



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

(21) PI 1011045-3 A2



(22) Data do Depósito: 29/04/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 24/09/2020

(54) Título: "COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO"

(51) Int. Cl.: C08L 23/14.

(30) Prioridade Unionista: 21/05/2009 EP 09 160877.8; 29/05/2009 US 61/217,342.

(71) Depositante(es): BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L..

(72) Inventor(es): PAOLA MASSARI; MARCO CIARAFONI; GISELLA BIONDINI; TIZIANA CAPUTO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055831 de 29/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/133438 de 25/11/2010

(85) Data da Fase Nacional: 21/11/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO. A presente invenção refere-se a uma composição de propileno contendo (porcentagem em peso): A) 60%-90%, de um copolímero de propileno cristalino contendo de 3,5% a 10% de unidades derivadas de etileno e tendo uma temperatura de fusão Tm (medida por DSC no polímero em estado de reator) na faixa de 146° a 160°C; B) 10%-40%, de um copolímero de propileno contendo de 15% a 30%, de unidades derivadas de etileno.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO**".

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica de propileno tendo um ótimo balanço de propriedades, em particular uma resistência a impacto melhorada e excelentes propriedades ópticas.

Como se sabe, o polipropileno isotático é dotado de uma combinação excepcional de excelentes propriedades que o tornam adequado para um grande número de usos. Para melhorar as ditas propriedades, no processo de homopolimerização estereorregular do propileno foram introduzidas uma ou mais etapas de copolimerização ou um ou mais monômeros foram introduzidos na matriz homopolimérica.

WO 01/92406 refere-se a composições poliméricas de propileno contendo:

A) de 70 a 90%, preferivelmente de 75 a 85%, de um copolímero aleatório de propileno com etileno, contendo de 1 a 6%, preferivelmente de 1,5 a 4%, de etileno e

B) de 10% a 30%, preferivelmente de 15% a 25%, de um copolímero de propileno com etileno, contendo de 8 a 18%, preferivelmente de 10 a 18%, de etileno.

Considera-se que a dita composição tem um ótimo balanço de transparência, rigidez e resistência a impacto mesmo em baixas temperaturas.

WO 2006/ 082144 refere-se a uma composição polimérica de propileno contendo:

(A) 75-95% em peso de um copolímero de propileno contendo de 0,5 (0,3% em peso) a 3,0 mol % (2% em peso), de unidades de comonômero derivadas de etileno; e

(B) 5-25% em peso de um copolímero de propileno contendo de 25 (18% em peso) a 45 mol % (35 % em peso), de unidades de etileno.

Considera-se que a dita composição tenha um bom balanço de flexibilidade e propriedades de impacto.

WO 03/051984 refere-se a uma composição de poliolefina con-

tendo (% em peso):

1) 55%-90%, preferivelmente 62%-85%, de um homopolímero ou copolímero de propileno cristalino contendo até 15%, preferivelmente até 10%, de etileno e/ou C₄-C₁₀ alfa olefina; e

5 2) 10%-45%, preferivelmente 15%-40%, de uma blenda de um copolímero de propileno com mais de 15% até 40% de etileno, preferivelmente de 18% a 35% de etileno (copolímero (a)), e um copolímero de etileno com uma ou mais C₄-C₁₀ alfa-olefina(s) contendo de 10% a 40%, preferivelmente de 10% a 35%, da(s) dita(s) C₄-C₁₀ alfa-olefina(s) (copolímero (b)).

10 WO 03/046021 refere-se a uma composição polimérica de propileno, contendo:

A) de 50 a 90% de um ou mais copolímero(s) de propileno selecionados no grupo que consiste de (A1) copolímeros aleatórios de propileno com etileno contendo de 1 a 7%, de etileno; (A2) copolímeros de propileno com uma ou mais C₄-C₈ alfa-olefinas contendo 2-10% da(s) C₄-C₈ alfa-olefina(s); (A3) copolímeros de propileno com etileno e uma ou mais C₄-C₈ alfa-olefina(s) contendo 0,5-5% de etileno e 2-6% de C₄-C₈ a-olefinas; e

15 B) de 10 to 50% de um copolímero of propileno contendo de 8 a 40% de etileno
20 e opcionalmente 1-10% de C₄-C₈ a-olefinas.

Por outro lado, o balanço de propriedades desejado em copolímeros de propileno é normalmente obtido dosando cuidadosamente o teor de comonômero dos copolímeros de propileno. O aumento do teor de comonômeros normalmente presentes nos ditos copolímeros traz uma melhoria na resistência a impacto dos copolímeros enquanto deteriora inevitavelmente a rigidez; a redução do teor de comonômero inevitavelmente resulta em rigidez melhorada e pior resistência a impacto. A variação do teor de comonômero tem também forte influência na temperatura de fusão e cristalização de copolímeros de propileno, as T_m e T_c sendo reduzidas pelo aumento do teor de comonômero e aumentadas pela redução do teor de comonômero.
25
30 Por exemplo, sabe-se da WO02/051912 que copolímeros de propileno tendo um teor total de etileno de 1,4 % em peso pode ter uma temperatura de fu-

são de mais de 161°C e o pedido de patente não publicado WO2006/120190 divulga copolímeros de propileno-etileno tendo um teor de etileno na faixa de 4,5-7,0% em peso e uma temperatura de fusão inferior a 143°C. Polímeros de propileno tendo um teor de etileno de cerca de 5,0% em peso e uma maior temperatura de fusão são conhecidos da Patente europeia EP1206499, em nome do mesmo requerente. Os valores de temperatura de fusão divulgados nos Exemplos 1 e 2 se referem, no entanto, a polímeros de propileno nucleados com 2000 ppm de di-benzilidenossorbitol.

Assim, a requerente descobriu que propriedades de impacto, maciez e propriedades ópticas podem ser melhoradas usando uma composição de propileno contendo um copolímero de propileno/etileno particular tendo um teor relativamente alto de comonômero e um alto ponto de fusão.

O objeto da presente invenção é uma composição de propileno contendo (percentagem em peso):

A) 60%-90%, preferivelmente 70%-90%, mais preferivelmente 75%-88%, ainda mais preferivelmente 80%-88%, de um copolímero de propileno cristalino contendo de 3,5% a 10,0% preferivelmente de 3,5% a 9,0% mais preferivelmente de 4,0% a 6,5% ainda mais preferivelmente de 4,0% a 5,5% de unidades derivadas de etileno; e tendo uma temperatura de fusão T_m (medida por DSC no polímero em estado de reator (as-reactor polymer)) na faixa de 146,0°C a 160,0°C, preferivelmente de 146,5°C a 158,0°C, mais preferivelmente de 147,0°C a 156,0°C. Os valores de T_m que caracterizam os polímeros de propileno da invenção devem ser medidos no "polímero em estado de reator", isto é, no polímero como ele é, sem adição de qualquer aditivo ou ~~carga, em particular~~ sem adição de agentes nucleadores.

B) ~~10%-40%~~, preferivelmente 10%-30%, mais preferivelmente 12%-25% ~~ainda mais~~ preferivelmente 12%-20% de um copolímero de propileno com de 15,0% a 30,0%, preferivelmente de 18,0% a 25,0%; ainda mais preferivelmente de 19,0% a 23,0% de unidades derivadas de etileno.

Partindo das definições acima é evidente que o termo "copolímero" inclui polímeros contendo somente dois tipos de comonômeros.

Outras características preferidas para as composições da pre-

sente invenção são:

- MFR L (Melt Flow Rate – Índice de fluidez de acordo com ISO 1133, condição L, isto é 230°C e 2,16 kg carga) de 0,5 a 50,0 g/10 min, em particular de 9,0 a 30,0 g/10 min.; mais preferivelmente de 15,0 a 25,0 g/10 min.

- 5 - Viscosidade Intrínseca (Intrinsic Viscosity - [I.V.]) da fração (da composição como um todo) solúvel em xileno a temperatura ambiente: de 1,0 a 4,5, mais preferivelmente de 1,1. a 3,0 dl/g; ainda mais preferivelmente de 1,1. a 1,6 dl/g;

Além disso, as composições da presente invenção preferivel-
10 mente são dotadas de algumas ou todas estas propriedades:

- modulo de flexão entre 800 MPa e 500 MPa;
- opacidade (haze) medida em placas de 1 mm inferior a 25%; preferivelmente inferior a 23%; ainda mais preferivelmente inferior a 20%;
- resistência a impacto Izod medida a 23°C superior a 30 KJ/m²;
- 15 - resistência a impacto Izod medida a 0°C superior a 15 KJ/m²;
- resistência a impacto Izod medida a -20°C superior a 3 KJ/m²;

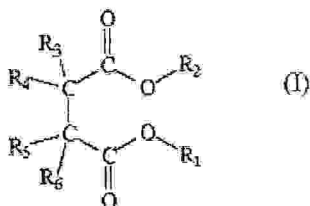
As composições poliméricas de propileno da presente invenção podem ser preparadas por polimerização sequencial em pelo menos dois estágios, com cada estágio subsequente de polimerização sendo realizado
20 na presença do material polimérico formado na reação de polimerização imediatamente precedente, em que o copolímero (A) é normalmente preparado em pelo menos um primeiro estágio de polimerização e o copolímero (B) é normalmente preparado em pelo menos um segundo estágio de polimerização.

25 Preferivelmente, cada ~~estágio de~~ polimerização é realizado na presença de um catalisador de Ziegler-Natta altamente estereoespecífico. Os catalisadores de Ziegler-Natta ~~adequados~~ para produzir as composições poliméricas de propileno da invenção ~~incluem~~ um componente catalisador sólido contendo pelo menos um ~~composto~~ de titânio tendo pelo menos uma
30 ligação titânio-halogênio e pelo menos um composto doador de elétrons (doador interno), ambos suportados em cloreto de magnésio. Os sistemas de catalisadores Ziegler-Natta incluem adicionalmente um composto organo-

alumínio como cocatalisador essencial e opcionalmente um composto doador de elétrons externo.

Sistemas de catalisadores adequados são descritos nas patentes europeias EP45977, EP361494, EP728769, EP 1272533 e no pedido de patente internacional W000163261.

Preferivelmente, o componente de catalisador sólido inclui Mg, Ti, halogênio e um doador de elétrons selecionado entre succinatos de fórmula (I):



em que os radicais R^1 e R^2 , iguais ou diferentes entre si, são um grupo C_1 - C_{20} alquila linear ou ramificada, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 15-17 da tabela periódica; os radicais R^3 a R^6 iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou um grupo C_1 - C_2 alquila linear ou ramificada, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais R^3 a R^6 que são ligados ao mesmo átomo de carbono podem ser ligados entre si para formar um ciclo.

R^1 e R^2 são preferivelmente C_1 - C_8 alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila.

São particularmente preferidos os compostos em que R^1 e R^2 são selecionados entre alquilas primárias e em particular alquilas primárias ramificadas. Exemplos de grupos R^1 e R^2 adequados são metila, etila, n-propila, n-butila, isobutila, neopentila, 2-etil-hexila. Particularmente preferidos são etila, isobutila, e neopentila.

Um dos grupos preferidos de compostos descritos pela fórmula (I) é aquele em que R^3 a R^5 são hidrogênio e R^6 é um radical alquila ramificada, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila tendo de 3 a 10 átomos de carbono. Outro grupo preferido de compostos cobertos por aqueles de fór-

mula (I) é aquele em que pelo menos dois radicais de R^3 a R^6 são diferentes de hidrogênio e são selecionados nos grupos C_1 - C_{20} alquila linear ou ramificada, alquênica, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes a grupos.

5 Particularmente preferidos são os compostos em que os dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados ao mesmo átomo de carbono. Além disso, também os compostos em que pelo menos dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados a diferentes átomos de carbono, isto é R^3 e R^5 ou R^4 e R^6 são particularmente preferidos.

10 De acordo com um método preferido, o componente catalisador sólido pode ser preparado reagindo um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$ onde n é a valência de titânio e y é um número entre 1 e n , preferivelmente $TiCl_4$, com um cloreto de magnésio proveniente de um aduto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, onde p é um número entre 0,1 e 6, preferivelmente de
15 2 a 3,5, e R é um radical hidrocarboneto tendo 1-18 átomos de carbono. O aduto pode ser adequadamente preparado em forma esférica misturando álcool e cloreto de magnésio na presença de um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduto, operando sob condições de agitação na temperatura de fusão do aduto (100-130 °C). Então, a emulsão é rapidamente extinta causando, assim a solidificação do aduto na forma de partículas esféricas. Exemplos de adutos esféricos preparados de acordo com este procedimento são descritos em US 4 399 054 e US 4 469 648. O aduto assim obtido pode ser reagido diretamente com o composto Ti ou pode ser previamente submetido a desalcoolização térmica controlada (80-130°C) de modo a obter um
20 aduto no qual o número de moles de álcool é geralmente inferior a 3, preferivelmente entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto Ti pode ser realizada suspendendo o aduto (desalcoolizado ou não) em $TiCl_4$ frio (geralmente 0°C); a mistura é aquecida a 80-130°C e mantida nesta temperatura por 0,5-2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser realizado uma ou mais vezes. O
25 doador interno pode ser adicionado durante o tratamento com $TiCl_4$ e o tratamento com o composto doador de elétrons pode ser repetido uma ou mais vezes. Geralmente, o succinate de fórmula (I) é usado em razão molar com

respeito a $MgCl_2$ de 0,01 a 1 preferivelmente de 0,05 a 0,5. A preparação de componentes catalisadores em forma esférica é descrita, por exemplo, no Pedido de patente europeia EP-A-395083 e no Pedido de patente internacional W098144001. Os componentes catalisadores sólidos obtidos de acordo com o método acima apresentam uma área superficial (pelo método B.E.T.) geralmente entre 20 e 500 m^2/g e preferivelmente entre 50 e 400 m^2/g , e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) superior a 0,2 cm^3/g preferivelmente entre 0,2 e 0,6 cm^3/g . A porosidade (método de Hg) devida a poros com raios de até 10,000Å geralmente fica na faixa de 0,3 a 1,5 cm^3/g , preferivelmente de 0,45 a 1 cm^3/g .

O composto organo-alumínio é preferivelmente um alquila-Al selecionado entre compostos de trialquila alumínio como, por exemplo, trietilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. É também possível usar misturas de trialquilalumínio com halogenetos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$.

Compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem compostos de silício, éteres, ésteres como etil 4-etoxibenzoato, aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina, cetonas e os 1,3-diéteres. Outra classe de compostos doadores de elétrons externos preferidos é aquela de compostos de silício de fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ onde a e b são inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma $(a+b+c)$ é 4; R^5 , R^6 , e R^7 , são radicais alquila, cicloalquila ou arila com 1-18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são metilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e 1,1,1, trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxissilano e 1,1,1, trifluoropropil-metildimetoxissilano. O composto externo doador de elétrons é usado de maneira a fornecer uma razão molar do composto de organo-alumínio para o dito composto doador de elétrons de 0,1 a 500.

O copolímero de propileno A pode ser obtido por polimerização de propileno e etileno por um processo de polimerização em fase gasosa re-

alocado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, o processo consistindo em alimentar propileno e a pelo menos uma alfa-olefina linear ou ramificada tendo 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno às ditas zonas de polimerização na presença de um sistema catalisador Ziegler-Natta heterogêneo altamente estereoespecífico nas condições de reação e coletar o produto polimérico das ditas zonas de polimerização, processo esse no qual as partículas crescentes de polímero fluem para cima através de uma das ditas zonas de polimerização (riser) em condições de rápida fluidização, saem do dito riser e entram em outra zona de polimerização (downcomer) através do qual elas fluem para baixo sob a ação da gravidade, saem do dito downcomer e são reintroduzidas no riser, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre o riser e o downcomer, sendo fornecidos meios para evitar total ou parcialmente que a mistura gasosa presente no riser penetre no downcomer e que uma mistura gasosa e/ou líquida tendo composição diferente da mistura gasosa presente no riser seja introduzida no downcomer, o processo sendo ainda caracterizado pelo fato de que:

- a razão de alimentação de monômero $C_2/(C_2+C_3)$ ao riser fica na faixa de 0,020 a 1,000 mol/mol.

No processo de polimerização, o polímero em crescimento flui através de uma primeira zona de polimerização, representada pelo riser, sob condições de rápida fluidização. As duas zonas de polimerização são apropriadamente interconectadas. O polímero em crescimento e a mistura gasosa que deixa o riser são conduzidos para uma zona de separação onde a mistura gasosa é separada do polímero em crescimento. Saindo da zona de separação, o polímero em crescimento entra na segunda zona de polimerização, representada pelo downcomer, onde o polímero em crescimento flui em forma densificada sob a ação da gravidade. As partículas de polímero crescentes deixam a dita segunda zona de polimerização e são reintroduzidas na dita primeira zona de polimerização, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as duas zonas de polimerização. O balanço material é mantido pela alimentação de monômeros e catalisadores e descarga de pó de polímero. Geralmente, as condições de rápida fluidização na primeira zo-

na de polimerização é estabelecida alimentando a mistura gasosa de monômeros abaixo do ponto de reintrodução do polímero em crescimento na dita primeira zona de polimerização. A velocidade do gás de transporte injetado no riser tem de ser superior à velocidade de transporte nas condições de operação, e depende da densidade do gás e da distribuição de tamanho de partícula do sólido. Fica preferivelmente na faixa de 0,5 a 15 m/s, mais preferivelmente entre 0,8 e 5 m/s. Geralmente, os vários componentes catalisadores são alimentados ao riser através de uma linha que é preferivelmente colocada na parte inferior do riser. Entretanto, podem ser alimentados em qualquer outro ponto do riser, bem como em qualquer ponto do downcomer ou das seções de conexão. A mistura gasosa que é separada do sólido circulante na zona de separação deve ser total ou parcialmente impedido de entrar no downcomer. Isto pode ser conseguido alimentando um gás e/ou líquido ao downcomer por meio de uma linha colocada em um ponto adequado do dito downcomer, preferivelmente na parte superior do mesmo, através de uma ou mais linhas de introdução. A mistura gasosa e/ou líquida a ser alimentada ao downcomer deve ter uma composição apropriada, diferente daquela mistura gasosa presente no riser. A dita mistura gasosa e/ou líquida substitui parcial ou totalmente a mistura gasosa arrastada com as partículas de polímero que entra no downcomer. A vazão de alimentação deste gás pode ser regulada de modo que um fluxo de gás em contracorrente ao fluxo de partículas poliméricas é originado no downcomer, particularmente no topo do mesmo, agindo assim como uma barreira à mistura gasosa proveniente do riser que é arrastada junto com as partículas poliméricas. De acordo com uma modalidade particularmente preferida, a mistura gasosa e/ou líquida de composição diferente a ser alimentada ao downcomer é alimentada em forma parcial ou totalmente liquefeita. Mais preferivelmente, a dita mistura gasosa e/ou líquida consiste de propileno liquefeito.

Opcionalmente, um ou mais gases inertes, como nitrogênio ou um hidrocarboneto alifático, são mantidos nas zonas de polimerização, em quantidades tais que a soma das pressões parciais dos gases inertes fica preferivelmente entre 5 e 80% da pressão total dos gases. Os parâmetros de

operação como, por exemplo, a temperatura são aqueles que são usuais nos processos de polimerização de olefinas em fase gasosa, por exemplo, entre 50°C e 120°C, preferivelmente de 70°C a 90°C. O processo pode ser realizado em pressão de operação de entre 0,5 e 10 MPa, preferivelmente entre 1,5 e 6 MPa. O aparelho de polimerização adequado para realizar o processo é descrito em detalhes no Pedido de Patente Internacional WO00/02929, em particular na figura 4. A distribuição de peso molecular dos polímeros em crescimento pode ser convenientemente ajustada pela adição, com medição, de reguladores de peso molecular usuais, particularmente hidrogênio, em proporção diferente em pelo menos uma zona de polimerização, preferivelmente no reator. O processo para produção de copolímero (A) é descrito em WO 2008/012144.

O Polímero (B) é obtido por uma polimerização em fase gasosa na presença do copolímero (A) sem estágios intermediários exceto a desgasificação parcial dos monômeros. O tempo de reação, temperatura e pressão das etapas de polimerização não são críticos, embora as temperaturas para a preparação das frações (A) e (B), que podem ser iguais ou diferentes entre si, fiquem usualmente entre 50°C e 120°C. A pressão de polimerização fica preferivelmente na faixa de 0,5 a 12 MPa se a polimerização for realizada na fase gasosa. O sistema catalítico pode ser pré-contactado (pré-polimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O peso molecular da composição polimérica de propileno é regulada com o uso de reguladores conhecidos como hidrogênio.

No segundo estágio do processo de polimerização particularmente preferido, o copolímero propileno/etileno (B) é produzido em um reator de leito fluidizado de fase gasosa convencional na presença do material polimérico e do sistema catalisador proveniente da etapa de polimerização precedente. A mistura de polimerização é descarregada do downcomer para um separador gás-sólido, e subsequentemente alimentada ao reator de leito fluidizado de fase gasosa operando em condições de temperatura e pressão convencionais.

As composições poliméricas de propileno da presente invenção

podem também ser obtidas preparando separadamente os ditos copolímeros (A) e (B), operando com os mesmos catalisadores e substancialmente nas mesmas condições de polimerização previamente ilustradas e subsequentemente misturando mecanicamente os ditos copolímeros no estado fundido usando aparelhos de mistura convencionais, como extrusoras de rosca dupla.

As composições poliméricas de propileno da presente invenção podem incluir adicionalmente aditivos comumente empregados no campo de poliolefinas, como antioxidantes, estabilizadores de luz, agentes nucleadores, antiácidos, colorantes e cargas.

A aplicação principal das composições poliméricas de propileno da invenção é a produção de artigos moldados, particularmente itens moldados por injeção. Os artigos moldados por injeção contendo as composições poliméricas de propileno da invenção possuem boa flexibilidade e boas propriedades de impacto e são também dotados de boa transparência.

Os seguintes exemplos são fornecidos para ilustrar e não limitar a presente invenção.

Exemplos

Os dados dos materiais poliméricos de propileno foram obtidos de acordo com os seguintes métodos:

Fração solúvel em xileno

2,5 g de polímero e 250 mL de o-xileno são introduzidos em um frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é aumentada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução assim obtida é, então, mantida sob refluxo e agitação por mais 30 minutos. O frasco fechado é, então mantido por 30 minutos em um banho de gelo e água e também 30 minutos em um banho termostático de água a 25°C. O sólido assim obtido é filtrado em papel de filtração rápida e o líquido filtrado é dividido em duas alíquotas de 100 ml. Uma alíquota de 100 ml do líquido filtrado é despejada em um recipiente de alumínio previamente pesado, que é aquecido em uma chapa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é, então mantido em uma estufa a 80°C sob vácuo até ser obtido peso constante. O resíduo é pe-

sado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Teor de Etileno (C₂)

Por espectroscopia de IR.

O teor de comonômero do Componente B é determinado na fração "amorfa" precipitada do polímero. A fração "amorfa" precipitada é obtida como se segue: a uma alíquota de 100 ml do líquido filtrado obtido como descrito acima (procedimento para fração solúvel em xileno) são adicionados 200 ml de acetona com agitação vigorosa. A precipitação deve estar completa ao ser evidenciada uma clara separação sólido-solução. O sólido assim obtido é filtrado em uma tela metálica tarada e seco em uma estufa a vácuo a 70°C até ser atingido um peso constante.

Razão molar de gases de alimentação

Determinada por cromatografia gasosa

Índice de fluidez (Melt flow rate (MFR))

15 Determinada de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg)

Viscosidade intrínseca

Determinada em tetra-hidronaftaleno a 135°C

Módulo de flexão

Determinado de acordo com ISO 178

20 **Tensão em escoamento e em ruptura**

Determinada de acordo com ISO 527

Alongamento em escoamento e em ruptura

Determinado de acordo com ISO 527

Resistência a impacto IZOD

25 Determinada de acordo com ISO 18011A

Temperatura de transição dúctil / quebradiço (D/B)

De acordo com este método, a resistência biaxial a impacto é determinada através de impacto com um martelo automático computadorizado.

30 As amostras circulares de teste são obtidas cortando com um punção manual (38 mm de diâmetro). Elas são condicionadas por pelo menos 12 horas a 23°C e 50 RH e então colocadas em um banho termostático

em temperatura de teste por 1 hora. A curva força-tempo é detectada durante impacto de um martelo (5,3 kg, punção hemisférico com ½" de diâmetro) em uma amostra circular sobre um suporte em anel. A máquina usada é do tipo CEAST 67581000 modelo no. 2.

5 A temperatura de transição D/B (ductil/brittle – dútil /quebradiço) é a temperatura na qual 50% das amostras sofre ruptura frágil quando submetidas ao teste de impacto acima mencionado. As placas para medição D/B, tendo dimensões de 127x 127x1,5 mm são preparadas de acordo com o seguinte método.

10 A prensa de injeção é uma Negri Bossi™ tipo (NB 90) com uma força de fechamento de 90 tons. O molde é uma placa retangular (127x127x1,5mm).

Os principais parâmetros de processo são reportados abaixo:

Contrapressão (bar): 20

15 Tempo de injeção (s): 3

Pressão máxima de injeção (MPa): 14

Pressão de injeção hidráulica (MPa): 6-3

Primeira pressão hidráulica de recalque (MPa): 4±2

Primeiro tempo de recalque (s): 3

20 Segunda pressão hidráulica de recalque (MPa): 3±2

Segundo tempo de recalque (s): 7

Tempo de resfriamento (s): 20

Temperatura do molde (°C): 60

A temperatura de fusão fica entre 220 e 280°C.

25 **Opacidade (em uma chapa de 1 mm)**

De acordo com o método usado, amostras de 5x5 cm são cortadas de placas moldadas de 1 mm de espessura e o valor de opacidade é medido usando uma unidade fotométrica Gardner conectada a um medidor de opacidade (Hazemeter) tipo UX-10 ou um instrumento equivalente tendo fonte de luz G.E. 1209 com filtro "C". Amostras de referência de opacidade conhecida são usadas para calibração do instrumento. As placas a serem testadas são produzidas de acordo com o seguinte método.

30

Placas de 75x75x1 mm são moldadas com uma máquina de moldagem por injeção GBF Plastiniector G235190 Injection Molding Machine, 90 tons nas seguintes condições de processo:

- 5 Velocidade da rosca de injeção: 120 rpm
- Pressão de recalque: 10 bar
- Temperatura de fusão: 260°C
- Tempo de injeção: 5 s
- Mudança para pressão de recalque: 50 bar
- Pressão de recalque do primeiro estágio: 30 bar
- 10 Pressão do segundo estágio: 20 bar
- Perfil da pressão de recalque: Primeiro estágio 5 s
- Segundo estágio 10 s
- Tempo de resfriamento: 20 s
- Temperatura da água do molde: 40°C
- 15 **Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização**

Determinadas por DSC com uma variação de temperatura de 20°C por minuto

Exemplo 1

20 **Equipamento de Polimerização**

- As composições poliméricas de propileno do exemplo foram preparadas em um processo de polimerização de duas etapas, em que o copolímero (A) foi preparado na primeira etapa de polimerização pela alimentação dos monômeros e do sistema catalisador a um reator de polimerização de fase gasosa contendo duas zonas de polimerização interconectadas, um riser e um downcomer, como descrito na Patente Européia EP782587. A mistura de polimerização foi descarregada do dito reator, conduzida a um separador gás-sólido e o material polimerizado foi transferido para um reator de leito fluidizado de fase gasosa convencional onde o copolímero propileno/etileno (B) foi produzido. As condições de operação são indicadas na Tabela 1.
- 25
- 30

Exemplo 1

O catalisador sólido usado para preparar os polímeros de propileno foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48-55 da Patente Europeia EP728769. Trietilalumínio (TEAL) foi usado como cocatalisador e diciclopentildimetoxissilano como doador externo. Os polímeros de propileno foram preparados alimentando os monômeros e sistema catalisador ao equipamento de polimerização indicado acima. Os pós de polímero foram submetidos a um tratamento com vapor para remover os monômeros não reagidos, secos e submetidos à análise reportada na Tabela 1 junto com as condições de polimerização.

Na Tabela 3 são reportados os dados de caracterização medidos nas composições obtidas misturando os pós de polímero do Exemplo 1 com 1800 ppm de Millad 3988 e extrudando em uma extrusora de rosca dupla Berstorff (L/D=33) nas seguintes condições de operação:

Temperatura da seção de alimentação: 190-210°C

Temperatura de fusão: 240°C

Temperatura da seção da matriz: 230°C

Vazão: 16 Kg/h

Velocidade rotacional: 250 rpm

Tabela 1

			Ex.1
Componente A			
TEAL/doador externo		p/p	4
TEAL/catalisador		p/p	5
Temperatura		°C	72
Pressão		barg	27
Fenda de retenção	riser	% em peso	40
	downcomer	% em peso	60
C ₃ ⁻	riser	mol %	75
C ₂ ⁻	riser	mol %	5,5
H ₂ /C ₃ ⁻	riser	mol/mol	0,14
C ₂ ⁻ /(C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻)		mol/mol	0,07
C ₂ ⁻	downer	mol %	0,24
H ₂ /C ₃ ⁻	downer	mol/mol	0,02

		Ex.1
$C_2/(C_2+C_3)$ downer	mol/mol	0,003
MFR	g/10 min	19
Teor total de C_2	% em peso	4,5
XS	% em peso	12
Tm	°C	147,8
Componente B		
Temperatura	°C	75
Pressão	MPa	1,7
Split*	%	17
$C_2/(C_2+C_3)$	mol/mol	0,22
C_2	%	20
H_2/C_2	Mol/mol	0,47

C_2 = etileno C_3 = propileno

XS = solúveis em xileno

* de componente B em relação a A+B

Exemplo comparativo 1

5 Foi utilizado o mesmo catalisador de Ziegler-Natta usado no exemplo 1. As composições poliméricas de propileno dos exemplos foram preparadas em um processo de polimerização de duas etapas, em que o copolímero (A) foi preparado na primeira etapa de polimerização alimentando os monômeros e o sistema catalisador a um reator de polimerização de fase gasosa composto de duas zonas de polimerização interconectadas, um riser e um downcomer, como descrito na Patente Européia EP782587. A mistura de polimerização foi descarregada do dito reator, conduzida a um separador gás sólido e o material polimerizado foi transferido para um reator de leito fluidizado de fase gasosa convencional onde o copolímero propileno/etileno (B) foi produzido. As condições de operação são indicadas na Tabela 2.

As partículas de polímero que saem da segunda etapa de polimerização foram submetidas a um tratamento de vapor para remover os monômeros não reagidos e secas.

20 As composições poliméricas de propileno receberam 1800 ppm de Millad 3988 e foram extrudadas em uma extrusora de rosca dupla Bers-

torff (L/D=33) nas seguintes condições de operação:

Temperatura da seção de alimentação: 190-210°C

Temperatura de fusão: 240°C

Temperatura da seção da matriz: 230°C

5 Vazão: 16 Kg/h

Velocidade rotacional: 250 rpm

As propriedades medidas nas amostras são resumidas na Tabela 3.

Tabela 2

Exemplo comparativo		1
Componente A		
TEAL/doador externo	p/p	4
TEAL/catalisador	p/p	5
Temperatura	°C	72
Pressão	barg	27
Split holdup riser	% em peso	40
downcomer	% em peso	60
C ₃ ⁻ riser	mol %	75
C ₂ ⁻ riser	mol %	3,1
H ₂ /C ₃ ⁻ riser	mol/mol	0,09
C ₂ ⁻ /(C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻)	mol/mol	0,041
MFR	g/10 min	21
Teor total de C ₂ ⁻	% em peso	4,7
XS	% em peso	8,9
Tm	°C	137,5
Componente B (fase gasosa)		
Temperatura	°C	75
Pressão	MPa	1,7
Split*	%	16
C ₂ ⁻ /C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻	mol/mol	0,2
C ₂ ⁻	%	21
H ₂ /C ₂ ⁻	mol/mol	0,47

10 C₂⁻= etileno C₃⁻ = propileno

* de componente B em relação a A+B

Tabela 3

		Ex Comp 1	Ex 1
Teor de C ₂	%	7,4	7,2
Solúveis em xileno	%	20	22,4
XSIV	dl/g	1,44	1,26
Índice de fluidez (MFR)	g/10'	18	17,4
Módulo de flexão	MPa	617	668
Impacto Izod 23°C	kJ/m ²	33,8	38,1
Impacto Izod 0°C	kJ/m ²	9,9	21,6
Impacto Izod -20°C	kJ/m ²	4,9	4,4
D/B TT	°C	-15,0	-19,7
Opacidade (placa de 1mm)	%	22	18,9
Brilho °60		108,6	111,1
DSC Tm	°C	143,8	152,9
DSC Tc	°C	109,1	116,2
DSC Hm	J/g	69,4	59,4

C₂= etileno C₃ = propileno

Comparando o exemplo comparativo 1 com o exemplo 1 da presente invenção pode ser visto que os valores de Izod, D/B TT e opacidade melhoraram.

5

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de propileno contendo (percentagem em peso):
 - A) 60%-90%, de um copolímero de propileno cristalino contendo de 3,5% a 10,0% de unidades derivadas de etileno e tendo uma temperatura de fusão T_m (medida por DSC no polímero em estado de reator) na faixa de 146°C a 160°C;
 - B) 10%-40%, de um copolímero de propileno contendo de 15,0% a 30,0%, de unidades derivadas de etileno.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o componente A) é um copolímero de propileno contendo de 3,5% a 9,0% em peso de unidades derivadas de etileno e o componente B) é um copolímero de propileno contendo de 18,0% a 25,0% em peso de unidades derivadas de etileno.
3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o componente A) tem um ponto de fusão na faixa de 146,5°C a 158°C.
4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o MFR L (Índice de fluidez - Melt Flow Rate de acordo com ISO 1133, condição L, isto é, 230°C e 2,16 kg de carga) fica na faixa de 0,5 a 50 g/10 min.
5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, tendo um modo de flexão entre 800 MPa e 500 MPa.
6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, tendo uma opacidade inferior a 25%.
7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que:
 - a resistência a impacto Izod medida a 23°C é superior a 30 KJ/m²;
 - a resistência a impacto Izod medida a 0°C é superior a 15 KJ/m²;
 - a resistência a impacto Izod medida a -20°C é superior a 30 KJ/m²;

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO"**.

A presente invenção refere-se a uma composição de propileno contendo (percentagem em peso):

5 A) 60%-90%, de um copolímero de propileno cristalino contendo de 3,5% a 10% de unidades derivadas de etileno e tendo uma temperatura de fusão T_m (medida por DSC no polímero em estado de reator) na faixa de 146° a 160°C;

10 B) 10%-40%, de um copolímero de propileno contendo de 15% a 30%, de unidades derivadas de etileno.