um ou mais segmentos moles e um ou mais segmentos duros.

[0018] O componente (i) da composição poliolefínica termoplástica da presente invenção é um copolímero olefínico em bloco (OBC). O termo "interpolímero de etileno/alfa-olefina" geralmente refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma alfa-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono, tal como propileno ou outras alfa-olefinas  $C_4$  a  $C_{20}$ . Alfa-olefinas preferidas são propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-deceno, 1-dodeceno, e o mais preferido, 1-octano. Preferivelmente, o etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende cerca de pelo menos 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, o etileno compreende cerca de pelo menos 60 moles por cento, cerca de pelo menos 70 moles por cento, ou cerca de pelo menos 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total compreendendo pelo menos outro comonômero que é preferivelmente uma alfa-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 80 moles por cento do polímero total e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero total.

[0019] O termo "copolímero em multibloco" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (também designados "blocos") preferivelmente unidos de maneira linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades diferenciadas que são unidas de extremidade a extremidade com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de na forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem em relação à quantidade ou tipo de comonômero neles incorporado, à densidade, quantidade de cristalinidade, tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, tipo e grau de taticidade (isotático ou sindiotático), regio-regularidade ou regio-irregularidade, quantidade de ramificação, inclusive ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições inéditas de índice de polidispersidade (PDI ou  $M_w/M_n$ ), distribuição de extensão de bloco, e/ou distribuição de número de bloco devido ao processo inédito de preparo desses copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de cerca de 1,7 a cerca de 8, preferivelmente de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, mais preferivelmente de cerca de 1,7 a cerca de 2,5, e o mais preferivelmente, de cerca de 1,8 a cerca de 2,5 ou de cerca de 1,8 a cerca de 2,1. Quando produzidos num processo em batelada ou semi-batelada, os polímeros possuem PDI de cerca de 1,0 a cerca de 2,9, preferivelmente de cerca de 1,3 a cerca de 2,5, mais preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 2,0, e o mais preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 1,8.

Observa-se que "bloco(s)" e "segmento(s)" são aqui utilizados, intercambiavelmente.

[0020] Os copolímeros olefínicos em bloco (i) da presente invenção são um interpolímero de alfa-olefina, especificamente um copolímero em bloco de alfa-olefina compreendendo um ou mais segmentos duros e um ou mais segmentos moles, sendo caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos a seguir:

(i.a) tem uma relação de peso molecular médio ponderal/peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão ( $T_m$ ) em graus Celsius, e uma densidade ( $d$ ) em gramas/centímetro cúbico ( $g/cc$ ), onde os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2 (d)^2 \text{ ou } T_m > 6553,3 + 12735(d) - 7051,7(d)^2; \text{ ou}$$

(i.b) tem um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão ( $\Delta H$ ) em Joules por grama ( $J/g$ ) e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de calorimetria diferencial exploratória (DSC) mais alto e o pico de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H$$

maior que zero e até 130  $J/g$ ,

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

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

[0021] (i.c) é caracterizado por uma recuperação elástica (Re) em porcentagem a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com um filme moldado por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade (d) em gramas/centímetro cúbico (g/cc), onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/alfa-olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(i.d) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração ter um teor molar de comonômero igual ou maior que a quantidade  $(-0,2013)T + 20,07$ , mais preferivelmente igual ou maior que a quantidade  $(-0,2013)T + 21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de pico de eluição da fração TREF, medida em °C; ou

(i.e) tem um módulo de armazenamento a 25°C ( $G'(25^\circ\text{C})$ ) e um módulo de armazenamento a 100°C ( $G'(100^\circ\text{C})$ ), onde a relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; ou

(i.f) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; ou

(i.g.) tem um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3.

[0022] Processos para preparar os interpolímeros de etileno/alfa-olefina foram descritos, por exemplo, nos

seguintes pedidos e publicações de patente: Pedido provisório de patente americana Nos. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; 60/5662938, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT Nos. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005; WO 2005/090425, publicado em 29 de setembro de 2005; WO 2005/090426, publicado em 29 de setembro de 2005; e WO 2005/090427, publicado em 29 de setembro de 2005, todos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um método assim compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno, sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisadora compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação:

- (A) de um primeiro catalisador de polimerização de olefina com alto índice de incorporação de comonômero,
- (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina com índice de incorporação de comonômero menor que 90 por cento, preferivelmente menor que 50 por cento, o mais preferivelmente menor que 5 por cento do índice de incorporação de comonômero do catalisador (A), e
- (C) um agente de translado de cadeia.

[0023] Os métodos de teste a seguir são usados para caracterizar os copolímeros olefínicos em bloco da presente invenção, e são discutidos em maiores detalhes em USP 7.355.089 e Publicação USP 2006/0199930:

[0024] "Método CRYSTAF padrão" ou fracionamento por

análise de cristalização é utilizado para determinar distribuições de ramificação. CRYSTAF é determinado utilizando-se uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, 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 amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é utilizado para medir as concentrações de solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida assim que o polímero cristaliza, enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[0025] A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (Versão 2001.b PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de detecção do pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como uma máxima na curva  $dW/dT$  e na área entre as inflexões positivas maiores em qualquer um dos lados do pico identificado na curva derivada. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos estão com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1 e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

[0026] As amostras de "Módulo de Flexão/Secante/Armazenamento" são moldadas por compressão utilizando ASTM D 1928. Os módulos de flexão e secante a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D 5026-01 ou técnica equivalente.

[0027] O "Índice de Fusão" ou  $I_2$ , é medido de acordo com

ASTM D1238, Condição 190°C/2,16 kg. O Índice de Fusão, ou  $I_{10}$ , é também medido de acordo com ASTM D1238, Condição 190°C/10 kg. Um valor útil para comparação é a relação  $I_{10}/I_2$ .

[0028] Os resultados do "Método Padrão DSC" ou Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando-se um aparelho DSC Q1000 modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. Utiliza-se um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é comprimida num filme fino e fundida em prensa a cerca de 175°C e então resfriada ao ar até atingir temperatura ambiente (25°C). 3-10mg de material são então cortados em discos de 6mm de diâmetro, pesados com precisão, colocados num recipiente de alumínio leve (ca.50mg) e então fechados por compressão. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura a seguir descrito. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotermicamente por 3 minutos para remover qualquer histórico térmico prévio. A amostra é então resfriada a -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra é então aquecida a 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

[0029] O pico de fusão DSC é medido como o máximo na taxa de fluxo térmico (W/g) com respeito à linha de base linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão, utilizando uma linha de base linear.

[0030] A calibração do DSC é realizada conforme a seguir descrito. Primeiramente, uma linha de base é obtida operando-se um DSC a partir de -90°C sem amostra no recipiente de

alumínio DSC. Então 7 miligramas de amostra de índio fresca é analisada aquecendo-se a amostra a 180°C, resfriando-se a amostra para 140°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min, e em seguida mantendo-se a amostra isotermicamente a 140°C por 1 minuto, e então aquecendo-se a amostra de 140°C para 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O calor de fusão ( $\Delta H$ ) e o início da fusão da amostra de índio são determinados e verificados para que se situem na faixa de 0,5°C de 156,6°C para o início da fusão e na faixa de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o final da fusão. Então água deionizada é analisada resfriando-se uma gotícula da amostra fresca no recipiente do DSC de 25°C para -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C por minuto. A amostra é mantida isotermicamente a -30°C por 2 minutos e aquecida a 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O início da fusão é determinado e verificado para que se situe na faixa de 0,5°C de 0°C.

[0031] O calor de fusão observado ( $\Delta H_{\text{observado}}$ ) para a segunda varredura é registrado. O calor de fusão observado está relacionado com o grau de cristalinidade em porcentagem em peso com base no peso da amostra de OBC através da seguinte equação:

$$\text{Cristalinidade, \%} = \frac{\Delta H_{\text{observado}}}{\Delta H_{\text{PE teórico}}} \times 100$$

onde o calor de fusão para polipropileno isotático ( $\Delta H_{\text{PE teórico}}$ ), conforme reportado em B.Wunderlich, Macromolecular Physics, volume 3, Crystal Melting, Academic Press, New York, 1980, é de 292 J/g de polímero.

[0032] O "Método GPC" é cromatográfico por permeação em gel para determinações de peso molecular. O sistema consiste



de um instrumento Modelo PL-210 ou Modelo PL-220 da Polymer Laboratories a 140°C. São utilizadas três colunas Mixed-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[0033] O ajuste de calibração da coluna GPC é conduzido com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separações entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem decrescente do componente com peso molecular mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a equação a seguir (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym. Sci., Polym.Let. 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}}).$$

[0034] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são conduzidos utilizando-se um software TriSEC

Versão 3.0.

[0035] As amostras para medição da "Densidade" são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são feitas no prazo de uma hora da prensagem da amostra utilizando ASTM D792, Método B.

[0036] "ATREF" é a análise de fracionamento analítico por eluição e elevação de temperatura e é conduzida de acordo com o método descrito na patente americana No. 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J.Polym. Sci, 20, 441-455 (1982), aqui incorporados por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (granalha de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra de polímero cristalizada da coluna, aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

[0037] As amostras para "Análise  $^{13}\text{C}$  NMR" são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- $\text{d}^2$ /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4g num tubo para NMR de 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo a 150°C. Os dados são coletados utilizando-se um espectrômetro JEOL Eclipse<sup>TM</sup> 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity Plus<sup>TM</sup> de 400MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando-se 4000

transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter a relação sinal-ruído mínima para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados em conjunto. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho mínimo de arquivo de 32K em pontos de dados. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando-se o método de tríade de Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

[0038] "Propriedades Mecânicas - Tensão, Histerese e Rasgo", o comportamento de tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando-se corpos de prova de microtensão de acordo com ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min<sup>-1</sup> a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 corpos de prova.

[0039] A Histerese a 100% e 300% é determinada a partir da carga cíclica a 100% e 300% de deformações utilizando corpos de prova de microtensão segundo ASTM D 1708, com um instrumento Instron<sup>TM</sup>. A amostra é carregada e descarregada a 267% min<sup>-1</sup> por 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% de deformação e 80°C são conduzidos utilizando-se uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar por 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. À temperatura de 21°C, registra-se o experimento cíclico a 300% deformação, a tensão de retração a 150% de deformação do primeiro ciclo de descarga. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando-se a deformação na qual

a carga retornou à linha de base. A recuperação percentual é definida como:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

onde  $\epsilon_f$  é a deformação considerada para a carga cíclica e  $\epsilon_s$  é a deformação na qual a carga retorna para a linha de base durante o primeiro ciclo de descarga.

[0040] "Índice de Blocos" dos interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina é caracterizado por um índice médio de blocos (ABI) que é maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3. O ABI é a média em peso do índice de blocos (ABI) para cada uma das frações de polímero obtidas no TREF preparatório (fracionamento de um polímero através de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura) de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C (embora outros incrementos de temperatura, tais como 1°C, 2°C, 10°C, também possam ser usados):

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

onde  $BI_i$  é o índice de blocos para a fração  $i$ th do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da invenção obtido no TREF preparatório, e  $w_i$  é a porcentagem em peso da fração  $i$ th. De forma similar, a raiz quadrada do segundo momento próximo à media, adiante designado como índice de blocos médio ponderal do segundo momento, pode ser definido como segue:

BI médio ponderal do 2º momento =

$$\sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

onde N é definido como o número de frações com  $BI_i$  maior que

zero. BI é definido por uma das duas equações seguintes (ambas dando o mesmo valor BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ ou } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde  $T_X$  é a temperatura de eluição ATREF (TREF analítico) para a fração  $i$ th, preferivelmente expressa em Kelvin),  $P_X$  é a fração molar de etileno para a fração  $i$ th, que pode ser medida através de NMR ou IR, conforme descrito abaixo.  $P_{AB}$  é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina total (antes do fracionamento), que podem também ser medidas através de NMR ou IR.  $T_A$  e  $P_A$  são a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como aproximação ou para polímeros em que a composição do "segmento duro" é desconhecida, os valores de  $T_A$  e  $P_A$  são ajustados com os valores de homopolímero de polietileno de alta densidade.

[0041]  $T_{AB}$  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 como o polímero da invenção.  $T_{AB}$  pode ser calculado a partir da fração molar de etileno (medida por NMR) utilizando a seguinte equação:

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

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são duas constantes que podem ser determinadas por uma calibração utilizando um número de frações de TREF preparatório de copolímero aleatório de composição ampla bem caracterizado e/ou de copolímeros de etileno aleatório com composição estreita bem caracterizados. Deve-se observar que  $\alpha$  e  $\beta$  podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, seria necessário criar uma curva de calibração

apropriada com a composição de polímero de interesse, utilizando faixas e tipo de comonômero de peso molecular apropriado para as frações de TREF preparatório e/ou de copolímeros aleatórios para criar a calibração. Observa-se um leve efeito de peso molecular. Se a curva de calibração fosse obtida de faixas de peso molecular similares, tal efeito seria essencialmente insignificante. Copolímeros de etileno aleatórios e/ou frações de TREF preparatório de copolímeros aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

[0042] A equação de calibração acima relaciona a fração molar de etileno,  $P$  com a temperatura de eluição de TREF analítico,  $T_{ATREF}$ , para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou frações de TREF preparatório de copolímeros aleatórios de composição ampla.  $T_{X0}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (ou seja, o mesmo tipo e teor de comonômero) e o mesmo peso molecular e tendo uma fração molar de etileno de  $P_X$ .  $T_{X0}$  pode ser calculado a partir de  $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$  de uma fração molar de  $P_X$  medido. De modo oposto,  $P_{X0}$  é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição (ou seja, o mesmo tipo e teor de comonômero) e o mesmo peso molecular e tendo uma temperatura ATREF de  $T_X$ , que pode ser calculada a partir de  $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$  utilizando um valor medido de  $T_X$ . Obtido o índice de blocos (BI) para cada fração de TREF preparatório, o índice de blocos médio ponderal, ABI, para o polímero total pode ser calculado. A determinação de Índice de Blocos é também descrita na publicação de pedido de patente americana No. 2006-019930, aqui incorporado por referência.

[0043] Os copolímeros olefínicos em bloco da presente invenção têm um índice de blocos (média calculada de peso) maior que zero e de cerca de até 1,0, preferivelmente de 0,15 a 0,8, mais preferivelmente de 0,2 a 0,7, ainda mais preferivelmente de 0,4 a 0,6.

[0044] O componente (ii) nas composições da presente invenção compreendem um ou mais polímeros de etileno substancialmente lineares ou um ou mais polímero de etileno linear (S/LEP) ou uma mistura dos mesmos. Polímeros de etileno substancialmente lineares e seu método de preparação são totalmente descritos nas patentes US 5.272.236 e USP 5.278.272. Polímeros de etileno lineares e seu método de preparação são totalmente descritos em USP 3.645.992; USP 4.937.299; USP 4.701.432; USP 4.937.301; USP 4.935.397; USP 5.055.438; EP 129.368; EP 260.999 e WO 90/07526.

[0045] S/LEP apropriado compreende uma ou mais alfa-olefinas  $C_2$  a  $C_{20}$  na forma polimerizada, tendo uma  $T_g$  inferior a  $25^\circ C$ , preferivelmente inferior a  $0^\circ C$ , o mais preferivelmente inferior a  $-25^\circ C$ . Exemplos dos tipos de polímeros dos quais os S/LEPs da presente invenção são selecionados incluem copolímeros de alfa-olefinas, tais como copolímeros de etileno e propileno, etileno e 1-butenos, etileno e 1-hexeno ou etileno e 1-octeno, e terpolímeros de etileno, propileno e um comonômero de dieno tal como hexadieno e etilideno norborneno.

[0046] Conforme aqui utilizado, um "polímero de etileno linear" significa um homopolímero de etileno ou um copolímero de etileno e um ou mais comonômeros de alfa-olefina tendo uma cadeia principal linear (ou seja, sem reticulação), nenhuma ramificação de cadeia longa, uma distribuição de peso

molecular estreita e, para copolímeros de alfa-olefina, uma distribuição de composição estreita. Além disso, conforme aqui utilizado, "um polímero de etileno substancialmente linear" significa um homopolímero de etileno ou um copolímero de etileno e um ou mais comonômeros de alfa-olefina tendo uma cadeia principal linear, uma quantidade específica e limitada de ramificação de cadeia longa, uma distribuição de peso molecular estreita, e, para copolímeros de alfa-olefina, uma distribuição de composição estreita.

[0047] Ramificações de cadeia curta num copolímero linear ocorrem num grupo alquila pendente, resultante da polimerização de comonômeros de alfa-olefinas  $C_3$  a  $C_{20}$  intencionalmente adicionados. Distribuição de composição estreita é também, às vezes, designada ramificação de cadeia curta homogênea. Distribuição de composição estreita e ramificação de cadeia curta homogênea referem-se ao fato de que o comonômero de alfa-olefina é aleatoriamente distribuído num dado copolímero de etileno e num comonômero de alfa-olefina e virtualmente todas as moléculas de copolímero possuem a mesma relação de etileno para comonômero. A estreiteza de distribuição da composição é indicada pelo valor do Índice de Ramificação de Distribuição de Composição (CDBI) ou às vezes designada como Índice de Distribuição de Ramificação de Cadeia Curta. O CDBI é definido como a porcentagem em peso de moléculas do polímero com um teor de comonômero na faixa de 50 por cento do teor mediano de comonômero molar. O CDBI é prontamente calculado, por exemplo, empregando-se o fracionamento por eluição e elevação de temperatura, conforme descrito em Wild, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, volume 20, página 441



(1982) ou USP 4.798.081. O CDBI para os copolímeros de etileno substancialmente lineares e para os copolímeros de etileno lineares na presente invenção é maior que cerca de 30 por cento, preferivelmente maior que cerca de 50 por cento, e mais preferivelmente maior que cerca de 90 por cento.

[0048] Ramificações de cadeia longa em polímeros de etileno substancialmente lineares são ramificações de polímero diferentes de ramificações de cadeia curta. Tipicamente, ramificações de cadeia longa são formadas através da geração *in situ* de uma alfa-olefina oligomérica via eliminação de beta-hidreto numa cadeia polimérica crescente. A espécie resultante é um hidrocarboneto com terminação vinila de peso molecular relativamente alto que, mediante polimerização, produz um grupo alquila pendente grande. Ramificação de cadeia longa pode também ser definida como ramificações de hidrocarboneto numa cadeia polimérica principal tendo um extensão de cadeia maior que  $n$  menos 2 (" $n-2$ ") carbonos, onde  $n$  é o número de carbonos do comonômero de alfa-olefina maior, intencionalmente adicionado ao reator. Ramificações de cadeia longa preferidas em homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno e um ou mais comonômeros de alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$  possuem pelo menos de 20 carbonos até mais preferivelmente o número de carbonos na cadeia polimérica principal da qual a ramificação está pendente. A ramificação de cadeia longa pode ser diferenciada utilizando-se espectroscopia de ressonância magnética nuclear  $^{13}C$  isoladamente, ou com cromatografia de permeação em gel-dispersão de luz laser (GPC-LALS) ou uma técnica analítica similar. Polímero de etileno substancialmente linear contém pelo menos 0,01 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos e

preferivelmente 0,05 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos. Em geral, os polímeros de etileno substancialmente lineares contém uma quantidade igual ou menor que 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos e preferivelmente uma quantidade igual ou menor que 1 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos.

[0049] Polímeros de etileno substancialmente lineares preferidos são preparados utilizando-se catalisadores à base de metalloceno, capazes de prontamente polimerizar copolímeros de alfa-olefina de peso molecular alto sob condições de processo. Conforme aqui utilizado, copolímero significa um polímero de dois ou mais comonômeros intencionalmente adicionados, por exemplo, tal como os que podem ser preparados polimerizando-se etileno com pelo menos um outro comonômero C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>. Polímeros de etileno lineares preferidos podem ser preparados de forma similar, utilizando-se, por exemplo, catalisadores à base de metalloceno ou vanádio sob condições que não permitam a polimerização de monômeros que não os intencionalmente adicionados ao reator. Outras características básicas de polímeros de etileno substancialmente lineares ou polímeros de etileno lineares incluem baixo teor de residuais (ou seja, baixa concentração nos mesmos do catalisador utilizado para preparar o polímero, comonômeros não reagidos, e oligômeros de baixo peso molecular preparados durante o curso da polimerização), e uma arquitetura molecular controlada que possa prover boa processabilidade mesmo que a distribuição de peso molecular seja estreita em relação a polímeros olefínicos convencionais.

[0050] Embora os polímeros de etileno substancialmente

lineares ou os polímeros de etileno lineares utilizados na prática da presente invenção incluam homopolímeros de etileno substancialmente lineares ou homopolímeros de etileno lineares, preferivelmente os polímeros de etileno substancialmente lineares ou os polímeros de etileno lineares compreendem entre cerca de 50 a cerca de 95 por cento em peso de etileno e de cerca de 5 a cerca de 50, e preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 25 por cento em peso de pelo menos um comonômero de alfa-olefina. O teor de comonômero nos polímeros de etileno substancialmente lineares ou nos polímeros de etileno lineares é geralmente calculado com base na quantidade adicionada ao reator e conforme possa ser medido utilizando-se espectroscopia de infravermelho de acordo com ASTM D 2238, Método B. Tipicamente, os polímeros de etileno substancialmente lineares ou os polímeros de etileno lineares são copolímeros de etileno e uma ou mais alfa-olefinas  $C_3$  a  $C_{20}$ , preferivelmente copolímeros de etileno e um ou mais comonômeros de alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{10}$ , e mais preferivelmente copolímeros de etileno e um ou mais comonômeros selecionados do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-pentano e 1-octeno. O mais preferivelmente, os copolímeros são copolímeros de etileno e de 1-octeno.

[0051] A densidade desses polímeros de etileno substancialmente lineares ou polímeros de etileno lineares é igual ou maior que 0,850 gramas por centímetro cúbico ( $g/cm^3$ ) e preferivelmente igual ou maior que 0,860  $g/cm^3$ . Geralmente, a densidade desses polímeros de etileno substancialmente lineares ou polímeros de etileno lineares é igual ou menor que 0,93  $g/cm^3$ , e preferivelmente igual ou menor que 0,900

g/cm<sup>3</sup>. A relação de fluxo de fundido para polímeros de etileno substancialmente lineares, medida como  $I_{10}/I_2$ , é igual ou maior que cerca de 5,63, é preferivelmente de cerca de 6,5 a cerca de 15, e mais preferivelmente de cerca de 7 a cerca de 10.  $I_2$  é medido de acordo com a Designação ASTM D 1238, utilizando condições de 190°C e 2,16 quilogramas (kg) de massa.  $I_{10}$  é medido de acordo com a Designação ASTM D 1238 utilizando condições de 190°C e 10,0 quilogramas de massa.

[0052] O  $M_w/M_n$  para polímeros de etileno substancialmente lineares é o peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) dividido pelo peso molecular médio numérico ( $M_n$ ).  $M_w$  e  $M_n$  são medidos através de cromatografia por permeação em gel (GPC). Para polímeros de etileno substancialmente lineares, a relação  $I_{10}/I_2$  indica o grau de ramificação de cadeia longa, ou seja, quanto maior a relação  $I_{10}/I_2$ , mais ramificações de cadeia longa existirão no polímero. Em polímeros de etileno substancialmente lineares preferidos o  $M_w/M_n$  está relacionado com  $I_{10}/I_2$  pela equação:  $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$ . Geralmente,  $M_w/M_n$  para polímeros de etileno substancialmente lineares é de cerca de pelo menos 1,5 e preferivelmente de cerca de pelo menos 2,0 e igual ou inferior a 3,5, mais preferivelmente igual ou inferior a cerca de 3,0. Numa concretização mais preferida, polímeros de etileno substancialmente lineares são também caracterizados por um pico de fusão por DSC simples.

[0053] O índice de fusão  $I_2$  preferido para esses polímeros de etileno substancialmente lineares ou polímeros de etileno lineares é de cerca de 0,01g/10 min a cerca de 100g/10 min, e mais preferivelmente de cerca de 0,1g/10 min a cerca de 10g/10 min.

[0054] O  $M_w$  preferido para esses polímeros de etileno

substancialmente lineares ou polímeros de etileno lineares é igual ou menor que cerca de 180.000, preferivelmente igual ou menor que cerca de 160.000, mais preferivelmente igual ou menor que cerca de 140.000 e o mais preferivelmente igual ou menor que cerca de 120.000. O  $M_w$  preferido para esses polímeros de etileno substancialmente lineares ou polímeros de etileno lineares é igual ou maior que cerca de 40.000, preferivelmente igual ou maior que cerca de 50.000, mais preferivelmente igual ou maior que cerca de 60.000, ainda mais preferivelmente igual ou maior que cerca de 70.000, e o mais preferivelmente igual ou maior que cerca de 80.000.

[0055] O polímero de etileno substancialmente linear e/ou o polímero de etileno linear é empregado na composição poliolefínica termoplástica da presente invenção em quantidades suficientes para prover o balanço desejado de processabilidade, resistência térmica, e tenacidade. Em geral, o polímero de etileno substancialmente linear e; ou o polímero de etileno linear é empregado em quantidades de cerca de pelo menos 70 partes em peso, preferivelmente de cerca de pelo menos 75 partes em peso, mais preferivelmente cerca de pelo menos 80 partes em peso com base no peso da composição total. Em geral, o polímero de etileno substancialmente linear e/ou o polímero de etileno linear é utilizado em quantidades iguais ou menores que 95 partes em peso, preferivelmente iguais ou menores que cerca de 90 partes em peso, mais preferivelmente iguais ou menores que cerca de 85 partes em peso, com base no peso da composição total. Em geral, o polímero de etileno substancialmente linear e/ou o polímero de etileno linear é utilizado em quantidades iguais ou menores que cerca de 95 partes em peso,

preferivelmente iguais ou menores que cerca de 90 partes em peso, mais preferivelmente iguais ou menores que cerca de 85 partes em peso com base no peso da composição total.

[0056] O componente (iii) na composição poliolefínica termoplástica da presente invenção é um ou mais polímeros de propileno, preferivelmente um polímero de propileno com um grau de cristalinidade igual ou maior que 30 por cento. O polímero de propileno apropriado para uso na presente invenção é bastante conhecido na literatura e pode ser preparado através de técnicas conhecidas. Em geral, o polímero de propileno está na forma isotática, embora outras formas possam também ser usadas (ex: sindiotática ou atática). O polímero de propileno utilizado para a presente invenção é preferivelmente um homopolímero de polipropileno ou mais preferivelmente um copolímero, por exemplo, um copolímero aleatório ou em bloco, de propileno e uma alfa-olefina, preferivelmente uma alfa-olefina  $C_2$  ou  $C_4$  a  $C_{20}$ . A alfa-olefina está presente no copolímero de propileno da presente invenção numa quantidade não maior que 20 moles por cento, preferivelmente não maior que 15 por cento, ainda mais preferivelmente não maior que 10 por cento e o mais preferivelmente não maior que 5 moles por cento.

[0057] Exemplos das alfa-olefinas  $C_2$  e  $C_4$  a  $C_{20}$  para constituir o copolímero de propileno e alfa-olefina incluem etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadodeceno, 4-metil-1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno, dietil-1-buteno, trimetil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, etil-1-penteno, propil-1-penteno, dimetil-1-penteno, metiletil-1-penteno, dietil-1-hexeno, trimetil-1-penteno, 3-metil-1-

hexeno, dimetil-1-hexeno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno, metiletil-1-hepteno, trimetil-1-hepteno, dimetilocteno, etil-1-octeno, metil-1-noneno, vinilciclopenteno, vinilciclohexeno, e vinilnorborneno, onde a posição de ramificação de alquila não é especificada, estando geralmente na posição 3 ou maior do alceno.

[0058] O polímero de propileno da presente invenção pode ser preparado através de vários processos, por exemplo, num estágio simples ou em estágios múltiplos, através de métodos de polimerização, tal como polimerização em pasta, polimerização em fase gasosa, polimerização em massa, polimerização em solução ou uma combinação destas, utilizando um catalisador de metaloceno ou um catalisador Ziegler-Natta, que geralmente é um catalisador que compreende um componente de metal de transição sólido compreendendo titânio. Particularmente, um catalisador consistindo, como componente de metal de transição/sólido, uma composição sólida de tricloreto de titânio que contenha como componentes essenciais, titânio, magnésio e um halogênio; como componente organometálico um composto de organoalumínio; e se desejado, um doador de elétrons. Doadores de elétrons preferidos são compostos orgânicos contendo um átomo de nitrogênio, um átomo de fósforo, um átomo de enxofre, um átomo de silício ou um átomo de boro, e preferidos são os compostos de silício, compostos de éster ou compostos de éter contendo esses átomos.

[0059] O polipropileno é comumente preparado reagindo-se cataliticamente propileno num reator de polimerização com agentes de controle de peso molecular apropriados. O agente nucleante é adicionado na conclusão da reação para promover

formação cristalina. O catalisador de polimerização deve ter alta atividade e ser capaz de gerar polímero altamente atático. O sistema de reator deve ser capaz de remover o calor de polimerização da massa de reação, para que a temperatura e a pressão da reação possam ser controladas apropriadamente.

[0060] Uma boa discussão de vários polímeros de polipropileno consta de *Modern Plastics Encyclopedia/89*, edição de meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, págs. 86-92, cuja descrição, em sua totalidade, é aqui incorporada por referência. O peso molecular do polímero de propileno para uso na presente invenção é convenientemente indicado utilizando-se taxa de fluxo de fundido (MFR) ou MI, de acordo com ASTM D 1238, a 230°C e uma carga aplicada de 2,16 kg. MFR é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Assim, quanto maior o peso molecular, menor a taxa de fluxo de fundido, embora a relação não seja linear. O MFR para o polímero de propileno útil na presente invenção é geralmente maior que cerca de 0,1g/10 min, preferivelmente maior que cerca de 0,5g/10 min, mais preferivelmente maior que cerca de 1g/10 min, e ainda mais preferivelmente maior que cerca de 10g/10 min. O MFR para o polímero de propileno útil na presente invenção é geralmente menor que cerca de 200g/10 min, preferivelmente menor que cerca de 100g/10 min, mais preferivelmente menor que cerca de 75g/10 min, e mais preferivelmente menor que cerca de 50g/10 min.

[0061] O grau de cristalinidade para polímero de propileno apropriado para uso na presente invenção é igual ou maior que 30 por cento em peso, preferivelmente igual ou maior que 50 por cento em peso, preferivelmente igual ou maior que 60 por



cento em peso, mais preferivelmente igual ou maior que 65 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente igual ou maior que 70 por cento em peso, com base no peso do polímero de propileno. O grau de cristalinidade para o polímero de propileno apropriado para uso na presente invenção é igual ou menor que 100 por cento em peso, preferivelmente igual ou menor que 90 por cento em peso, mais preferivelmente igual ou menor que 80 por cento em peso, e o mais preferivelmente igual ou menor que 75 por cento em peso, com base no peso do polímero de propileno.

[0062] Salvo observação em contrário, o grau de cristalinidade para o polímero de propileno da presente invenção é determinado pelo método DSC a seguir descrito. Uma pequena amostra (tamanho em miligramas) do polímero de propileno é lacrada num recipiente de alumínio para DSC. A amostra é colocada numa célula DSC com uma purga de nitrogênio de 25 centímetros por minuto e resfriada até cerca de  $-100^{\circ}\text{C}$ . Um histórico térmico padrão é estabelecido para a amostra, aquecendo-se a  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto até  $225^{\circ}\text{C}$ . A amostra é então resfriada até cerca de  $-100^{\circ}\text{C}$  e reaquecida a  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto até  $225^{\circ}\text{C}$ . O calor de fusão observado ( $\Delta H_{\text{observado}}$ ) para a segunda varredura é registrado. O calor de fusão observado está relacionado com o grau de cristalinidade em porcentagem em peso com base no peso da amostra de polipropileno através da seguinte equação:

$$\text{Cristalinidade, \%} = \frac{\Delta H_{\text{observado}}}{\Delta H_{\text{PP isotático}}} \times 100$$

onde o calor de fusão para polipropileno isotático ( $\Delta H_{\text{PP isotático}}$ ), conforme reportado em B.Wunderlich, Macromolecular Physics, volume 3, Crystal Melting, Academic Press, New York,

1980, p.48, é de 165 J/g de polímero.

[0063] Numa concretização da presente invenção, o polímero de propileno não é modificado com enxerto.

[0064] Em outra concretização da presente invenção, uma parte ou todo o polímero de propileno da presente invenção pode ser modificado com enxerto. Uma modificação com enxerto preferida do polipropileno é obtida com qualquer composto orgânico insaturado contendo, além de pelo menos uma insaturação etilênica (ex: pelo menos uma ligação dupla), pelo menos um grupo carbonila ( $-C=O$ ) e que se enxertará com um polipropileno, conforme descrito acima. Exemplos de compostos orgânicos insaturados contendo pelo menos um grupo carbonila são os ácidos carboxílicos, anidridos, ésteres e seus sais, tanto metálicos como não metálicos. Preferivelmente, o composto orgânico contém insaturação etilênica conjugada com um grupo carbonila. Compostos representativos incluem ácido maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacônico, crotônico, metil crotônico, e cinâmico e seus derivados de anidrido, éster e sal, se houver. O anidrido maleico é o composto orgânico insaturado preferido contendo pelo menos uma insaturação etilênica e pelo menos um grupo carbonila.

[0065] O teor de composto orgânico insaturado do polipropileno enxertado é de cerca de pelo menos 0,01 por cento em peso, preferivelmente de cerca de pelo menos 0,1 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 0,5 por cento em peso, e o mais preferivelmente de cerca de pelo menos 1 por cento em peso, com base no peso combinado do polipropileno e composto orgânico. A quantidade máxima de teor de composto orgânico insaturado pode variar conforme

conveniente, embora tipicamente ela não exceda cerca de 10 por cento em peso, preferivelmente que não exceda cerca de 5 por cento em peso, mais preferivelmente que não exceda cerca de 2 por cento em peso e o mais preferivelmente que não exceda cerca de 1 por cento em peso, com base no peso combinado do polipropileno e do composto orgânico.

[0066] O polímero de propileno é empregado nas composições poliolefínicas termoplásticas da presente invenção em quantidades suficientes para prover a processabilidade desejada e um bom balanço de rigidez e tenacidade. Em geral, o polímero de propileno é empregado numa quantidade de cerca de pelo menos 5 partes em peso, preferivelmente de cerca de pelo menos 10 partes em peso, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 15 partes em peso, com base no peso da composição total. Em geral, o polímero de propileno é usado em quantidades iguais ou menores que cerca de 30 partes em peso, preferivelmente iguais ou menores que cerca de 25 partes em peso, mais preferivelmente iguais ou menores que 20 partes em peso, com base no peso da composição total.

[0067] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui uma densidade igual ou maior que 0,87, preferivelmente igual ou maior que 0,875, mais preferivelmente igual ou maior que 0,88, mais preferivelmente igual ou maior que 0,885, mais preferivelmente igual ou maior que 0,89. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção possui uma densidade igual ou menor que 0,895 g/cc.

[0068] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui uma dureza Shore A igual ou maior que 75, preferivelmente igual ou maior que 80,

mais preferivelmente igual ou maior que 85, e mais preferivelmente igual ou maior que 90. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui uma dureza Shore A igual ou menor que 95.

[0069] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um  $I_{10}/I_2$  igual ou menor que 7, preferivelmente igual ou menor que 6,95, mais preferivelmente igual ou menor que 6,9, mais preferivelmente igual ou menor que 6,85, mais preferivelmente igual ou menor que 6,8. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção possui um  $M_w/M_n$  igual ou maior que 1,3, preferivelmente igual ou maior que 1,9, mais preferivelmente igual ou maior que 2, e ainda mais preferivelmente igual ou maior que 3.

[0070] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção compreende um copolímero que possui um porcentagem molar de comonômero igual ou maior que 8, preferivelmente igual ou maior que 9, mais preferivelmente igual ou maior que 9, e mais preferivelmente igual ou maior que 10. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção compreende um copolímero com uma porcentagem molar igual ou menor que 12,5, mais preferivelmente igual ou menor que 12, mais preferivelmente igual ou menor que 11,5, e o mais preferivelmente igual ou menor que 11.

[0071] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um teor de segmento mole em porcentagem em peso igual ou menor que 77,5, preferivelmente igual ou menor que 75, mais preferivelmente igual ou menor que 72,5, mais preferivelmente igual ou menor

que 70, e mais preferivelmente igual ou menor que 67,5. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um teor de segmento mole em porcentagem em peso igual ou maior que 40, preferivelmente igual ou maior que 50, mais preferivelmente igual ou maior que 60, e mais preferivelmente igual ou maior que 65.

[0072] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção possui um teor de segmento duro em porcentagem em peso igual ou menor que 60, preferivelmente igual ou menor que 50, mais preferivelmente igual ou menor que 40, e mais preferivelmente igual ou menor que 35. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um teor de segmento duro em porcentagem em peso igual ou maior que 22,5, preferivelmente igual ou maior que 25, mais preferivelmente igual ou maior que 27,5, mais preferivelmente igual ou maior que 30, e mais preferivelmente igual ou maior que 32,5.

[0073] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um ponto de transição vítrea ( $T_g$ ) igual ou menor que 0°C, preferivelmente igual ou menor que -25°C, mais preferivelmente igual ou menor que -45°C, e mais preferivelmente igual ou menor que 60°C.  $T_g$  é a temperatura ou faixa de temperatura na qual o material polimérico mostra uma mudança abrupta em suas propriedades físicas, inclusive, por exemplo, resistência mecânica. A  $T_g$  pode ser determinada através do método DSC, adiante descrito.

[0074] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um pico de fusão ( $T_m$ ) conforme determinado pelo método DSC adiante descrito, igual ou maior que 95°C, preferivelmente igual ou maior que

100°C, mais preferivelmente igual ou maior que 105°C, mais preferivelmente igual ou maior que 110°C, mais preferivelmente igual ou maior que 115°C, e mais preferivelmente igual ou maior que 120°C.

[0075] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um calor de fusão, conforme determinado pelo método DSC adiante mencionado, igual ou maior que 40 J/g, preferivelmente igual ou maior que 50 J/g, mais preferivelmente igual ou maior que 55 J/g, mais preferivelmente igual ou maior que 60 J/g, e mais preferivelmente igual ou maior que 70 J/g.

[0076] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui uma cristalinidade percentual conforme determinada pelo método DSC anteriormente descrito, igual ou maior que 19 por cento, preferivelmente igual ou maior que 20 por cento, mais preferivelmente igual ou maior que 22 por cento, mais preferivelmente igual ou maior que 25 por cento, e mais preferivelmente igual ou maior que 30 por cento.

[0077] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um índice de fusão  $I_2$  (190°C/2,16 kg) igual ou menor que 15g/10 min, preferivelmente igual ou menor que 14g/10 min, mais preferivelmente igual ou menor que 12g/10 min, e mais preferivelmente igual ou menor que 10g/10 min. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um índice de fusão  $I_2$  igual ou maior que 0,01g/10 min, preferivelmente igual ou maior que 0,1g/10 min, mais preferivelmente igual ou maior que 1g/10 min, mais preferivelmente igual ou maior que 2,5g/10 min, e mais

preferivelmente igual ou maior que 5g/10 min.

[0078] A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um índice de fusão  $I_{10}$  (190°C/10 kg) igual ou menor que 100g/10 min, preferivelmente igual ou menor que 90g/10 min, mais preferivelmente igual ou menor que 80g/10 min, e mais preferivelmente igual ou menor que 75g/10 min. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção preferivelmente possui um índice de fusão  $I_{10}$  igual ou maior que 1g/10 min, preferivelmente igual ou maior que 5g/10 min, mais preferivelmente igual ou maior que 10g/10 min, mais preferivelmente igual ou maior que 15g/10 min, e mais preferivelmente igual ou maior que 20g/10 min.

[0079] Opcionalmente, a composição poliolefínica termoplástica da presente invenção pode compreender uma carga tal como carbonato de cálcio, talco, argila, mica, wolastonita, esferas de vidro ocas, óxido de titânio, sílica, negro de carbono, fibra de vidro ou titanato de potássio. Cargas preferidas são talco, wolastonita, argila, camadas simples de um material de silicato em camadas de troca catiônica, ou suas misturas. Talcos, wolastonitas, e argilas são geralmente cargas conhecidas para várias resinas poliméricas. Vide, por exemplo, USP 5.091.461 e 3.424.703; EP 639.613 A1; e EP 391.413, onde esses materiais e sua adequabilidade como carga para resinas poliméricas são geralmente descritos.

[0080] As cargas podem ser empregadas para se obter combinações otimizadas de tenacidade e rigidez nas composições de polímero de propileno de acordo com a presente invenção. Se presente, a carga é empregada numa quantidade de

cerca de pelo menos 1 parte em peso, preferivelmente de cerca de pelo menos 3 partes em peso, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 5 partes em peso, ainda mais preferivelmente de cerca de 10 partes em peso, e o mais preferivelmente de cerca de pelo menos 15 partes em peso, com base no peso total da composição. Geralmente, constatou-se ser suficiente empregar uma quantidade de carga de até e inclusive cerca de 50 partes em peso, preferivelmente até e inclusive cerca de 40 partes em peso, mais preferivelmente até e inclusive cerca de 30 partes em peso, mais preferivelmente até e inclusive cerca de 25 partes em peso, mais preferivelmente até e inclusive cerca de 20 partes em peso, e o mais preferivelmente até e inclusive cerca de 15 partes em peso, com base no peso total da composição.

[0081] Opcionalmente, a composição poliolefínica termoplástica da presente invenção pode compreender ainda um polímero adicional que é uma resina diferente dos componentes (i), (ii), e (iii) acima. Polímeros adicionais preferidos são polietileno, preferivelmente polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), e polietileno de alta densidade (HDPE), poliestireno, policiclohexiletano, poliésteres, tais como tereftalato de polietileno, interpolímeros de etileno/estireno, PP sindiotático, PS sindiotático, copolímeros de etileno/propileno (EP), terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM) e suas misturas. Numa concretização, o polímero adicional é uma poliolefina cristalina tendo um ponto de fusão maior que 100°C.

[0082] Se presente, o polímero adicional é empregado em quantidades iguais ou maiores que cerca de 1 parte em peso,



preferivelmente iguais ou maiores que cerca de 3 partes em peso, mais preferivelmente iguais ou maiores que 5 partes em peso, e o mais preferivelmente iguais ou maiores que cerca de 7 partes em peso, com base no peso da composição poliolefínica termoplástica. Em geral, o polímero adicional é utilizado em quantidades iguais ou menores que cerca de 40 partes em peso, preferivelmente iguais ou menores que cerca de 20 partes em peso, mais preferivelmente iguais ou menores que cerca de 15 partes em peso, mais preferivelmente iguais ou menores que cerca de 10 partes em peso, e o mais preferivelmente iguais ou menores que cerca de 8 partes em peso, com base no peso da composição poliolefínica termoplástica.

[0083] As composições poliolefínicas termoplásticas reivindicadas da presente invenção podem também opcionalmente conter um ou mais aditivos que são comumente utilizados em composições poliolefínicas termoplásticas deste tipo. Por exemplo, um agente deslizante, os agentes deslizantes preferidos são uma amida de ácido graxo saturado ou etilenobis(amida), uma amida de ácido graxo insaturado, ou etilenobis(amida) ou suas combinações. Outros aditivos opcionais incluem, embora não se restrinjam a aditivos resistentes à ignição, estabilizantes, corantes, pigmentos, antioxidantes, antiestáticos, melhoradores de fluxo, desmoldantes, tais como estearatos metálicos (ex: estearato de cálcio, estearato de magnésio), agentes nucleantes, inclusive agentes clarificantes, plastificantes, tais como óleos parafínicos ou óleos minerais hidrogenados, etc. Exemplos preferidos de aditivos são aditivos resistentes à ignição, tais como, embora não restritos a hidrocarbonetos

halogenados, oligômeros de carbonato halogenados, diglicidil éteres halogenados, compostos organosfosforosos, olefinas fluoradas, óxido de antimônio e sais metálicos de enxofre aromático, ou uma mistura destes podem ser usados. Além disso, compostos que estabilizem composições poliméricas contra a degradação causada por, embora não restrita a calor, luz e oxigênio, ou uma mistura, podem ser usados.

[0084] Se utilizados, tais aditivos podem estar presentes numa quantidade de cerca de pelo menos 0,01 parte, preferivelmente de cerca de pelo menos 0,1 parte, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 1 parte, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 2 partes e o mais preferivelmente de cerca de pelo menos 5 partes em peso, com base no peso total da composição. Geralmente, o aditivo está presente numa quantidade igual ou menor que cerca de 25 partes, preferivelmente igual ou menor que 20 partes, mais preferivelmente igual ou menor que cerca de 15 partes, mais preferivelmente igual ou menor que cerca de 12 partes, e o mais preferivelmente igual ou menor que cerca de 10 partes em peso, com base no peso total da composição.

[0085] A preparação das composições poliolefínicas termoplásticas da presente invenção pode ser conduzida através de qualquer meio de mistura apropriado, conhecido no estado da técnica, inclusive sendo preparadas num reator, mistura pó-pó, ou preferivelmente mistura a seco dos componentes individuais, e posteriormente mistura sob fusão (ex: utilizando um misturador Banbury, uma extrusora, moinho de cilindros, etc). A poliolefina termoplástica misturada sob fusão pode ser convertida diretamente num pó ou primeiramente fragmentada em pelotas e então atomizadas num pó.

[0086] Tipicamente, a composição termoplástica sólida da presente invenção está disponível em sacos, contentores, vagões e/ou silos na forma de pelotas ou às vezes pós. A composição poliolefínica termoplástica da presente invenção é pulverizada, triturada ou moída para uso em tal processo de rotomoldagem, preferivelmente à temperatura ambiente. A moagem pode ocorrer sob atmosfera ambiente, por exemplo, ar ou sob uma atmosfera inerte, tal como nitrogênio. Além disso, a moagem pode ocorrer sob pressão ambiente, sob pressão positiva, ou sob pressão negativa. As pelotas são transportadas, por exemplo, de seu armazenamento a granel, para uma tremonha de alimentação, e alimentadas para o equipamento de moagem, sendo a alimentação frequentemente facilitada através de um alimentador de vibração ou equipamento similar. Qualquer equipamento de pulverização apropriado conhecido no estado da técnica é aplicável, por exemplo, utilizando-se um moinho de atrito, um moinho de disco, um moinho turbo, moinho por pinos, moinho vertical, moinho linlex, moinho de martelo, moinho cônico, moinho de bolas, moinho de barras, moinho de corte, tal como o moinho Viley, um triturador de pó e similares. Para uma boa descrição de alguns desses moinhos, vide publicação americana No. 2004/0147680. O particulado moído, ou pó, é separado por tamanho via ciclone, peneiras, separadores, portas giratórias, ou suas combinações. Se necessário, o material grosso demais é reciclado na tremonha, alimentador e equipamento de moagem. O pó é coletado, por exemplo, numa tremonha de produto acabado, e usado diretamente na etapa de rotomoldagem ou embalado num recipiente apropriado tal como um saco ou contentor.

[0087] A moagem da composição termoplástica sólida da presente invenção ocorre sob exposição de forças mecânicas que rompem a estrutura superando as forças de ligação internas. Após a moagem, o estado do sólido é alterado e pode ser caracterizado por um ou mais de seu tamanho de partícula, seu tamanho médio de partícula, sua distribuição de tamanho de partícula e/ou seu formato de partícula. As composições termoplásticas para uso na etapa de rotomoldagem da presente invenção são preferivelmente definidas por ter um tamanho de partícula de cerca de 150 microns a cerca de 600 microns, preferivelmente de cerca de 200 microns a cerca de 425 microns. Preferivelmente, 50 por cento em peso ou mais das partículas estão na faixa de tamanho de partícula de cerca de 200 microns a cerca de 425 microns, mais preferivelmente 75 por cento em peso ou mais das partículas estão na faixa de tamanho de partícula de cerca de 200 microns a cerca de 425 microns, e ainda mais preferivelmente 85 por cento em peso ou mais estão na faixa de tamanho de partícula de 200 microns a cerca de 425 microns. Alternativamente, as partículas moídas possuem um tamanho de partícula médio ponderal entre cerca de 200 microns a cerca de 425 microns, mais preferivelmente de cerca de 250 microns a cerca de 350 microns, e ainda mais preferivelmente de cerca de 275 microns a cerca de 325 microns.

[0088] A etapa de moldagem do método da presente invenção é um processo de rotomoldagem. No topo aberto de uma caixa de rotomoldagem adiciona-se a composição poliolefínica termoplástica da presente invenção na forma de um pó de livre escoamento. Um molde aquecido a uma dada temperatura é fixado no topo da caixa. A caixa de rotomoldagem é então girada a

360°C tantas vezes quanto necessário para se obter a espessura desejada do filme no molde aquecido, preferivelmente girada pelo menos uma vez, mais preferivelmente 2 vezes, 3 vezes, 4 vezes ou mais. A caixa de rotomoldagem pode ser girada no sentido horário, no sentido anti-horário, ou uma combinação destes. A caixa pode ser girada uma meia-volta final (ou seja, na posição invertida) e mantida por um período desejado, por exemplo, 5 segundos, 10, 15, 20, 25, 30 segundos ou mais e então retornada à posição original. O processo provê uma camada de pó parcial ou completamente fundido no molde. O pó excedente, se houver, é removido, o molde podendo ser adicionalmente aquecido, se necessário, para concluir a fusão, e então o molde é resfriado com meios de resfriamento apropriados para formar um filme, e o filme é retirado do molde.

[0089] O molde é preferivelmente aquecido até uma temperatura de cerca de 180°C a 350°C, mais preferivelmente de cerca de 200°C a 300°C, mais preferivelmente de 240°C a 280°C. O ciclo de aquecimento (tempo durante o qual o molde é mantido nesta temperatura elevada para formar uma pele homogênea) é preferivelmente de cerca de 2 a 6 minutos. Sob essas condições, o pó da composição da presente invenção derrete, se nivela e forma uma pele homogênea. Após o ciclo de aquecimento, o molde e a pele homogênea são resfriados e o filme ou folha resultante é removida do molde.

[0090] O processo de rotomoldagem da presente invenção provê um filme ou folha resultante que é útil como material independente ou como uma peça de estrutura laminada. A folha pode ser gravada em relevo com um padrão granular. Tal folha gravada em relevo possui excelente retenção granular, podendo

ser utilizada particularmente em aplicações de couro sintético e em peles de painel de instrumentos, bem como peles de porta para automóveis. Os usos automotivos incluem peles para painéis de instrumento e para outros locais tais como painéis de porta e outras coberturas em couro sintético. A espessura da folha pode variar de 0,1mm a 2mm.

[0091] Numa concretização, a presente invenção é um couro artificial compreendendo a composição da presente invenção.

[0092] Os artigos moldados, de acordo com a presente invenção, são produtos úteis nos seguintes campos: (i) no campo automotivo, por exemplo, várias peças automotivas, incluindo materiais de cobertura interna, por exemplo, de painéis de instrumentos, caixas de console, apoios de braço, apoios de cabeça, guarnição de porta, painéis traseiros, guarnições de coluna, quebra-sol, guarnição de porta-malas, guarnição de tampa de porta-malas, tampa do airbag, fivelas de cinto de segurança, forro para apoio de cabeça, porta-luvas e coberturas para volante; artigos internos moldados, por exemplo, placas de recuo e alavancas de mudança; peças externas, por exemplo, de spoilers, moldes laterais, alojamentos para placas de identificação do veículo, alojamentos para espelho, saia do defletor de ar e para-lamas; e outros artigos moldados de peças automotivas; (ii) no campo de artigos esportivos, partes decorativas de calçados esportivos, cabos de raquete, instrumentos esportivos e artigos para futebol, materiais de revestimento de selins e cabos para guidão de bicicletas, motocicletas, iscas para pescaria, bolas, e triciclos, etc.; (iii) nos campos de habitação e construção, materiais de revestimento para móveis, mesas, cadeiras, etc.; materiais de revestimento

para portões, portas, cercas, etc.; materiais decorativos para paredes; materiais de revestimento de cortinas de parede; materiais para pisos internos de cozinhas, banheiros, sanitários, etc.; materiais para pisos externos, tais como varandas, terraços, sacadas, garagens, etc.; tapetes tais como capachos para portas frontais ou de entrada, toalhas de mesa, porta-copos, toalhas rendadas de bandeja; (iv) no campo de peças industriais, cabos e mangueiras para ferramentas elétricas, etc., e materiais de revestimento dos mesmos; materiais de embalagem; e (v) em outros campos, materiais de revestimento de sacos/sacolas, pastas de documentos, carteiras, arquivos, livros de bolso, álbuns, materiais de escritório, corpos de câmara, bonecas e outros brinquedos, peças ocas, cone de sinalização, boias para tanque, gaxeta, para-choques de barco, lâmpadas para uso médico, manequim, base de lâmpada, bota, capacho, artigo espumado, tecidos, luvas, fita, esteira transportadora, bordas para móveis externos, lonas, tendas, persianas, papel de parede, estampagem têxtil para uso decorativo ou em extensão de cabos, revestimento para artigos metálicos, tais como cabos de ferramenta, cesta de arame, suporte, artigo moldado, tais como pulseiras de relógio, molduras externas de porta-retratos ou fotografias e seus materiais de revestimento.

#### EXEMPLOS

[0093] Exemplo 1 (OBC-01) é um exemplo da presente invenção e o Exemplo Comparativo A (OBC-2) não é Exemplo da presente invenção:

[0094] "OBC-1" é um copolímero de etileno-octeno em bloco tendo um índice de fusão  $I_2$  (190°C/2,16 kg) de 5g/10 min, um índice de fusão  $I_{10}$  (190°C/10 kg) de 35g/10 min, uma densidade

de 0,887 g/cc, uma porcentagem de segmento duro de 33, uma  $T_g$  de  $-54^{\circ}\text{C}$ , um pico de fusão de  $120^{\circ}\text{C}$  conforme determinado por DSC, uma cristalinidade de 25 por cento, um calor de fusão de 73 J/g e uma dureza Shore A de 85; e

[0095] "OBC-2" é um copolímero de etileno-octeno em bloco tendo um índice de fusão  $I_2$  ( $190^{\circ}\text{C}/2,16$  kg) de 15g/10 min, um índice de fusão  $I_{10}$  ( $190^{\circ}\text{C}/10$  kg) de 105g/10 min, uma densidade de 0,887 g/cm<sup>3</sup>, uma  $T_g$  de  $-54^{\circ}\text{C}$ , um pico de fusão de  $119^{\circ}\text{C}$ , uma cristalinidade de 18 por cento, uma porcentagem de segmento duro de 22, um calor de fusão de 54 J/g, e uma dureza Shore A de 75.

[0096] O Exemplo 1 é moído à temperatura ambiente utilizando-se um moinho de discos. As pelotas são pneumaticamente transportadas para uma tremonha de alimentação e para o moinho de discos através de um alimentador vibratório, no qual a taxa de alimentação é controlada por um ponto de ajuste de temperatura do moinho de discos. Após a moagem, um ventilador sopra o pó para dentro de um ciclone com uma válvula giratória que direciona o pó para a peneira superior de um separador de peneiras múltiplas. O pó grosso e fino é separado e o pó grosso reciclado de volta à tremonha de alimentação e o pó fino coletado e embalado em sacos ou silos. São obtidas taxas de cerca de 100 quilogramas por hora (kg/h). O pó fino possui um tamanho de partícula médio ponderal de cerca de 300 microns, com cerca de 85 por cento em peso do pó fino tendo um tamanho de partícula na faixa de 200 microns a 450 microns.

[0097] As tentativas para moer o Exemplo Comparativo A à temperatura ambiente são mal sucedidas. A tentativa de moagem resulta em aglomeração de partículas, às vezes designada



fusão ("meltdown") o que leva à obstrução do moinho.

[0098] Após a moagem, o Exemplo 1 é usado num processo de rotomoldagem. O pó do Exemplo 1 é colocado numa caixa de pó de 30cm x 45cm x 30cm com um molde de folha granular que é aquecido a 265°C. O molde e a caixa de pó são então virados e mantidos nessa posição por cerca de dois minutos. A caixa é então colocada na posição vertical e o molde retirado da caixa de pó e qualquer pó residual aderido à folha moldada e/ou ao molde são removidos. A folha granular é separada do molde e mede cerca de 2mm. Os testes de propriedade da composição e do material estão resumidos na Tabela 1, onde:

[0099] O "Índice de Fusão" é determinado de acordo com ASTM D 1238 e, salvo indicação em contrário, determinado sob as condições para  $I_2$  de 190°C/2,16 kg e reportado como gramas por 10 minutos (g/10 minutos) e para  $I_{10}$  de 190°C/10 kg;

[0100] A "Densidade" é determinada de acordo com ASTM 792 e reportada como gramas por centímetro cúbico (g/cc);

[0101] " $T_g$ " é a temperatura de transição vítrea determinada de acordo com o método DSC acima descrito; e

[0102] O "Pico de Fusão" é determinado de acordo com o método DSC acima descrito;

[0103] "% de cristalinidade" é determinada de acordo com o método DSC descrito.

[0104] "Calor de Fusão" é determinado de acordo com o método DSC acima descrito; e

[0105] "Dureza Shore A" é determinada de acordo com ASTM D 2240;

[0106] "Brilho Gardner a 60°" é determinado de acordo com ASTM D523, e os valores reportados em porcentagem; e

[0107] "Ruptura por Tração e Alongamento" são determinados

de acordo com ASTM D412.

Tabela 1

| PROPRIEDADE                    | OBC-1   | OBC-2                    |
|--------------------------------|---------|--------------------------|
| Composição TPO                 |         |                          |
| Índice de fusão, g/min         |         |                          |
| I <sub>2</sub> @ 190°C/2,16kg  | 5       | 15                       |
| I <sub>10</sub> @190°C/2,16kg  | 35      | 105                      |
| Densidade, g/cm <sup>3</sup>   | 0,887   | 0,877                    |
| Segmento duro, %               | 33      | 22                       |
| T <sub>g</sub> , °C            | -54     | -54                      |
| Pico de fusão, °C              | 120     | 119                      |
| % cristalinidade, %            | 25      | 18                       |
| Calor de fusão, J/g            | 73      | 54                       |
| Dureza Shore A                 | 85      | 75                       |
| Tamanho de partícula, % peso   |         |                          |
| 200-425 microns                | > 85    | não pode ser moído-fusão |
| Folha moldada por rotomoldagem |         |                          |
| Brilho a 60, conforme moldado  | 0,5 a 1 |                          |
| Tração                         |         |                          |
| Ruptura, MPa                   | 10      |                          |
| Alongamento, %                 | > 500   |                          |

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para rotomoldagem de uma composição de poliolefina termoplástica, caracterizado pelo fato de consistir essencialmente de:

(i) um copolímero olefínico em bloco consistindo de etileno e propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno ou 1-dodeceno compreendendo um ou mais segmentos moles e um ou mais segmentos duros;

(ii) opcionalmente um polímero de etileno linear, um polímero de etileno substancialmente linear, ou misturas dos mesmos consistindo de etileno e propileno, 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno, definindo como tendo:

(ii.a) uma densidade menor que 0,93 g/cm<sup>3</sup>;

(ii.b) uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , menor que 3,0, e

(ii.c) um índice de distribuição de ramificação da composição maior que 30 por cento; e

(iii) opcionalmente um polímero de propileno tendo uma cristalinidade igual a ou maior que 30 por cento,

sendo que a dita composição tem uma dureza Shore A maior que 75, um Tg menor que - 45°C, e um pico de fusão distinto maior que 95°C, como determinado por DSC, em que o dito processo compreende as etapas de:

(a) formar dita composição em um pó, e

(b) rotomoldar o dito pó em uma pele.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o copolímero em bloco olefínico ter um ou mais dos aspectos a seguir:

(i.a) uma relação de peso molecular médio ponderal/peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de 1,7 a 3,5, pelo menos um

pico de fusão ( $T_m$ ) em graus Celsius, e uma densidade ( $d$ ) em gramas/centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ), 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

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2;$$

ou

(i.b) um  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, e ser definido por um calor de fusão ( $\Delta H$ ) J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de calorimetria diferencial exploratória (DSC) mais alto e o pico de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$$

para  $\Delta H$  maior que zero e até 130 J/g,  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$  para  $\Delta H$  maior que 130 J/g,

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é  $30^\circ\text{C}$ ; ou

(i.c) uma recuperação elástica ( $Re$ ) em porcentagem a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com um filme moldado por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e tendo uma densidade ( $d$ ) em gramas/centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ), onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/alfa-olefina é livre de uma fase reticulada:  $Re > 1481 - 1629(d)$ ; ou

(i.d) uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração

ter um teor molar de comonômero maior que, ou igual a, quantidade  $(-0,2013)T + 20,07$ , mais preferivelmente maior que ou igual a quantidade  $(-0,2013)T + 21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de pico de eluição da fração TREF, medida em °C; ou

(i.e) um módulo de armazenamento a 25°C ( $G'(25^{\circ}\text{C})$ ) e um módulo de armazenamento a 100°C ( $G'(100^{\circ}\text{C})$ ), onde a relação de  $G'(25^{\circ}\text{C})$  para  $G'(100^{\circ}\text{C})$  está na faixa de 1:1 a 9:1; ou

(i.f) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, definida pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que 1,3; ou

(i.g.) um índice médio de blocos maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que 1,3.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de poliolefina termoplástica ser pulverizada, moída, ou triturada em pó à temperatura ambiente.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a pele rotomoldada ser para um painel de instrumentos, caixa de console, apoio de braço, apoio de cabeça, guarnição de porta, painel traseiro, guarnição de coluna, quebra-sol, guarnição de porta-malas, guarnição de tampa de porta-malas, tampa do airbag, fivela de cinto de segurança, forro para apoio de cabeça, porta-luvas, ou cobertura para volante.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a pele rotomoldada ser para uma peça oca, cone de sinalização, bóia para tanque, gaxeta, pára-choques de barco, bola, brinquedo, iscas para pescaria, lâmpadas para

uso médico, manequim, base de lâmpada, bota, capacho, artigo espumado, tecido, luva, fita, esteira transportadora, bordas para móveis de área externa, lona, tenda, persiana, papel de parede, estampagem têxtil, artigo metálico, cabo de ferramenta, cesta de arame ou suporte.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a pele rotomoldada ser um couro artificial.