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

(11) PI 0717679-1 B1

(22) Data do Depósito: 10/10/2007

(45) Data de Concessão: 24/04/2018

(54) Título: COMPOSIÇÕES POLIOLEFÍNICAS, ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO E FILMES

(51) Int.Cl.: C08L 23/10; C08J 5/18; C08L 23/08

(30) Prioridade Unionista: 05/12/2006 US 60/872,996, 23/11/2006 EP 06124628.6

(73) Titular(es): BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.

(72) Inventor(es): ROBERTA MARZOLLA; MARCO CIARAFONI; MICHELE GRAZZI; PAOLA MASSARI; JEAN NEWS

Composições Poliolefínicas, Artigos Moldados Por Injeção E Filmes.

Refere-se o presente invento a composições poliolefínicas compreendendo um componente polimérico de propileno escolhido dentre homopolimeros de propileno e copolímeros estatísticos de propileno contendo etileno e/ou outras a-olefinas como comonômeros, e um copolímero de etileno com a-olefinas C_4-C_{10}.

As composições do presente invento podem ser facilmente convertidas em vários tipos de artigos acabados ou semi-acabados. Em particular, as composições do presente invento tendo altos valores de taxa de fluxo de fundido (MFR) são particularmente adequadas para a produção de artigos usando as técnicas de moldagem por injeção, uma vez que exibem substancialmente nenhum branqueamento por tensão, combinado com a dureza, alto lustro e baixo encolhimento. Assim, as ditas composições podem ser usadas para várias aplicações, incluindo brinquedos, estojos e utensílios domésticos, em particular para aqueles artigos que precisam também de resistência a impacto em baixas temperaturas sem quebra dos artigos. Em adição, os ditos artigos podem ser usados vantajosamente nas aplicações em contato com alimentos, exemplos das quais são recipientes de alimentos adequados para congeladores. As composições do presente invento tendo baixos valores de MFR são adequadas para aplicações em filmes, particularmente para filmes vazados e biorientados, exibindo alta permeabilidade a gás (respirabilidade), baixa névoa (boas propriedades ópticas) e alto módulo flexionai (rigidez) em adição a ao balanço único de propriedades mencionado acima, impacto em baixa temperatura, lustro e bom comportamento de encolhimento. Assim, a dita composição pode ser usada em particular para aquelas aplicações de filme que exigem respirabilidade, boas propriedades ópticas e rigidez, tais como a embalagem de vegetais frescos, laminados e embalagens flexíveis e sacolas claras,

As composições compreendendo a matriz de polipropileno cristalino e uma fase elastomérica formada por um copolímero elastomérico de etileno com a-olefinas já são conhecidas do estado da técnica e são descritas em particular nas patentes européias 170 255, 373 660, 603 723, e 1 135 440, e no pedido de patente internacional WO 04/003073.

Ditas composições exibem resistência a impacto e, no caso das patentes européias 373 660, 603 723, 1 135 440 e WO 04/003073, valores de transparência interessantes para muitas aplicações. Entretanto, o balanço global de propriedades ainda não totalmente satisfatório em toda a gama de aplicações possíveis, em vista dos altos padrões exigidos pelo mercado. No caso do pedido de patente WO 04/003073, é obtido um balanço valioso de propriedades mas o balanço de resistência a impacto não é completamente satisfatório para certas aplicações, os valores preferidos

de módulo flexional são ainda insatisfatórios especialmente considerando que um agente nucleante clareamento (Millad) deve ser usado. Portanto, ainda permanece uma demanda contínua por composições deste tipo com propriedades aperfeiçoadas balanceadas para aplicações alvo específicas.

Um balanço excelente de propriedades foi agora alcançado pelas composições poliolefínicas do presente invento compreendendo, em percentagem em peso com relação à soma dos componentes 1) e 2):

1) de 55 a 80% de um homopolímero ou copolímero de propileno, dito copolímero contendo até 15% de etileno e/ou α-olefinas C_4-C_{10};
2) de 20 a 45% de um copolímero de etileno com uma ou mais α-olefinas C_4-C_{10} contendo de 10 a 40% de ditas α-olefinas C_4-C_{10};

ditas composições tendo valores de MFR (230°C, 2,16 kg) de até 20 g/10 min., um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de α-olefinas C_4-C_{10} de 4,5% ou mais, uma razão do teor total de etileno para o teor total de α-olefina C_4-C_{10} de 2,3 ou mais, uma fração total solúvel em xileno à temperatura ambiente de 18% em peso ou maior e um módulo flexional, com relação à composição em grau de reator, de mais de 700 MPa.

As características particularmente preferidas para as composições do presente invento são:

- viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de 2 dL/g ou menos, preferencialmente de 1,7 dL/g ou menos, mais preferencialmente de 1,1 a 1,7 dL/g, ainda mais preferencialmente de 1,1 a 1,5 dL/g;
- módulo flexional de mais de 770 MPa, mais preferencialmente maior que 800 MPa;
- um teor de componente 2) (fração) de 25 a 45%, preferencialmente de 25 a 40%, ditas percentagens sendo em peso e relativas à soma dos componentes 1) e 2);
- um teor de polímero insolúvel em xileno à temperatura ambiente (23°C) para o componente 1) de não menos que 90%, em particular não menos que 93%, ditas percentagens sendo em peso e relativas ao peso do componente 1);
- um teor total de etileno de 20 a 40% em peso;
- um teor total de α-olefinas C_4-C_{10} de 6 a 15% em peso;
- fração solúvel em xileno à temperatura ambiente: menos de 35%, mais preferencialmente menos de 30% em peso.

A temperatura de transição dúctil/quebradiço é geralmente igual ou menor que -35°C, o limite inferior sendo indicativamente de cerca de -60°C.

Por todo o presente relatório descritivo, o termo "copolímero" é usado para incluir também polímeros contendo, em adição ao monômero principal, mais de um tipo de comonômeros adicionais.

As composições do presente invento provêem em particular uma combinação de alta resistência a impacto (em termos de temperatura de transição

dúctil/quebradiço e resistência a impacto Izod), alto lustro, resistência muito alta ao branqueamento por tensão e baixo encolhimento térmico medido em placas e alta permeabilidade a gás e boa transparência medidas em filmes.

As composições poliolefínicas para a produção de artigos por moldagem por injeção são composições poliolefínicas flexíveis tendo uma alta fluidez, alta resistência ao branqueamento por tensão e baixo encolhimento térmico, compreendendo, em percentagem em peso com relação à soma dos componentes 1) e 2):

1) de 55 a 80%, preferencialmente de 55 a 75%, mais preferencialmente de 60 a 70%, de um homopolímero ou copolímero de propileno, dito copolímero contendo até 15% de etileno e/ou α-olefina C_4-C_{10} e tendo um valor de MFR de 15 g/10 min. ou mais, preferencialmente de 30 g/10 min. ou mais; e
2) de 20 a 45%, preferencialmente de 25 a 45%, mais preferencialmente de 30 a 40%, de um copolímero de etileno com uma ou mais α-olefinas C_4-C_{10} contendo de 15 a 40% de ditas α-olefinas C_4-C_{10};

ditas composições tendo valores de MFR (230°C, 2,16 kg) de 10 a 20 g/10 min., um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de α-olefinas C_4-C_{10} de 6% ou mais, uma razão do teor total de etileno para o teor total de α-olefina C_4-C_{10} de 2,3 ou mais, uma fração total solúvel em xileno à temperatura ambiente de 18% em peso ou maior, preferencialmente de pelo menos 20% em peso, e um módulo flexional, com relação à composição em grau de reator, de mais de 700 MPa.

São encontradas propriedades particularmente vantajosas quando a composição adequada para aplicação em moldagem por injeção como descrito acima é produzida com a adição de agentes nucleantes tais como benzoato de Na (vide abaixo). Propriedades mecânicas aperfeiçoadas, particularmente valores surpreendentemente altos de resistência a impacto Izod são encontrados sem afetar substancialmente o balanço global das outras propriedades, lustro, resistência ao branqueamento por tensão e encolhimento. A composição poliolefínica mencionada acima, preferida para aplicação em moldagem por injeção, são particularmente adequadas para substituição de ABS.

As composições poliolefínicas preferidas para aplicações em filmes, particularmente para filmes vazados e bi-orientados, exibindo alta permeabilidade a gás, boas propriedades ópticas e de rigidez medidas em filmes são aquelas compreendendo, em percentagem em peso com relação à soma dos componentes 1) e 2):

1) de 55 a 80%, preferencialmente de 55 a 75%, mais preferencialmente de 65 a 75%, de um homopolímero ou copolímero de propileno, dito copolímero contendo até 15% de etileno e/ou α-olefina C_4-C_{10}; e

2) de 20 a 45%, preferencialmente de 25 a 45%, mais preferencialmente de 25 a 35%, de um copolímero de etileno com uma ou mais α-olefinas C_4-C_{10} contendo de 15 a 40% de ditas α-olefinas C_4-C_{10};

ditas composições tendo valores de MFR (230°C, 2,16 kg) de até 10 g/10 min., preferencialmente de 1 a 4 g/10 min., um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de α-olefinas C_4-C_{10} de 6% ou mais, uma razão do teor total de etileno para o teor total de α-olefina C_4-C_{10} de 2,3 ou mais, uma fração total solúvel em xileno à temperatura ambiente de 18% em peso ou maior, preferencialmente de pelo menos 20% em peso, e um módulo flexional, com relação à composição em grau de reator, de mais de 700 MPa. As ditas α-olefinas C_4-C_{10}, que estão ou podem estar presentes como comonômeros nos componentes e frações das composições do presente invento, são representadas pela fórmula CH_2=CHR, em que R é um radical alquila, linear ou ramificado, com de 2 a 8 átomos de carbono ou um radical arila (em particular fenila).

Exemplos de ditas α-olefinas C_4-C_{10} são buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1 e octeno-1. O buteno-1 é particularmente preferido.

As composições do presente invento podem ser preparadas por polimerização seqüencial, compreendendo pelo menos duas etapas seqüenciais, em que os componentes 1) e 2) são preparados em etapas subseqüentes separadas, operando em cada etapa, exceto a primeira etapa, na presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente. O catalisador é adicionado preferencialmente somente na primeira etapa, entretanto sua atividade é tal que ele continua ativo por todas as etapas subseqüentes.

Preferencialmente, o componente 1) é preparado antes do componente 2).

Portanto, o presente invento adicionalmente se refere a um processo para a preparação das composições poliolefínicas como relatado acima, dito processo compreendendo pelo menos dois estágios de polimerização seqüencial com cada polimerização subseqüente sendo conduzida na presença do material polimérico formado na reação de polimerização imediatamente precedente, em que o estágio de polimerização de propileno para o componente polimérico 1) é executado em pelo menos um estágio, e então é executado pelo menos um estágio de copolimerização de misturas de etileno com uma ou mais α-olefinas C_4-C_{10} para o componente polimérico elastomérico 2). Os estágios de polimerização podem ser executados na presença de um catalisador Ziegler-Natta estereoespecífico.

De acordo com uma forma preferida de realização, todos os estágios de polimerização são executados na presença de um catalisador compreendendo um composto trialquilalumínio, opcionalmente um doador de elétrons, e um componente catalítico sólido compreendendo um haleto ou halogeno-alcoolato de Ti e

um composto doador de elétrons suportado em cloreto de magnésio anidro. Os catalisadores tendo as características mencionadas acima são bem conhecidos na literatura de patentes; são particularmente vantajosos os catalisadores descritos na patente US 4 399 054 e EP-A-45 977. Outros exemplos podem ser encontrados na patente US 4 472 524.

Preferencialmente, o catalisador de polimerização é um catalisador Ziegler-Natta compreendendo um componente catalítico sólido compreendendo:

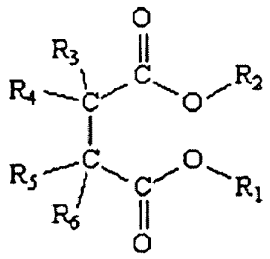
a) Mg, Ti e halogênio e um doador de elétrons (doador interno),

b) um composto alquilalumínio e, opcionalmente (mas preferencialmente),

c) um ou mais compostos doadores de elétrons (doador externo).

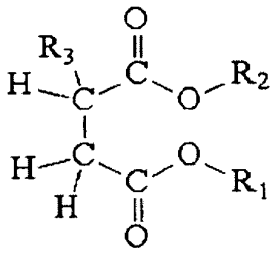
O doador interno é preferencialmente escolhido dentre os ésteres de ácidos orgânicos mono- ou dicarboxílicos tais como benzoatos, malonatos, ftalatos e certos succinatos. Eles são descritos na patente US 4 522 930, patente EP 45977 e nos pedidos de patente internacional WO 00/63261 e WO 01/57099, por exemplo. São particularmente adequados os ésteres de ácido ftálico e ésteres de ácido succínico. São preferidos os ftalatos de alquila, tais como ftalato de diisobutila, de dioctila e de difenila, e ftalato de benzilbutila.

Dentre os succinatos, eles são preferencialmente escolhidos dentre os succinatos de fórmula (I) abaixo:



em que os radicais R_1 e R_2, iguais ou diferentes entre si, são grupos C_1-C_{20} lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais de R_3 a R_6, iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou um grupo C_1-C_{20} linear ou ramificado, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais R_3 a R_6 que são unidos ao mesmo átomo de carbono podem ser ligados entre si para formar um ciclo; com a condição de que quando de R_3 a R_5 são ao mesmo tempo hidrogênio, R_6 é um radical escolhido dentre grupos alquila primários ramificados, secundários ou terciários alquila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, tendo de 3 a 20 átomos de carbono;

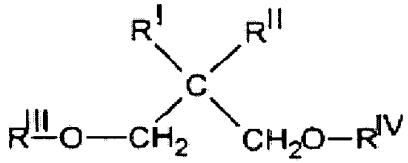
ou da fórmula (II) abaixo:



em que os radicais R_1 e R_2, iguais ou diferentes entre si, são grupos C_1-C_{20} lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos e o radical R_3 é um grupo alquila linear tendo pelo menos quatro átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos.

Os compostos alquil-Al usados como cocatalisador compreendem trialquil-Al, tais como trietil-Al, triisobutil-Al, tri-n-butil-Al e compostos alquil-Al lineares ou cíclicos contendo dois ou mais átomos de Al ligados uns aos outros por meio de átomos de O ou N, ou grupos SO_4 ou SO_3. O composto alquil-Al é geralmente usado em uma quantidade tal que a razão Al/Ti seja de 1 a 1000.

O doador externo (c) pode ser do mesmo tipo ou pode ser diferente dos succinatos de fórmulas (I) ou (II). Os compostos doadores de elétrons externos adequados incluem os compostos de silício, éteres, ésteres tais como ftalatos, benzoatos, succinatos tendo também uma estrutura diferente daqueles de fórmulas (I) ou (II), aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas e os 1,3-diéteres de fórmula geral (III):



em que R^I e R^{II} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1-C_{18}, cicloalquila C_3-C_{18} ou arila C_7-C_{18}; R^{III} e R^{IV} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1-C_4; ou os 1,3-diéteres em que o átomo de carbono na posição 2 pertence a uma estrutura cíclica ou policíclica composta de 5, 6 ou 7 átomos de carbono e contendo duas ou três insaturações.

Éteres deste tipo são descritos nos pedidos de patente européia 361493 e 728769.

Os compostos doadores de elétrons preferidos que podem ser usados como doadores externos também incluem compostos aromáticos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, em que R é um radical hidrocarboneto. Uma classe particularmente preferida de compostos doadores de elétrons é aquela de compostos de silício de fórmula $R_a^7R_b^8Si(OR^9)_c$, em que 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^7, R^8 e R^9 são grupos hidrocarboneto C_1-C_{18} opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos os compostos de silício em que a é 1, b é 1, c é 2, pelo menos um dentre R^7 e R^8 é escolhido dentre grupos alquila ramificada, alcenila, alquileno cicloalquila ou arila com de 3 a 10 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos e R^9 é um grupo alquila C_1-C_{10}, em particular metila. Exemplos de tais compostos preferidos de silício são ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, t-hexiltrimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano, (1,1,1-trifluoro-2-propil)-metildimetoxisilano e (1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-etilpiperidinildimetoxisilano. Além disso, também são preferidos os compostos de silício em que a é 0, c é 3, R^8 é um grupo alquila ramificada ou cicloalquila, opcionalmente contendo heteroátomos, e R^9 é metila. Exemplos específicos particularmente preferidos de compostos de silício são $(t\text{-butil})_2Si(OCH_3)_2$, $(ciclohexil)(metil)Si(OCH_3)_2$, $(fenil)_2Si(OCH_3)_2$ e $(ciclopentil)_2Si(OCH_3)_2$.

Preferencialmente, o composto doador de elétrons (c) é usado numa quantidade tal que resulte numa razão molar entre o composto organoalumínio e dito composto doador de elétrons (c) de 0,1 a 500, mais preferencialmente de 1 a 300 e em particular de 3 a 30.

Como explicado acima, o componente catalítico sólido compreende, em adição aos doadores de elétrons acima, Ti, Mg e halogênio. Em particular, o componente catalítico compreende um composto de titânio, tendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio e os compostos doadores de elétrons mencionados acima suportados em um haleto de Mg. O haleto de magnésio é preferencialmente $MgCl_2$ na forma ativa, que é amplamente conhecido da literatura de patentes como um suporte para catalisadores Ziegler-Natta. As patentes US 4 298 718 e US 4 495 338 foram as primeiras a descrever o uso destes compostos na catálise Ziegler-Natta. É sabido a partir destas patentes que os dihaletos de magnésio na forma ativa usados como suporte ou co-suporte em componentes de catalisadores para a polimerização de olefinas são caracterizados por um espectro de raios-X em que a linha de difração mais intensa que aparece no espectro do haleto não ativo é diminuída em intensidade e é substituída por um halo cuja intensidade máxima é deslocada na direção de ângulos menores com relação àquele da linha mais intensa.

Os compostos preferidos de titânio são $TiCl_4$ e $TiCl_3$; além disso, também podem ser usados os Ti-haloalcoolatos de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, em que n é a valência do titânio, y é um número entre 1 e n, X é halogênio e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono.

A preparação do componente catalítico sólido pode ser

executada de acordo com vários métodos bem conhecidos e descritos no estado da técnica.

De acordo com um método preferido, o componente catalítico sólido pode ser preparado pela reação de um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, em que n é a valência do titânio e y é um número entre 1 e n, com um cloreto de magnésio derivado de um aduto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, em que p é um número entre 0,1 e 6, preferencialmente de 2 a 3,5, e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 18 átomos de carbono. O aduto pode ser adequadamente preparado na forma esférica pela mistura de 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 com isso a solidificação do aduto na forma de partículas esféricas.

Exemplos de adutos esféricos preparados de acordo com este procedimento são descritos nas patentes US 4 399 054 e US 4 469 648. O aduto assim obtido pode ser diretamente reagido com o composto de Ti ou pode ser previamente submetido a uma desalcoolização térmica controlada (80-130°C) para obter um aduto em que o número de moles de álcool seja geralmente menor que 3, preferencialmente de entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto de Ti pode ser executada pela suspensão do aduto (desalcoolizado ou como tal) em $TiCl_4$ frio (geralmente 0°C); a mistura é aquecida até de 80 a 130°C e mantida nesta temperatura por de 0,5 a 2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser executado uma ou mais vezes. O(s) composto(s) doador(es) de elétron(s) pode(m) ser adicionado(s) durante o tratamento com $TiCl_4$.

Sem considerar o método de preparação usado, a quantidade final do(s) composto(s) doador(es) de elétron(s) é preferencialmente tal que a razão molar com relação ao $MgCl_2$ é de 0,01 a 1, mais preferencialmente de 0,05 a 0,5.

Os catalisadores podem ser pré-contatados com pequenas quantidades de olefina (prepolimerização), mantendo o catalisador em suspensão em um solvente hidrocarboneto, e polimerizar em temperaturas desde a temperatura ambiente até 60°C, produzindo assim uma quantidade de polímero de 0,5 a 3 vezes o peso do catalisador. A operação também pode ocorrer em monômero líquido, produzindo, neste caso, uma quantidade de polímero 1000 vezes o peso do catalisador.

Usando os catalisadores mencionados acima, as composições poliolefínicas são obtidas na forma de partículas esferoidais, as partículas tendo um diâmetro médio de cerca de 250 a 7.000 μm, uma fluidez de menos de 30 segundos e uma densidade aparente (compactada) maior que 0,4 g/mL.

Os estágios de polimerização podem ocorrer em fase líquida, em fase gasosa ou em fase líquido-gasosa. Preferencialmente, a polimerização do componente polimérico 1) é executada em monômero líquido (p.ex. usando propileno

líquido como diluente), enquanto os estágio de copolimerização do componente copolímero elastomérico 2) é executado em fase gasosa. Alternativamente, todos os estágios seqüenciais de polimerização são executados em fase gasosa.

A temperatura de reação no estágio de polimerização para a preparação do componente polimérico 1) e na preparação do componente copolímero elastomérico 2) pode ser igual ou diferente, e é preferencialmente de 40 a 100°C; mais preferencialmente, a temperatura de reação varia de 50 a 80°C na preparação do componente polimérico 1), e de 70 a 100°C para a preparação do componente polimérico 2).

A pressão do estágio de polimerização para preparar o componente polimérico 1), se executado em monômero líquido, é aquela que compete com a pressão de vapor do propileno líquido na temperatura de operação usada, e pode ser modificada pela pressão de vapor da pequena quantidade de diluente usado para alimentar a mistura catalítica, pela sobrepressão dos monômeros opcionais e pelo hidrogênio usado como regulador de peso molecular.

A pressão de polimerização preferencialmente varia de 33 a 43 bar, se feita em fase líquida, e de 5 a 30 bar se feita em fase gasosa. Os tempos de residência relativos aos dois estágios dependem da razão desejada entre os componentes poliméricos 1) e 2), e podem usualmente variar de 15 minutos a 8 horas. Podem ser usados os reguladores de pesos moleculares convencionais conhecidos do estado da técnica, tais como os agentes de transferência de cadeia (p.ex. hidrogênio ou $ZnEt_2$).

As composições do presente invento também podem ser obtidas preparando-se separadamente os ditos componentes 1) e 2), operando-se com os mesmos catalisadores e substancialmente sob as mesmas condições de polimerização como explicado anteriormente (exceto que um processo de polimerização completamente seqüencial não será executado, mas os ditos componentes serão preparados em etapas separadas de polimerização) e então misturar mecanicamente ditos componentes no estado fundido ou amolecido. Podem ser usados os aparelhos misturadores convencionais, tais como extrusoras de rosca, em particular extrusoras de rosca dupla.

As composições do presente invento também podem conter aditivos freqüentemente empregados no estado da técnica, tais como antioxidantes, estabilizantes de luz, estabilizantes térmicos, agentes nucleantes, corantes e cargas.

Em particular, a adição de agentes nucleantes acarreta numa melhoria considerável de propriedades físico mecânicas importantes, tais como módulo flexional, Temperatura de Distorção Térmica (HDT), resistência tênsil na deformação e transparência.

Exemplos típicos de agentes nucleantes são benzoato de Na, talco e 1,3- e 2,4-dibenzilidenosorbitol.

Os agentes nucleantes são preferencialmente adicionados às composições do presente invento em quantidades variando de 0,01 a 2% em peso, mais preferencialmente de 0,05 a 1% em peso, com relação ao peso total.

A adição de cargas inorgânicas, tais como talco, carbonato de cálcio e fibras minerais, também acarreta numa melhora de algumas propriedades mecânicas, tais como módulo flexional e HDT.

As particularidades são dadas no exemplos seguintes, que são dados para ilustrar, sem limitar, o presente invento.

Exemplos 1 e 2

Numa instalação operando continuamente de acordo com a técnica de polimerização em mistura líquido-gás, foram executadas as polimerizações sob as condições especificadas na Tabela 1.

A polimerização foi executada na presença de um sistema catalítico numa série de dois reatores equipados com dispositivos para transferir o produto de um reator para o outro imediatamente seguinte a ele.

Preparação do componente catalítico sólido

O catalisador Ziegler-Natta foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48 a 55 da patente européia EP 728769. O trietilalumínio (TEAL) foi usado como co-catalisador e o diciclopentildimetoxisilano como doador externo, com as razões em peso indicadas na Tabela 1.

Sistema catalítico e tratamento de prepolimerização

O componente catalítico sólido descrito acima foi contatado a 12°C por 24 minutos com trietil-alumínio (TEAL) e diciclopentildimetoxisilano (DCPMS) como componente doador de elétrons externo. A razão em peso entre o TEAL e o componente catalítico sólido e a razão em peso entre TEAL e DCPMS estão especificadas na Tabela 1.

O sistema catalítico é então submetido a prepolimerização, mantendo-o em suspensão em propileno líquido a 20°C por cerca de 5 minutos antes de introduzi-lo no primeiro reator de polimerização.

Polimerização

A polimerização é conduzida continuamente em uma série de dois reatores equipados com dispositivos para transferir o produto de um reator para o reator imediatamente seguinte a ele. O primeiro reator é um reator de fase líquida, e o segundo reator é um reator de fase gasosa em leito fluidizado. O componente polimérico 1) é preparado no primeiro reator, enquanto que o componente polimérico 2) é preparado no segundo reator.

A temperatura e a pressão são mantidas constantes por todo o curso da reação. O hidrogênio é usado como regulador de pesos moleculares.

A fase gasosa (propileno, etileno e hidrogênio) é continuamente analisada via cromatografia gasosa.

No final da polimerização, o pó é descarregado e secado sob um fluxo de nitrogênio.

Os dados relativos aos solúveis em xileno e ao teor de comonômero nas composições poliméricas finais relatadas nas tabelas 1 e 2 são obtidos a partir de medidas executadas nos polímeros assim obtidos, estabilizados quando necessário.

Então as partículas de polímero são introduzidas em uma extrusora, na qual são misturadas com 1500 ppm de Irganox B 215 (composto de 1 parte de Irganox 1010 e duas partes de Irgafos 168) e 500 ppm de estearato de Ca. O Irganox 1010 previamente mencionado é tetraquis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propanoato de pentaeritritila, enquanto o Irgafos 168 é tris-(2,4-di-t-butilfenil)-fosfito, ambos comercializados por Ciba-Geigy. No exemplo 1b, a extrusão é conduzida sem o estearato de Ca e com 900 ppm de benzoato de Na para se obter uma composição nucleada. As partículas de polímero são extrusadas sob atmosfera de nitrogênio em uma extrusora de rosca dupla, a uma velocidade de rotação de 250 rpm e a uma temperatura de fundido de 200 a 250°C.

Os dados relativos às propriedades físico-mecânicas das composições poliméricas finais relatados na tabela 2 são obtidos a partir de medidas realizadas nos polímeros assim extrusados.

Os dados mostrados nas tabelas são obtidos usando-se os seguintes métodos de teste.

- Razões molares dos gases de alimentação: determinada por cromatografia gasosa.
- Teor de etileno e buteno-1 dos copolímeros: determinado por espectroscopia IR.
- Taxa de fluxo de fundido (MFR): Determinada de acordo com a norma ASTM D 1238, condição L (MFR "L").
- Frações solúvel e insolúvel em xileno: Determinada como segue.

  2,5 g de polímero e 250 mL de xileno foram introduzidos num frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução límpida assim obtida é então mantida sob refluxo e agitação por mais 30 minutos. O frasco fechado é então mantido por de 10 a 15 minutos a 100°C e em banho termostático com água a 25°C por 30 minutos. O sólido assim formado é filtrado em papel de filtragem rápida. 100 mL do líquido filtrado são vertidos num recipiente de alumínio previamente pesado que é aquecido numa placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por

evaporação. O recipiente é então mantido num forno a 80°C sob vácuo até obter peso constante. A percentagem em peso de polímero solúvel em xileno à temperatura ambiente é então calculada.

- Viscosidade intrínseca (I.V.): determinada em tetrahidronaftaleno a 135°C.
- Módulo flexional: Determinado de acordo com o método ISO 178.
- Resistência a impacto Izod (entalhada): Determinada de acordo com o método ISO 180/1A.
- Preparação das placas

Placas para as medidas de transição dúctil/quebradiço e resistência ao branqueamento por tensão, tendo dimensões de 127 x 127 x 1,5 mm foram preparadas como segue.

A prensa de injeção foi uma Negri Bossi™ type (NB 90) com uma força de sujeição de 90 toneladas. O molde foi uma placa retangular (127 x 127 x 1,5 mm).

Os principais parâmetros de processo são relatados abaixo:

Pressão de fundo (bar)	20
Tempo de injeção (s)	3
Pressão máxima de injeção (MPa)	14
Pressão hidráulica de injeção (MPa)	6 a 3
Primeira pressão hidráulica de recalque (MPa)	4 ± 2
Primeiro tempo de recalque (s)	3
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 era de entre 220 e 280°C.

Placas para medida de névoa, de 1 mm de espessura, foram preparadas por moldagem por injeção com tempo de injeção de 1 segundo, temperatura de 230°C, temperatura de molde de 40°C.

A prensa de injeção foi uma Battenfeld™ type BA 500CD com uma força de sujeição de 50 toneladas. O molde inserido levou à moldagem de duas placas (de 55 x 60 x 1 mm cada uma).

- Preparação de amostras do filme vazado: Filmes com uma espessura de 50 μm foram preparados pela extrusão de cada composição polimérica numa extrusora de rosca única Collin (razão de comprimento/diâmetro da rosca: 30) numa velocidade de retirada de filme de 7 m/min. e uma temperatura de fusão de 210 a 250°C.
- Preparação do filme BOPP para a medida de OTR: A composição polimérica foi moldada por compressão numa máquina CARVER a 230°C para obter uma placa de 1 mm de espessura e 60 x 60 mm e então foi estirada usando uma máquina TM-Long

numa temperatura de forno de 150°C com uma razão de estiramento de 6 x 6 em ambas as direções até obter um filme BOPP de 30 μm de espessura.

- Temperatura de transição dúctil/quebradiça (D/B): Determinada de acordo com o seguinte método. A resistência biaxial foi determinada através de impacto com um martelo golpeador automático computadorizado.

  As amostras de teste circulares foram obtidas a partir de placas, preparadas como descrito acima, por corte com um punção manual circular (38 mm de diâmetro). Elas foram condicionadas por pelo menos 12 horas a 23°C e 50% de umidade relativa e então colocadas num banho termostático na temperatura de teste por 1 hora.

  A curva de força-tempo foi detectada durante o impacto de um martelo golpeador (5,3 kg, punção hemisférico com um diâmetro de 1,27 cm) sobre a amostra circular apoiada em um anel de suporte. A máquina usada foi uma CEAST 6758/000 type model No. 2.

  A temperatura de transição D/B significa a temperatura em que 50% das amostras sofrem uma ruptura frágil quando submetidas a dito teste de impacto.

- Resistência ao branqueamento por tensão: A resistência ao branqueamento à temperatura ambiente (cerca de 23°C) foi determinada submetendo-se pequenos discos do polímero a ser testado (diâmetro de 38 mm, espessura de 1,5 mm, obtidos a partir das placas preparadas como descrito acima) com o impacto de um dardo caindo de alturas diferentes. O dardo tinha um diâmetro de 1,27 mm e um peso de 263 g. A resistência ao branqueamento por tensão é expressa como o diâmetro da área branqueada (valor médio em 10 amostras testadas para cada altura de queda).

  Ambos altura e diâmetro da área branqueada são registrados e relatados na tabela 2.

- Encolhimento térmico longitudinal e transversal: amostras de teste retangulares tendo dimensão de 100 x 200 x 2,5 mm foram preparadas por moldagem por injeção usando uma prensa "Sandretto Serie Sette 190" (em que o 190 significa 190 toneladas de força de sujeição). Os parâmetros principais de processo são relatados acima:

Pressão de fundo	10 bar
Tempo de injeção + tempo de recalque	30 s
Tempo total de ciclo	55 s
Temperatura do molde	40°C
Temperatura de fusão	250°C

  As dimensões das amostras de teste foram medidas com um sistema de medidas 3D fornecido com uma "sonda de contato" (Microval 3D). O encolhimento é a diferença entre as dimensões iniciais da amostra após a injeção e após 48 h de condicionamento a 23°C e foi expresso como percentagem com relação às dimensões iniciais da amostra. O encolhimento longitudinal é o encolhimento medido na direção do fluxo de injeção; o encolhimento transversal é o encolhimento medido

transversalmente à direção do fluxo de injeção.

- Névoa na placa: determinada de acordo com o seguinte método. As placas, preparadas como descrito acima, foram condicionadas por 12 a 48 horas à umidade relativa de 50 ± 5% e temperatura de 23 ± 1°C.

O instrumento usado para o teste foi um fotômetro Gardner com Haze-meter UX-10 equipado com uma lâmpada G.E. 1209 e filtro C. A calibração do instrumento foi feita executando-se uma medida na ausência de amostra (0% de Névoa) e uma medida com feixe de luz interceptado (100% de Névoa).

A medição e os princípios de computação são dados na norma ASTM D1003.

A medida de névoa foi executada em cinco placas.

- Lustro em placas: 10 amostras retangulares (55 x 60 x 1 mm) para cada polímero a ser testado foram preparadas por moldagem por injeção usando uma prensa de injeção Battenfeld BA500CD operada sob as seguintes condições:

Velocidade da rosca	120 rpm
Pressão de fundo	10 bar
Temperatura do molde	40°C
Temperatura do fundido	260°C
Tempo de injeção	3 s
Primeiro tempo de recalque	5 s
Segundo tempo de recalque	5 s
Tempo de resfriamento (após segundo recalque)	10 s

O valor da pressão de injeção deveria ser suficiente para completamente preencher o molde no intervalo de tempo indicado mencionado acima.

A fração de fluxo luminoso refletida pela superfície das amostras examinadas foi medida por um medidor de lustro, sob um ângulo incidente de 60°C. O valor relatado na tabela 2 corresponde ao valor de lustro médio sobre 10 amostras para cada polímero testado.

O medidor de lustra usado foi um fotômetro Zehntner model ZGM 1020 ou 1022 ajustado com um ângulo incidente de 60°. O princípio de medição foi dado pela norma ASTM D2457. A calibração do aparelho foi feita com uma amostra tendo um valor conhecido de lustro.

- Névoa no filme: determinada em filmes de 50 μm da composição de teste, preparados como descrito acima. A medida foi executada em uma porção de 50 x 50 mm cortada da zona central do filme.

O instrumento usado para o teste foi um fotômetro Gardner com Haze-meter UX-10 equipado com uma lâmpada G.E. 1209 e filtro C. A calibração do instrumento foi feita executando-se uma medida na ausência de amostra (0% de Névoa) e uma medida com feixe de luz interceptado (100% de Névoa).

- Lustro no filme: Determinado nas mesmas amostras da Névoa.
  O instrumento usado para o teste foi um fotômetro Zehntner model 1020 para medidas incidentes. A calibração foi feita executando-se uma medida no ângulo incidente de 60° sobre vidro negro tendo um lustro padrão de 96,2% e uma medida num ângulo incidente de 45° sobre vidro negro tendo um lustro padrão de 55,4%.
- Transmissão de oxigênio (OTR): Medida numa unidade Mocon OX-TRAN 2/61, comercialmente disponível de Mocon, Inc., a 23°C, 0% de umidade relativa (RH), e 100% O_2.

Exemplo comparativo 1c

As propriedades finais da composição do exemplo 3 do pedido de patente internacional WO 04/003073 são relatadas para fins de comparação. As composições de acordo com o presente invento tem rigidez maior (maior módulo flexional) exibindo ao mesmo tempo um balanço valoroso de propriedades de impacto e ópticas e estabilidade térmica mesmo na forma não nucleada do exemplo 1a.

Exemplo comparativo 2c

As propriedades finais de um copolímero heterofásico de propileno produzido por Basell sob o nome comercial de Moplen 2000 HEXP são relatadas na tabela 2 para fins de comparação. O Moplen 2000 HEXP é um copolímero heterofásico composto por uma matriz polimérica de propileno cristalino e um componente borracha de etileno-propileno (EPR).

Exemplo comparativo 3c

A tabela 2 relata também as propriedades finais de uma mistura consistindo de:

- 40% em peso de um copolímero heterofásico de propileno comercialmente disponível composto por cerca de 25% de uma matriz polimérica de propileno cristalino e cerca de 75% de componentes elastoméricos de etileno-propileno (EPR).
- 60% em peso de um homopolímero cristalino de propileno produzido por Basell sob o nome comercial Moplen HP522H.

O exemplo demonstra que composições heterofásicas obtidas pela mistura de polímeros de propileno para aplicação em filmes compreendendo quantidades de componentes elastoméricos de etileno-propileno comparáveis às quantidades do componente elastomérico de etileno-α-olefina (2) do presente invento não proporcionam um balanço valioso de propriedades das composições de acordo com o presente invento.

TABELA 1 - Processo de Polimerização

Exemplo	**1**	**2**
Razão em peso TEAL/componente catalítico sólido	20	12

Razão molar TEAL/DCPMS	10	8
1° reator em fase líquida: matriz homopolimérica de propileno		
Temp. de polimerização, °C	67	70
Pressão, MPa	38	39
Tempo de residência, min.	39	61
Alimentação de H_2, ppm molar	4150	910
MFR "L", g/10 min.	34	2
Fração solúvel em xileno, %p	1,4	1,7
Fração, %p	63	67
1° reator em fase gasosa - borracha copolímero de etileno-buteno-1		
Temp. de polimerização, °C	85	85
Pressão, bar	20	18
Tempo de residência, min.	47	23
H_2 / C_2^-, razão molar	0,309	0,258
C_4^- / (C_4^- + C_2^-), razão molar	0,607	0,503
Fração, %p	37	33
Buteno-1 na borracha, %p	26	26
Fração solúvel em xileno, %p	23,4	22,9

Alimentação de H_2 = calculada com relação ao fluxo molar de propileno; C_2^- = etileno; C_3^- = propileno; C_4^- = buteno-1

TABELA 2 - Análise da Composição

Exemplo e exemplo comparativo		**1**		**2**	**1c**	**2c**	**3c**
		1a	**1b***				
MFR "L", g/10 min.		15	16	3,3	19,4	18	3
Fração solúvel em xileno, %p		23,4		22,9	22,6	-	20
I.V. da fração solúvel em xileno, dL/g		1,41		1,23	1,09	-	1,9
Teor de etileno, %p		27,7		24,3	25,4	-	7
Teor de buteno-1, %p		9,6		8,5	8,0	-	
Módulo flexional, MPa		816	995	775	760	997	730
Resistência a impacto Izod	a 23°C, kJ/m^2	12,2	40,4	42,2	37,9	17,5	34
	a 0°C, kJ/m^2	4,8	16,8	23,4		12,0	7,7
	a -20°C, kJ/m^2	4,0	6,2	7,9		8,8	3,1
Temperatura de transição D/B, °C		< -50	< -50	-50	-50	< -50	
Resistência ao branqueamento: diâmetro (mm) da área de branqueamento devido a	76 cm, mm x 10	120	130	-	-	190	
	30 cm, mm x 10	90	90	-	-	170	
	20 cm, mm x 10	80	70	-	-	140	
	10 cm, mm x 10	50	60	-	-	110	

um dardo caindo de uma altura de	5 cm, mm x 10	10	20	-	-	90	
Encolhimento (longitudinal), %		0,67	0,61	-	-	1,24	
Encolhimento (transversal), %		0,80	0,90	-	-	1,40	
Névoa na placa (1 mm), %		48	60	28	23,7	> 90	53,2
Lustro na placa (1 mm) a 60°, %		95	92	106	-	52	91,8
Névoa em filme vazado (50 μm), %		-	-	8	-	-	13
Lustro em filme vazado (50 μm) a 45°, %		-	-	62	-	-	39,2
Taxa de transmissão de oxigênio em filme biorientado (espessura de 30 μm), cm^3/m^2/dia		-	-	4939	-	-	3817

* nucleado

Reivindicações

1. Composições poliolefínicas, caracterizadas pelo fato de que compreendem, em percentagem em peso com relação à soma dos componentes 1) e 2):

1) de 55 a 80% de um homopolímero ou copolímero de propileno, o dito copolímero contendo até 15% de etileno e/ou α-olefina(s) C_4-C_{10};

2) de 20 a 45% de um copolímero de etileno com uma ou mais α-olefina(s) C_4-C_{10} contendo de 10 a 40% da(s) dita(s) α-olefina(s) C_4-C_{10};

as ditas composições tendo valores de MFR (230℃, 2,16 kg) de 1 a 4 g/10 min, um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de α-olefina(s) C_4-C_{10} de 4,5% ou mais, uma razão do teor total de etileno para o teor total de α-olefina(s) C_4-C_{10} de 2,3 ou mais, uma fração total solúvel em xileno à temperatura ambiente de pelo menos 20% em peso e módulo flexional, com relação à composição em grau de reator, de mais de 770 MPa, determinado de acordo com ISO 178, e a viscosidade intrínseca, determinada em tetrahidronaftaleno a 135℃, da fração solúvel em x ileno à temperatura ambiente de 2 dL/g ou menos.

2. Composições, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o teor de copolímero de etileno com uma ou mais α-olefina(s) C_4-C_{10} é de 25 a 45% em peso da composição total.

3. Composições, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que tem uma temperatura de transição dúctil/quebradiço igual ou menor que -35ºC.

4. Artigos moldados por injeção, caracterizados pelo fato de que compreendem as composições poliolefínicas como definidas na reivindicação 1.

5. Filmes, caracterizados pelo fato de que compreendem as composições poliolefínicas como definidas na reivindicação 1.