



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0820207-9 B1

(22) Data do Depósito: 25/11/2008

(45) Data de Concessão: 05/06/2018



(54) Título: COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE PROPILENO PARA APLICAÇÕES EM FOLHAS ONDULADAS E EM FILME FUNDIDO

(51) Int.Cl.: C08L 23/12; C08L 23/16; C08F 10/06; C08F 10/02; C08F 10/00; C08F 210/06; C08L 23/10; C08L 23/04; B32B 11/06; B32B 25/06

(52) CPC: C08L 23/12, C08L 2207/02, C08L 23/16, C08F 10/06, C08F 10/02, C08F 10/00, C08F 210/06, C08L 23/10, C08L 23/04, B32B 11/06, B32B 25/06

(30) Prioridade Unionista: 26/11/2007 EP 07121506.5

(73) Titular(es): TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY

(72) Inventor(es): ISABELLE YDENS; ALAIN STANDAERT; OLIVIER LHOST; JÉRÔME GROMADA; KATTY DEN DAUW

Relatório Descritivo da Patente de Invenção
“COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE PROPILENO PARA
APLICAÇÕES EM FOLHAS ONDULADAS E EM FILME
FUNDIDO”.

5 A presente invenção refere-se a copolímeros heterofásicos de propileno compreendendo um homopolímero de propileno (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR), que tem uma distribuição ampla de peso molecular, um teor total de etileno bem definido e uma proporção específica de viscosidades
10 da borracha de etileno-propileno (EPR) e do homopolímero de propileno (PPH), η_{EPR}/η_{PPH} . A invenção ainda refere-se ao processo para produzir ditos copolímeros heterofásicos de propileno. Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são particularmente adequados para aplicações em
15 folhas onduladas e em filme fundido.

O problema técnico e a técnica anterior

Copolímeros heterofásicos de propileno, também frequentemente chamados de “copolímeros de impacto” ou “copolímeros de bloco de propileno”, são feitos de um
20 polímero de propileno como fase matriz, na qual uma borracha é dispersa. A adição de uma borracha aperfeiçoa o desempenho de impacto dos homopolímeros de propileno, em particular em temperaturas baixas. Os copolímeros heterofásicos de propileno típicos disponíveis comercialmente são feitos de uma matriz de
25 homopolímero de propileno e de uma borracha de etileno-propileno.

Os copolímeros heterofásicos de propileno podem ser produzidos, por exemplo, pela composição de uma borracha em uma matriz de polímero de propileno. No entanto, para produção industrial em larga escala, o método de produção preferido é por polimerização sequencial em uma série de reatores de polimerização na presença de um catalisador de polimerização, um doador de elétron externo e hidrogênio para controlar o peso molecular do polímero produzido, em que um primeiro passo no qual a matriz é produzida por homopolimerização de propileno, e em um segundo passo uma borracha de etileno-propileno (EPR) é produzida por copolimerização de propileno com etileno.

Devido às suas boas propriedades mecânicas, em particular ao seu bom desempenho de impacto, copolímeros heterofásicos de propileno encontraram uma ampla aplicação e são transformados por métodos de extrusão e de injeção. Enquanto já é difícil o suficiente otimizar as propriedades mecânicas do copolímero heterofásico de propileno por causa da presença da borracha dispersa e de sua interação com a fase matriz, em aplicações de extrusão a dificuldade adicionada é que as propriedades de processamento e as propriedades mecânicas dependem dos mesmos fatores. Ditas dificuldades se tornam muito evidentes, por exemplo, em folhas onduladas, em filmes fundidos, em filmes soprados, tubos e em tubos ondulados.

Com os contínuos esforços de fabricantes das ditas peças para reduzir a bitola e para executar com uma proporção de transferência mais alta, existe a demanda para ainda

aperfeiçoar a processabilidade e/ou as propriedades mecânicas dos polímeros heterofásicos de propileno nestas aplicações.

É ainda, portanto, um objetivo da presente invenção aperfeiçoar os copolímeros heterofásicos de propileno que tem uma processabilidade aperfeiçoada.

É também um objetivo da presente invenção prover copolímeros heterofásicos de propileno que tem boa processabilidade em aplicações de extrusão, tal como, por exemplo, em particular, em folhas onduladas, filmes fundidos, filmes soprados, folhas de extrusão, termoformagem, tubos e tubos ondulados.

Ademais, é um objetivo da presente invenção prover copolímeros heterofásicos de propileno que tem boas propriedades mecânicas.

Breve Descrição da invenção

Nós descobrimos que pelo menos um dos objetivos acima pode ser alcançado pelo provimento de um copolímero heterofásico de propileno que compreende um homopolímero de propileno (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR), em que o copolímero heterofásico de propileno tem um índice de fluxo de fusão na escala de 1 dg/min a 2 dg/min (medido de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg), uma distribuição de peso molecular M_w/M_n na escala de 8,5 a 10,0 (medido em esferas) e um teor total de etileno na escala de 6,0 % em peso a 11,0 % em peso relativo ao peso total do copolímero heterofásico de propileno, em que o EPR está

presente em uma quantidade de 10,0 % em peso a 16,0 % em peso do peso total do copolímero heterofásico de propileno, em que a proporção das viscosidades intrínsecas $\eta_{\text{EPR}}/\eta_{\text{PPH}}$ (medida em tetralina a 135°C) é na escala de 1,70 a 2,00, e em que a
5 proporção da quantidade de EPR e o teor total de etileno (% em peso EPR / % em peso etileno) estão na escala de 1,30 a 1,90.

Ademais, a presente invenção provê uma folha ondulada e um filme fundido feitos com ditos copolímeros heterofásicos de propileno.

10 A presente invenção também provê um processo para a produção de um copolímero heterofásico de propileno, dito copolímero heterofásico de propileno compreendendo um homopolímero de propileno (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR), na presença de um catalisador de polimerização
15 Ziegler-Natta, um alquil de alumínio, um doador de elétron externo e hidrogênio compreendendo os passos de:

(a) polimerizar propileno para produzir pelo menos duas frações de homopolímeros de propileno de índices de fluxo de fusão diferentes, em que a proporção do índice do fluxo
20 de fusão da fração com o maior índice de fluxo de fusão e o índice de fluxo de fusão da fração com o menor índice de fluxo de fusão está na escala de 1,5 a 7,0,

(b) transferir subsequentemente as frações combinadas de homopolímeros de propileno obtidas no passo (a)
25 para um outro reator de polimerização, e

(c) copolimerizar propileno e etileno no dito outro reator de polimerização para produzir uma borracha de etileno-propileno (EPR),

em que o copolímero heterofásico de propileno tem um índice de fluxo de fusão (medido de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg) na escala de 1 dg/min a 2 dg/min, uma distribuição de peso molecular M_w/M_n na escala de 8,5 a 10,0 (medida em esferas) e um teor total de etileno na escala de 6,0 % em peso a 11,0 % em peso, em que o EPR está presente em uma quantidade de 10,0 % em peso a 16,0 % em peso do copolímero heterofásico de propileno, em que a proporção das viscosidades intrínsecas η_{EPR}/η_{PPH} (medida em tetralina a 135°C) está na escala de 1,7 a 2,0 e em que a proporção da quantidade de EPR e o teor total de etileno (% em peso(EPR) / % em peso (C₂)) estão na escala de 1,30 a 1,90.

Descrição Detalhada da Invenção

Nós descobrimos agora que pelo menos um dos objetivos pode ser alcançado pelo provimento de copolímeros heterofásicos de propileno que tem uma distribuição ampla de peso molecular, um etileno total bem definido e certas correlações entre as propriedades do homopolímero de propileno como fase matriz e a borracha de etileno-propileno.

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção têm um índice de fluxo de fusão na escala de 1 dg/min a 2 dg/min (medido de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg).

Ademais, os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são caracterizados por uma distribuição ampla de peso molecular M_w/M_n . A distribuição do peso molecular M_w/M_n está na escala de 8,5 a 10,0 quando
5 medida por esferas. Os pesos moleculares e a distribuição de peso molecular podem ser determinados, por exemplo, usando Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são também caracterizados por um teor total de
10 etileno na escala de 6,0 % em peso a 11,0 % em peso, relativo ao peso total do copolímero heterofásico de propileno. Preferencialmente, o teor total de etileno está na escala de 7,0 % em peso a 10,0 % em peso e mais preferencialmente, na escala de 7,5 % em peso a 9,0 % em peso, relativo ao peso total do
15 copolímero heterofásico de propileno. O teor total de etileno pode ser facilmente determinado por métodos analíticos, tais como por análise IR ou NMR.

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção compreendem um homopolímero de propileno
20 (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR). Preferencialmente, o homopolímero de propileno (PPH) e a borracha de etileno-propileno (EPR), quando colocados juntos, compreendem pelo menos 90,0 % em peso do copolímero heterofásico de propileno. Mais preferencialmente, eles
25 compreendem pelo menos 95,0 % em peso ou 97,0 % em peso ou 99,0 % em peso, ainda mais preferencialmente pelo menos 99,5 %

em peso e o mais preferencialmente, pelo menos 99,8 % em peso do copolímero heterofásico de propileno.

A borracha de etileno-propileno (EPR) está presente em uma quantidade de 10,0 % em peso a 16,0 % em peso do peso total do copolímero heterofásico de propileno. Preferencialmente, a borracha de etileno-propileno (EPR) está presente em uma quantidade de 11,0 % em peso a 15,0 % em peso e mais preferencialmente em uma quantidade de 12,0 % em peso a 14,0 % em peso do peso total do copolímero heterofásico de propileno. A quantidade da borracha de etileno-propileno é determinada como a fração insolúvel em acetona da fração solúvel em xileno. A fração insolúvel em acetona da fração solúvel em xileno é obtida pela dissolução do copolímero heterofásico de propileno em xileno de refluxo, pelo resfriamento da solução a 25°C, pela filtragem da solução, e pela agitação subsequente da solução e acetona, que resulta na formação de um precipitado. Dito precipitado, que representa a fração insolúvel em acetona da fração solúvel em xileno do copolímero heterofásico de propileno, é coletado em um filtro, seco e pesado.

Para os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção, é essencial que a proporção das viscosidades intrínsecas (medidas em tetralina a 135°C) da borracha de etileno-propileno (EPR) e o homopolímero de propileno (PPH), $\eta_{\text{EPR}}/\eta_{\text{PPH}}$, estejam na escala de 1,70 a 2,00. Preferencialmente, a proporção está na escala de 1,75 a 1,95 e mais preferencialmente na escala de 1,80 a 1,90.

Além disso, é essencial que os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção tenham uma proporção da quantidade total da borracha de etileno-propileno (EPR) e do teor total de etileno, % em peso(EPR)/% em peso(C₂),
5 na escala de 1,30 a 1,90. Preferencialmente, % em peso (EPR)/% em peso(C₂) está na escala de 1,35 a 1,85, mais preferencialmente na escala de 1,40 a 1,80, ainda mais preferencialmente na escala de 1,45 a 1,65 e o mais preferencialmente na escala de 1,50 a 1,70.

10 Preferencialmente, os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são ainda caracterizados por uma matriz de homopolímero de propileno (PPH) que tem um teor solúvel em xileno de no máximo 2,5 % em peso, mais preferencialmente de no máximo de 2,0 % em peso, relativo ao
15 peso total do homopolímero de propileno.

Preferencialmente, a matriz de homopolímero de propileno (PPH) dos copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção compreendem pelo menos duas frações de homopolímeros de propileno de peso molecular diferente, i.e., de
20 índice de fluxo de fusão diferente (medido de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg). É preferido que a proporção do índice de fluxo de fusão da fração com o maior índice de fluxo de fusão e o índice de fluxo de fusão da fração com o menor índice de fluxo de fusão, PFI(PPH-alto) / MFI(PPH-baixo), está
25 na escala de 1,5 a 7,0, preferencialmente na escala de 2,0 a 6,0, mais preferencialmente na escala de 2,5 a 5,5, ainda mais

preferencialmente na escala de 2,5 a 5,0, e o mais preferencialmente na escala de 2,5 a 4,5. Para o propósito da presente invenção, o termo “fração de homopolímero de propileno” é usado para identificar um homopolímero de propileno que é produzido sob um único hidrogênio médio a uma proporção de propileno em um único reator de polimerização usando um catalisador de polimerização Ziegler-Natta como definido na presente aplicação. O peso molecular das correntes de polímeros, e como consequência, do fluxo de fusão do polímero de propileno, é regulado pela adição do hidrogênio e pelo controle da proporção da taxa de alimentação do propileno e do hidrogênio, e consequentemente pela mudança da concentração de hidrogênio no reator de polimerização.

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção podem também ser usados em uma composição, preferencialmente uma composição compreendendo outras poliolefinas, tais como, por exemplo, homopolímeros de propileno, copolímeros fortuitos de propileno, outros copolímeros heterofásicos de propileno, que podem ou não ser de acordo com a presente invenção, polietilenos ou similares. Em uma dita composição, é preferido que os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção compreendam pelo menos 50 % em peso da composição.

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção podem conter aditivos tais como, por exemplo, antioxidantes, estabilizadores leves, catadores de ácido,

lubrificantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleação/clarificação, corantes. Uma visão geral dos ditos aditivos pode ser encontrada no Manual de Aditivos Plásticos, Ed, H. Zweifel, 5ª Edição, 2001, Hanser Publishers.

- 5 Preferencialmente, os copolímeros heterofásicos de propileno podem conter um ou mais fluorelastômeros como ácido de processamento. Mais preferencialmente, os copolímeros heterofásicos de propileno podem conter um ou mais fluorelastômeros em um nível na escala de 100 ppm a 1000 ppm.
- 10 Estes fluorelastômeros são geralmente copolímeros de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno. Ditos fluorelastômeros estão comercialmente disponíveis, por exemplo, pela 3M sob as marcas Dynamar ou Dyneon, pela DuPont-Dow Elastomers sob a marca Viton ou pela Arkema sob a marca Kynar Flex. Informações
- 15 adicionais podem ser encontradas no Manual de Aditivos Plásticos, 5ª Edição, Ed. Dr. Hans Zweifel, Hanser Publishers, Munique, 2001, capítulo 6, em particular, capítulos 6.3.2 e 6.12.

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são usados na produção das peças fundidas e

20 extrudadas. Preferencialmente, os copolímeros heterofásicos de propileno são usados na produção de folhas onduladas, filmes fundidos, filmes soprados, folhas, peças termoformadas, tubos e tubos ondulados. Folhas onduladas e filmes fundidos são as aplicações mais preferidas, com a folha ondulada sendo a mais

25 preferida. Todas estas aplicações são bem conhecidas por uma pessoa habilidosa e não precisam ser explicadas em detalhe.

Para os propósitos da presente invenção, nós definimos uma folha ondulada como compreendendo duas folhas que são mantidas a uma distância por elementos de suporte, i.e., costelas.

5 Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são caracterizados por suas propriedades mecânicas excelentes. Tem sido muito surpreendente que estas propriedades mecânicas excelentes possam ser obtidas enquanto, ao mesmo tempo, se aperfeiçoa drasticamente a processabilidade
10 das aplicações de extrusão, tais como, na produção de folhas onduladas, filmes fundidos, filmes soprados, folhas, peças termoformadas, tubos e tubos ondulados. Em particular, a processabilidade na produção de folhas onduladas foi aperfeiçoada além do esperado.

15 Uma outra surpresa com os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção é que eles são caracterizados por uma baixa contagem de gel. Isto torna os copolímeros heterofásicos de propileno muito adequados para a produção e para o uso em peças, para as quais os aspectos de
20 superfície são importantes, tais como folhas onduladas, filmes fundidos, filmes soprados, folhas, peças termoformadas, tubos e tubos ondulados. Ademais, o baixo número de géis combinado com propriedades mecânicas excelentes oferece um grande número de possibilidades para otimização de produtos e/ou de
25 processos de produção relacionados com a redução de bitola ou

aumentando velocidades de linhas, tornando, assim, a produção dos processos mais econômica.

Os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção são produzidos na presença de um catalisador de polimerização Ziegler-Natta, um alquil de alumínio, um
5 doador de elétron externo (ED) e hidrogênio.

O catalisador Ziegler-Natta compreende um composto de titânio, que tem pelo menos uma ligação de titânio-halogênio, e um doador interno, ambos sustentados por um haleto
10 de magnésio na forma ativa. O doador interno preferido na presente invenção é um ftalato. Os ftalatos adequados são selecionados a partir de ftalatos de alquil, de cicloalquil e de aril, tais como, por exemplo, dietil ftalato, diisobutil ftalato, di-n-butil ftalato, dioctil ftalato, difenil ftalato e bensilbutil ftalato. Ditos
15 catalisadores estão, por exemplo, comercialmente disponíveis pela Basell sob a marca Avant.

O composto de organoalumínio é vantajosamente um composto Al-alquil da família de Al-trialquilas, tais como Al-tritil, Al-triisobutil, Al-tri-n-butil, e
20 compostos de Al-alquil lineares ou cíclicos, contendo dois ou mais átomos Al ligados entre si por meio de átomos O ou N, ou grupos SO_4 ou SO_3 . O preferido é o Al-trietil. De forma vantajosa, o Al-trialkil tem um teor de hidreto, expressado como AlH_3 , de menos do que 1,0 % em peso com relação ao Al-trialquil. Mais preferencialmente, o teor de hidreto é menor do
25

que 0,5 % em peso, e mais preferencialmente, o teor de hidreto é menor do que 0,1 % em peso.

O composto de organoalumínio é usado em tal quantidade a fim de que a proporção molar Al/Ti na escala de 1 a 5 1000. Preferencialmente, o limite superior é de 200.

Os doadores externos adequados (ED) incluem certos silanos, éteres, ésteres, aminos, cetonas, compostos heterocíclicos e misturas destes. É preferencial usar um 1,3-diéter ou um silano. É mais preferencial usar um silano da fórmula geral



em que R^a , R^b e R^c denotam um radical de hidrocarbono, em particular, um grupo alquil ou cicloalquil, e em que p e q são números variando de 0 a 3 com suas somas $p + q$ sendo igual ou menor do que 3. R^a , R^b e R^c podem ser escolhidos 15 independentemente um do outro e podem ser o mesmo ou diferentes. Exemplos específicos dos ditos silanos são (tert-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil), Si(OCH₃)₂ (chamados de “doador C”), (fenil)₂Si(OCH₃)₂ e (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂ (chamados de “Doador D”).

20 A proporção molar do composto organoalumínio para o doador externo (“Al/ED”) varia vantajosamente entre 1 e 1000. O limite superior da proporção Al/ED preferencialmente é no máximo de 800, mais preferencialmente no máximo 600 e mais preferencialmente no 25 máximo 400. O limite inferior da proporção molar Al/ED é pelo menos 5, mais preferencialmente pelo menos 10.

O hidrogênio é usado para controlar os comprimentos das correntes dos polímeros de propileno. Para a produção dos polímeros de propileno com maior MFI, i.e., com o menor peso médio molecular e correntes de polímeros mais curtas, a concentração de hidrogênio no meio de polimerização precisa ser aumentada. Inversamente, a concentração de hidrogênio no meio de polimerização tem que ser reduzido a fim de produzir polímeros de propileno com menor MFI, i.e., com o maior peso médio molecular e correntes de polímeros mais longas.

A polimerização de propileno é executada de acordo com as técnicas conhecidas. A polimerização pode, por exemplo, ser realizada em propileno líquido como um meio de reação. Também pode ser executada em um diluente, tal como um hidrocarbono inerte (polimerização de massa semifluida) ou na fase de gás.

O processo de produção para os copolímeros heterofásicos de propileno, dito copolímero heterofásico de propileno compreendendo um homopolímero de propileno (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR), na presença de um catalisador de polimerização Ziegler-Natta, um alquil de alumínio, um doador de elétron externo (ED) e um hidrogênio compreende os seguintes passos de

(a) polimerizar propileno para produzir pelo menos duas frações de homopolímeros de propileno de fluxo de fusão diferentes,

(b) transferir subsequentemente as frações combinadas de homopolímeros de propileno obtidas no passo (a) para um outro reator de polimerização, e

(c) copolimerizar propileno e etileno no dito
5 outro reator de polimerização para produzir uma borracha de etileno-propileno (EPR).

É claro que para uma pessoa com habilidade que qualquer um dos passos (a) e (c) podem ser desempenhados em mais do que um reator de polimerização.

10 Para a produção dos copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção, é essencial que a proporção dos índices de fluxo de fusão das frações de homopolímeros de propileno produzidos no passo (a) com o maior índice de fluxo de fusão e com o menor índice de fluxo de fusão seja na escala de
15 1,5 a 7,0. Preferencialmente, dita proporção está na escala de 2,0 a 6,0, mais preferencialmente na escala de 2,5 a 5,5, ainda mais preferencialmente na escala de 2,5 a 5,0, e o mais preferencialmente na escala de 2,5 a 4,5. Para o propósito da presente invenção, o termo "fração de homopolímero de
20 propileno" é usado para identificar um homopolímero de propileno que é produzido sob um único hidrogênio médio para uma proporção de propileno em um único reator de polimerização usando um catalisador de polimerização Ziegler-Natta, como definido na presente aplicação. O peso molecular das correntes de
25 polímeros, e como consequência do fluxo de fusão do polímero de propileno, é regulado pela adição do hidrogênio e controlando

a proporção das taxas de alimentação de propileno e hidrogênio, e consequentemente, pela mudança da concentração do hidrogênio no reator de polimerização.

As condições de polimerização, taxas de alimentação de reagentes, etc. são definidas de tal maneira a fim de resultar na produção dos copolímeros heterofásicos de propileno com as propriedades mencionadas acima. Isto está bem dentro das habilidades da pessoa habilidosa, desta forma, não é necessário dar qualquer outro detalhe.

Para a produção dos copolímeros heterofásicos de propileno, a polimerização é preferencialmente executada em dois ou mais reatores de polimerização em série, empregando propileno líquido como meio de reação e então, em um ou mais reatores da fase de gás em série, como é feito, por exemplo, em uma linha de produção de polímero de propileno baseado na tecnologia *Spheripol*. É preferencial produzir um copolímero heterofásicos de propileno sequencialmente em dois ou mais reatores de laço e então, em um ou mais reatores de fase de gás. É mais preferencial empregar somente um reator de fase de gás.

No caso em que o copolímero heterofásico de propileno é produzido em uma linha de produção de polímero com três reatores de polimerização, os dois primeiros reatores são usados para polimerizar propileno para formar o homopolímero de polipropileno (PPH) e o terceiro reator é usado para copolimerizar propileno e etileno a fim de produzir a borracha de etileno-propileno (EPR). Preferencialmente, a contribuição do

primeiro reator no total do homopolímero de propileno está na escala de 40 % em peso a 60 % em peso, preferencialmente na escala de 50 % em peso a 60 % em peso.

Para a presente invenção, homopolímeros de propileno e copolímeros fortuitos são preferencialmente produzidos por polimerização em propileno líquido em temperaturas na escala de 20°C a 100°C. Preferencialmente, as temperaturas estão na escala de 60°C a 80°C. A pressão pode ser atmosférica ou maior. É preferencial entre 25 a 50 bar.

Os copolímeros heterofásicos de propileno são recuperados como um pó após o último dos reatores de polimerização sequencial e podem então ser peletizados ou granulados.

Exemplos

As vantagens dos copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção em relação aquelas da técnica anterior são mostradas nos exemplos abaixo.

Métodos de Teste

Fluxo de fusão (MFI) é medido de acordo com a norma ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg.

Os solúveis em xileno (XS) são determinados como se segue: entre 4,5 e 5,5 g de polímero de propileno são pesados dentro de um frasco e 300 ml de xileno são adicionados. O xileno é aquecido sob agitação para ocorrer o refluxo por 45 minutos. A agitação é continuada por exatamente 15 minutos sem aquecer. O frasco é então colocado em um conjunto de banheira

de termostato a 25°C +/- 1°C por 1 hora. A solução é filtrada através do papel de filtro Whatman nº 4 e exatamente 100 ml de solvente são coletados. O solvente é então evaporado e o resíduo seco e pesado. A percentagem de solúveis em xileno (XS), i.e., a
5 quantidade da fração solúvel em xileno, é então calculada de acordo com

$$\text{XS (em \% em peso)} = (\text{Peso do resíduo} / \text{Peso total inicial de PP}) * 300$$

com todos os pesos sendo nas mesmas unidades.

10 Os insolúveis em acetona são determinados como se segue: 100 ml do filtrado da solução em xileno (vide acima) e 700 ml de acetona são agitadas durante a noite em temperatura ambiente em um frasco lacrado hermeticamente, em cujo tempo um precipitado é formado. O precipitado é coletado
15 em um filtro de malha de metal com uma largura da malha de 0,056 mm, seca e pesada. A percentagem dos insolúveis em acetona (“Aclns”), i.e., a quantidade da fração de insolúvel em acetona, é então calculada de acordo com

$$\text{Aclns(em \% em peso)} = \text{Peso do resíduo} / \text{Peso inicial de PP}) * 300$$

20 com todos os pesos sendo nas mesmas unidades.

A quantidade de borracha de etileno-propileno em copolímero heterofásicos de propileno é determinada com a fração insolúvel em acetona da fração solúvel em xileno.

25 Os pesos moleculares e a distribuição do peso molecular são determinados por Cromatografia de Exclusão de

Tamanho (SEC) em alta temperatura (145°C). Uma amostra de 10 mg PP é dissolvida a 160°C em 10 ml de triclorobenzeno (TCB, grau técnico) por 1 hora. As condições analíticas para a Aliança GPCV 2000 de WATERS são:

- 5 Volume: +/- 400µl
 Temperatura do Injetor: 140°C
 Coluna e detector: 145°C
 Conjunto de coluna: 2 Shodex AT-806MS e 1 Styragel HT6E
- 10 Taxa de fluxo 1ml/min
 Detector: Índice refrativo
 Calibragem: Padrões estreitos de poliestireno
 Cálculo: Baseado na relação de Mark-Houwink
 ($\log(M_{PP}) = \log(M_{PS}) - 0,25323$)
- 15 O teor total de etileno (% em peso C₂) relativo ao peso total do copolímero heterofásico de propileno é determinado pela análise NMR de esferas de acordo com o método descrito por G.J.Ray et al. em *Macromolecules*, vol. 10, n°4, 1977, p. 773-778.
- 20 A viscosidade intrínseca do homopolímero de propileno (PPH) é determinada em uma amostra coletada de PPH produzida no final do processo de homopolimerização. A viscosidade intrínseca é determinada em um viscosímetro capilar em tetralina a 135°C.
- 25 A viscosidade intrínseca da borracha de etileno-propileno (EPR) é determinada usando a fração insolúvel em

acetona da fração solúvel de xileno do copolímero heterofásico de propileno. A viscosidade intrínseca é determinada em um viscosímetro capilar em tetralina a 135°C.

A taxa de cisalhamento crítico é determinada usando um reômetro capilar acionado por pistola ajustado com um molde de perfuração redondo que tem um comprimento de 15 mm e um diâmetro de 0,752 mm. A amostra é derretida no barril do reômetro em uma temperatura de 230°C. Então, o pistão é avançado de uma velocidade alta para baixa – de uma taxa de cisalhamento alta para baixa. Geralmente, a escala de varredura é 1400 s⁻¹ a 25 s⁻¹, mas pode ser aumentada se necessário. Para cada taxa de cisalhamento empregada, uma linha é cortada e observada. A taxa de cisalhamento crítico é a taxa de cisalhamento mínima onde a fratura de fusão de pele de tubarão é observada.

O módulo de flexão foi medido de acordo com ISO 178.

A resistência de impacto Izod com entalhe foi medida de acordo com ISO 180.

Géis, i.e., números de géis por m², são determinados como se segue: O copolímero heterofásico de propileno é fundido e extrudado através de um molde de fenda 10 cm para formar um filme. Este filme é passado por baixo de um sistema de câmera digital conectado a um computador. As imagens digitais são analisadas por um programa de computador para determinar o número de géis.

COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE PROPILENO

Os copolímeros heterofásicos de propileno usados nos exemplos foram produzidos em uma fábrica industrial de polimerização de propileno que tem dois reatores de laço e um reator de fase de gás (GPR) em série. Como catalisador, um catalisador Ziegler-Natta com um ftalato como doador interno, foi usado. Doador externo $(\text{ciclopentil})_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (chamado de “Doador D”). Outras condições de polimerização são dadas na tabela 1. As propriedades do homopolímero de propileno (PPH) e a borracha de etileno-propileno (EPR) são dadas na tabela 2. As propriedades dos copolímeros heterofásicos de propileno são dadas na tabela 3.

Tabela 1

	Unidade	Exemplo 1	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
Catalisador Doador Externo (ED)		Ftalato D	Ftalato D	Ftalato D
Ativação do catalisador TEAL/Propileno	g/kg	0,14	0,14	0,14
TEAL/ED	g/kg	4,8	5	5,0
Laço 1 – PPH				
Hidrogênio	Vpm	670	1000	340
Laço 1 de contribuição	%	56	60	47
MFI	dg/min	1,5	2,3	0,7
Laço 2 – PPH				
Hidrogênio	vpm	2900	1000	5300
Proporção $\text{MFI} = \text{MFI}_{\text{Laço2}} / \text{MFI}_{\text{Laço1}}$		3	1	11
GPR – EPR				
H_2/C_2		0,020	0,022	0,034
$\text{C}_2/\text{C}_2+\text{C}_3$		0,41	0,41	0,41

Tabela 2

	Unidade	Exemplo 1	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
PPH				
MFI	dg/min	2,45	2,3	2,5
Solúveis em xileno	% em	2,0	2,1	2,2
η_{PPH}	peso dl/g	2,2	2,2	2,1
EPR				
η_{EPR}	dl/g	4,1	3,6	3,2

Tabela 3

	Unidade	Exemplo 1	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
MFI	dg/min	1,6	1,4	1,3
Teor de C ₂	% em	8,4	7,9	9,3
Géis	peso m ⁻²	67	44	140
Teor de insolúvel em acetona	% em	13,1	13,4	14,7
Solúveis em xileno de PPH	peso % em peso	2,0	2,1	2,2
SEC (esferas)				
M _n	kDa	53	57	48
M _w	kDa	478	468	498
M _z	kDa	2100	2007	2195
M _w /M _n		9	8,3	9,9
Taxa de cisalhamento crítico (230°C)	s ⁻¹	700	625	400
Módulo de flexão	MPa	1210	1240	1367
Izod, com entalhe @ 23°C	kJ/m ²	46	49	67

Foi bastante surpreendente que o número de géis que foi observado no exemplo 1, apesar do copolímero heterofásico de propileno ter uma distribuição ampla de peso molecular M_w/M_n e uma viscosidade intrínseca alta de EPR, é próximo daquele do exemplo 1 comparativo, que tem uma distribuição de peso molecular normal M_w/M_n e uma viscosidade intrínseca EPR mais baixa.

10

Foi ainda mais surpreendente que a taxa de cisalhamento crítico no exemplo 1 foi muito maior do que nos dois exemplos comparativos

1 ou 2. A taxa mais alta de cisalhamento crítico indica que o copolímero heterofásico de propileno da presente invenção pode ser executado em taxas de processamento mais altas do que os copolímeros heterofásicos de propileno comparativos. A partir do comportamento dos exemplos comparativos, não é possível prever que os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção devem mostrar dito aperfeiçoamento em processabilidade.

FOLHA ONDULADA

Os copolímeros heterofásicos de propileno descrito acima foram testados em uma linha industrial que tem um comprimento de molde de cerca de 2 m na produção da folha ondulada que tem um peso de 300 gsm. As condições de processamento estão indicadas na tabela 4. Para a comparação da velocidade máxima da linha, o exemplo comparativo 1 foi tomado como referência e velocidades da linha para os outros exemplos são expressados como percentagens da velocidade de referência da linha no exemplo comparativo 1.

Tabela 4

		Exemplo 1	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
Temperatura de extrusão	°C	220	225-230	245
Temperatura de molde	°C	220-225	225	245
Velocidade Máxima da linha	%	121	100	86

Os resultados obtidos com os copolímeros heterofásicos de propileno da presente invenção na produção de uma folha ondulada confirma os resultados acima discutidos para a taxa de cisalhamento crítico. O exemplo 1, que está de acordo com a presente invenção, resultou em velocidades de linhas máximas muito mais aumentadas em uma linha industrial.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero heterofásico de propileno compreendendo um homopolímero de propileno (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR), caracterizado pelo fato de
5 que o copolímero heterofásico de propileno tem um índice de fluxo de fusão na escala de 1 dg/min a 2 dg/min (medido de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg), uma distribuição de peso molecular M_w/M_n na escala de 8,5 a 10,0 (medida em esferas) e um teor total de etileno na escala de 6,0 %
10 em peso a 11,0 % em peso relativo ao peso total do copolímero heterofásico de propileno, em que o EPR está presente em uma quantidade de 10,0 % em peso a 16,0 % em peso do peso total do copolímero heterofásico de propileno, em que a proporção das viscosidades intrínsecas η_{EPR} / η_{PPH} (medidas em tetralina a
15 135°C) está na escala de 1,70 a 2,00, e em que a proporção da quantidade de EPR e o teor total de etileno (% em peso EPR / % em peso etileno) está na escala de 1,30 a 1,90.

2. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o
20 teor total de etileno está na escala de 7,0 % em peso a 10,0 % em peso relativo ao peso total do copolímero heterofásico de propileno.

3. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes,
25 caracterizado pelo fato de que o EPR está presente em uma quantidade de 11,0 % em peso a 15,0 % em peso,

preferencialmente em uma quantidade de 12,0 % em peso a 14,0 % em peso do peso total do copolímero heterofásico de propileno.

4. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, 5 caracterizado pelo fato de que a proporção das viscosidades intrínsecas $\eta_{\text{EPR}} / \eta_{\text{PPH}}$ está na escala de 1,75 a 1,95.

5. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a proporção das quantidades de 10 EPR e do teor total de etileno está na escala de 1,35 a 1,85.

6. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o homopolímero de propileno (PPH) tem um teor de solúveis de xileno de no máximo 2,5 % em 15 peso, relativo ao peso total do homopolímero de propileno.

7. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o homopolímero de propileno (PPH) compreende pelo menos duas frações de homopolímeros 20 de propileno de índices de fluxo de fusão diferentes (medidos de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg).

8. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a proporção do índice de fluxo de fusão da fração com o mais alto 25 índice de fluxo de fusão e o índice de fluxo de fusão da fração

com o índice de fluxo de fusão mais baixo está na escala de 1,5 a 7,0.

9. Copolímero heterofásico de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, 5 caracterizado pelo fato de que o homopolímero de propileno (PPH) e o copolímero de etileno-propileno (EPR), quando tomados juntos, compreendem pelo menos 90,0 % em peso do copolímero heterofásico de propileno.

10. Folha ondulada compreendendo o 10 copolímero heterofásico de propileno conforme definido nas reivindicações 1 a 9.

11. Filme fundido compreendendo o copolímero heterofásico de propileno conforme definido nas reivindicações 1 a 9.

15 12. Processo para a produção de um copolímero heterofásico de propileno, dito copolímero heterofásico de propileno compreendendo um homopolímero de propileno (PPH) e uma borracha de etileno-propileno (EPR), na presença de um catalisador de polimerização Ziegler-Natta, um alquil de 20 alumínio, um doador de elétron externo e hidrogênio caracterizado pelo fato de que compreende os passos de

(a) polimerizar propileno para produzir pelo menos duas frações de homopolímeros de propileno de índices de fluxo de fusão diferentes, em que a proporção do índice de fluxo 25 de fusão da fração com o mais alto índice de fluxo de fusão e o

índice de fluxo de fusão da fração com o mais baixo índice de fluxo de fusão está na escala de 1,5 a 7,0.

(b) transferir subsequentemente as frações combinadas de homopolímeros de propileno obtidas no passo (a)

5 para um outro reator de polimerização, e

(c) copolimerizar propileno e etileno no dito outro reator de polimerização para produzir uma borracha de etileno-propileno (EPR),

em que o copolímero heterofásico de propileno
 10 tem um índice de fluxo de fusão (medido de acordo com ISO 1133, condição L, 230°C, 2,16 kg) na escala e 1 dg/min a 2 dg/min, uma distribuição de peso molecular M_w/M_n na escala de 8,5 a 10,0 (medida em esferas) e um teor total de etileno na escala de 6,0 % em peso a 11,0 % em peso, em que o EPR presente na
 15 quantidade de 10,0 % em peso a 16,0 % em peso do copolímero heterofásico de propileno, em que a proporção das viscosidades intrínsecas η_{EPR} / η_{PPH} (medida em tetralina a 135°C) está na escala de 1,7 a 2,0, e em que a proporção da quantidade de EPR e o teor total de etileno (% em peso(EPR) / % em peso(C₂)) está na
 20 escala de 1,30 a 1,90.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o copolímero heterofásico de propileno é ainda definido por qualquer uma das reivindicações 2 a 9.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 13, caracterizado pelo fato de que inclui ainda os passos de

5 (d) fundir o copolímero heterofásico de propileno em um extrusor, e

(e) extrudar o copolímero heterofásico de propileno fundido através de um molde de folha ondulada.

10 15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 13, caracterizado pelo fato de que inclui ainda os passos de

(d) fundir o copolímero heterofásico de propileno em um extrusor, e

15 (e) extrudar o copolímero heterofásico de propileno fundido através de um molde de filme plano ou através de um molde de filme circular.