

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

(11) **PI 0305246-0 B1**

(22) Data de Depósito: 11/06/2003  
(45) Data da Concessão: 11/12/2012  
(RPI 2188)



(51) *Int.Cl.:*  
C08L 23/10  
B29C 45/00

---

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINAS RESISTENTES AO IMPACTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, BEM COMO ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO COMPREENDENDO AS MESMAS.**

(30) Prioridade Unionista: 26/06/2002 EP 02014214.7

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.P.A, Basell Poliolefine Italia S.r.l.

(72) Inventor(es): Anteo Pelliconi, Antonella Angelini, Paola Sgarzi

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINAS RESISTENTES AO IMPACTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, BEM COMO ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO COMPREENDENDO AS MESMAS".**

5 A presente invenção se refere a composições de poliolefinas compreendendo um componente de polímero de propileno cristalino selecionado entre copolímeros de propileno - etileno e/ou de outras  $\alpha$  -olefinas aleatórias, e um copolímero de etileno com  $\alpha$  -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

10 As composições da presente invenção podem se facilmente convertidas em vários tipos de artigos acabados ou semi-acabados, em particular através do use de técnicas de moldagem por injeção, uma vez que eles apresentam valores relativamente altos de fluidez do fundido (MFR). Em adição, como elas substancialmente não mostram o aparecimento de branqueamento por tensão quando da dobra de uma placa de 1 mm de espessura, as ditas composições podem ser usadas para diversas aplicações, inclu-  
15 indo brinquedos e utensílios dornósticos, e em particular para aqueles artigos que necessitam de resistência ao impacto a baixas temperaturas, sem falhas nos artigos. Os ditos artigos podem vantajosamente ser usadas em aplicações que ficam em contato com alimentos, exemplos das quais são os recipientes para alimentos aptos a freezer.

20 As composições que compreendem um polipropileno e uma fase de borracha formada por um copolímero elastomérico de etileno com  $\alpha$ -olefinas já são conhecidas do estado da arte, e são descritas em particular nas patentes européias EP 170.255 e EP 373.660, e no WO 01/19915. Ditas composições apresentam resistência ao impacto e, no caso da patente européia EP 373.660 e do WO 01/19915, apresentam valores interessantes de transparência para várias aplicações, contudo o balanço  
25 completo das propriedades ainda não é totalmente satisfatório para a gama total de aplicações possíveis, em vista dos altos padrões exigidos pelo mercado. Portanto, existe uma demanda contínua por composições deste tipo com propriedades incrementadas.

Um balanço de propriedades novo e valioso foi ora obtido através das composições de poliolefinas da presente invenção, compreendendo (em porcentagem em peso):

30 1) 55-80% de um homopolímero de propileno cristalino ou copolímero contendo ate 15% de etileno e/ou  $\alpha$ -olefinas apresentando um valor de MFR de pelo menos 15 g/10 min; e

2) 20-45% de um copolímero de etileno com uma ou mais  $\alpha$ -olefina(s) C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> contendo de 10 a 40% de ditas  $\alpha$ -olefinas(s) C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>;  
35 ditas composições apresentando valores de MFR (230°C, 216 kg) igual ou superiores a 15 g/10 min, um teor total de etileno de 20% ou maior, um teor total de  $\alpha$ -olefina(s) C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> de 4,5% ou maior, uma relação do teor total de etileno em relação ao contendo total de  $\alpha$ -olefina(s) C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> de 2,3 ou maior, e um valor de viscosidade

intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de 1,7 dl/g ou menor, preferencialmente de 1,5 dl/g ou menor.

A partir das definições supra, torna-se evidente que o termo “copolímero” inclui polímeros contendo mais de um tipo de comonômeros.

5 As composições da presente invenção fornecem em particular uma combinação de fluidez muito alta e uma alta resistência ao impacto (em termos da temperatura de transição estiramento / ruptura e resistência ao impacto izod) e grande transparência.

10 As composições de poliolefinas preferidas são composições de poliolefinas flexíveis compreendendo (em porcentagem de peso):

- 1) 55-75%, preferencialmente 55-70% de um homopolímero de propileno cristalino ou copolímero contendo até 15% de etileno e/ou  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  e apresentando um valor de MFR de 15 a 80 g/10 min; e
  - 2) 25-45%, preferencialmente 30-45% de um copolímero de etileno com uma ou mais  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  contendo de 15 a 40% de ditas  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$ ;
- 15 ditas composições apresentando valores de MFR (230 °C, 2,16 kg) igual ou superiores a 15 g/10 min, um conteúdo total de etileno de 20% ou maior, um conteúdo total de  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  de 6% ou maior, uma relação do conteúdo total de etileno em relação ao conteúdo total de  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  de 2,3 ou maior, uma fração total solúvel em xileno
- 20 à temperatura ambiente de 18% em peso ou maior, preferencialmente de pelo menos 20% em peso e um valor de viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de 1,7 dl/g ou menor, preferencialmente de 1,5 dl/g ou menor.

As composições da presente invenção apresentam preferencialmente um valor de MFR na faixa de 15 g/10 min a 40 g/10 min.

25 As características preferidas para as composições da presente invenção são:

- conteúdo do polímero insolúvel em xileno à temperatura ambiente (23 °C) (substancialmente equivalente ao índice de isotacticidade) para o componente 1): não menor que 90%, em particular não menor que 93%, ditos porcentagens sendo em
- 30 peso e referidas ao peso do componente 1);
- um conteúdo total de etileno de 20% a 40% em peso;
- um conteúdo total de  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  de 6% a 15% em peso;
- um valor de módulo de flexão menor que 770 MPa, mas de preferência maior que 600 MPa, mais preferencialmente maior que 650 MPa;
- 35 - fração solúvel em xileno à temperatura ambiente: preferencialmente menor que 35% em peso, e mais preferencialmente menor que 30% em peso;
- viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente na faixa de 0,8 a 1,5 dl/g.

A temperatura de transição estiramento / ruptura é geralmente igual a ou menor que  $-35^{\circ}\text{C}$ , o limite inferior sendo nominalmente de cerca de  $-60^{\circ}\text{C}$ .

5 As ditas  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ , as quais são ou podem estar presentes como comonômeros nos componentes e frações das composições da presente invenção, são representadas pela fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , na qual R é um radical alquil, linear ou ramificado, com 2-8 átomos de carbono ou um radical aril (em particular o fenil).

10 Exemplos de ditas  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  são 1-buteno, 1-hexeno, 4-fenil-1-penteno e 1-octeno. Particularmente preferido é o 1-buteno.

As composições da presente invenção podem ser preparadas através de uma polimerização seqüencial, compreendendo pelo menos duas etapas em seqüência, nas quais os componentes 1) e 2) são preparados em etapas separadas e subseqüentes, operando em cada etapa, exceto na primeira etapa, na  
15 presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente. O catalisador é adicionado somente na primeira etapa, contudo, sua atividade é tal que ele ainda permanece ativo em todas as etapas subseqüentes.

De preferência, o componente 1) é preparado antes do componente 2).

20 A polimerização, a qual pode ser contínua ou em batelada, é conduzida seguindo as técnicas conhecidas e operando em fase líquida, na presença ou não de um diluente inerte, ou em fase gasosa, ou através das técnicas mistas líquida gasosa. Preferencialmente, ambos os componentes 1) e 2) são preparados em fase gasosa.

25 O tempo de reação, a pressão e a temperatura, relativos às duas etapas não são críticos, contudo é melhor que a temperatura esteja entre  $20^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ . A pressão pode ser a atmosférica ou maior.

A regulação do peso molecular é realizada através do uso de reguladores conhecidos, em particular do hidrogênio.

30 Uma tal polimerização é preferencialmente conduzida na presença dos catalisadores estéreo específicos de Ziegler Natta. Um componente essencial em ditos catalisadores é um componente sólido de catalisador compreendendo um composto de titânio apresentando pelo menos uma ligação titânio-halogênio, e um composto doador de elétron, ambos suportados em um haleto de magnésio na forma ativa. Outro componente essencial (cocatalisador) é um composto organoalumínio, tal  
35 como um composto alquil alumínio.

Um doador externo é opcionalmente adicionado.

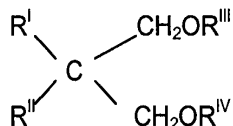
Os catalisadores em geral usados no processo da invenção

estão aptos a produzir polipropileno com um índice de isotacticidade maior que 90%, e preferencialmente maior que 95%. Os catalisadores apresentando as características supra mencionadas são bem conhecidos pela literatura de patentes; particularmente vantajosos são os catalisadores descritos na patente US 4.399.054 e na patente EP 45.977.

Os componentes sólidos do catalisador usados em ditos catalisadores compreendem, como doadores de elétrons (doadores internos), os compostos selecionados do grupo que consiste de compostos de éteres, cetonas, lactonas contendo átomos de N, P e/ou S, e ésteres de ácidos mono e dicarboxílicos.

Os compostos doadores de elétrons particularmente aptos são os ésteres de ácido ftálicos, tais como diisobutil, dioctil, difenil e benzilbutil ftalato.

Outros doadores de elétrons particularmente aptos são os 1,3-diéteres de fórmula:



no qual R<sup>I</sup> e R<sup>II</sup> são iguais ou diferentes e são alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou radicais aril C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; R<sup>III</sup> e R<sup>IV</sup> são iguais ou diferentes e são radicais alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou são os 1,3-diéteres nos quais o átomo de carbono que está na posição 2 pertence a uma estrutura cíclica ou policíclica construída com 5, 6 ou 7 átomos de carbono e contendo duas ou 3 insaturações.

Os éteres deste tipo são descritos nos pedidos de patente europeus publicados 361.493 e 728.769.

Exemplos representativos de ditos diéteres são 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluorano.

A preparação dos componentes de catalisador supra mencionados é conduzida de acordo com vários métodos.

Por exemplo, um adutor MgCl<sub>2</sub>· nROH (em particular na forma de partículas esféricas) no qual n é em geral de 1 a 3, e ROH é etanol, butanol ou isobutanol, reage com um excesso de TiCl<sub>4</sub> contendo um composto doador de elétron. A temperatura de reação é, em geral, de 80 a 120 °C. O sólido é então isolado e posto a reagir uma vez mais com o TiCl<sub>4</sub>, na presença ou ausência de um composto doador de elétron, após o que este é separado e lavado com alíquotas de um hidrocarbono até que todos os íons cloreto tenham desaparecido.

No componente sólido de catalisador o composto de titânio, expresso como Ti, está em geral presente em uma quantidade de 0,5 a 10% em peso. A

quantidade do composto doador de elétron a qual permanece fixa no componente sólido de catalisador é em geral de 5 a 20% em moles com relação ao haleto de magnésio.

Os compostos de titânio os quais podem ser usados na preparação do componente sólido de catalisador são os haletos e os halogêneo alcoolatos de titânio. O tetracloreto de titânio é o composto preferido.

As reações supra descritas resultam na formulação do haleto de magnésio na forma ativa. Outras reações são conhecidas na literatura, das quais resulta a formação de haleto de magnésio na forma ativa a partir de compostos de magnésio além de outros haletos, tais como carboxilatos de magnésio.

Os compostos Al-alquil usados como co-catalisadores compreendem os Al-trialquils, tais como Al-trietil, Al-triisobutil, Al-tri-n-butil, e compostos Al-alquil lineares ou cíclicos contendo dois ou mais átomos de Al ligados um ao outro por meio de átomos de O ou de N, ou grupos  $\text{SO}_4$  ou  $\text{SO}_3$ . O composto Al-alquil é em geral usado em uma tal quantidade que a relação Al/Ti seja de 1 a 1000.

Os compostos doadores de elétrons que podem ser usados como doadores externos incluem ésteres de ácidos aromáticos tais como alquil benzoatos, e em particular compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, na qual R é um radical hidrocarbono. Exemplos de compostos de silício são  $(\text{ter-butil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{ciclohexil})(\text{metil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{fenil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  e  $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ . Os 1,3-diéteres apresentando a fórmula supra descrita podem também ser vantajosamente usados. Se o doador interno é um destes diéteres, o doador externo pode ser omitido.

O catalisador pode ser pré contatado com pequenas quantidades de olefinas (pré polimerização).

Outros catalisadores que podem ser utilizados de acordo com a presente invenção são catalisadores de tipo metaloceno, conforme descritos na patente US 5.324.800 e EP-A- 0.129.368; particularmente vantajosos são os metalocenos de bis-indenil em ponte, por exemplo como descritos na patente US 5.145.819 e EP-A- 0.458.823. Outra classe de catalisadores apropriada são os assim chamados catalisadores de geometria constrita, conforme descritos nas EP-A- 0.416.815 (Dow), EP-A- 0.420.436 (Exxon), EP-A- 0.671.404, EP-A- 0.643.066 e WO 91/04257. Estes compostos metaloceno podem ser usados em particular para produzir os copolímeros (a) e (b).

As composições da presente invenção podem também ser obtidas através da preparação separada de ditos componentes 1) e 2), operando com o mesmo catalisador e substancialmente sob as mesmas condições de polimerização, como previamente explicado (exceto pelo fato de que a totalidade do processo de polimerização seqüencial não será conduzida, mas os ditos componentes serão

preparados em etapas separadas de polimerização) e então misturando mecanicamente, ditos componentes no estado fundido líquido ou atenuado. Os dispositivos misturadores convencionais, como extrusores de rosca, em particular extrusores de rosca dupla, podem ser usados.

5 As composições da presente invenção também podem conter aditivos usualmente empregados na técnica, tais como antioxidantes, estabilizadores de luz, estabilizadores de calor, agentes nucleares, corantes e cargas.

Em particular, a adição de agentes nucleares traz uma considerável melhoria em propriedades físico-mecânicas importantes, tais como módulo de flexão, temperatura de distorção por calor (HDT), resistência à tração em campo e transparência.

Exemplos típicos de agentes nucleares são o p-ter-butil benzoato e o 1,3- e 2,4-dibenzilidenesorbitois.

Os agentes nucleares são preferencialmente adicionados à composição da presente invenção em quantidades na faixa de cerca de 0,05 a 2% em peso, mais preferencialmente de 0,1 a 1% em peso com relação ao peso total.

A adição de cargas inorgânicas, tal como talco, carbonato de cálcio e fibras minerais também trazem alguma melhoria em algumas propriedades mecânicas, tais como módulo de flexão e HDT. O talco também pode ter um efeito nuclear.

As particularidades são dadas nos exemplos seguintes, os quais são trazidos para ilustrar, sem limitar, a presente invenção.

#### Exemplos 1-3

Nos exemplos seguintes, as composições de poliolefinas de acordo com a presente invenção são preparadas através de polimerização em seqüência.

O componente sólido de catalisador usado na polimerização é um componente de catalisador de Ziegler Natta altamente estéreo específico suportado em um cloreto de magnésio, contendo cerca de 2,5% em peso de titânio e diisobutilftalato como doador interno, preparado por analogia com o método descrito no exemplo 1 do pedido de patente europeu publicado número 674.991.

#### Sistema Catalisador e Tratamento de Pré Polimerização

Antes de ser introduzido dentro dos reatores de polimerização, o componente sólido de catalisador supra descrito é posto em contato a -5 °C por 5 minutos com trietil alimínio (TEAL) e diciclopentildimetoxissilano (DCPMS), com uma relação em peso de TEAL/DCPMS igual a cerca de 4 e em uma tal quantidade que a relação molar TEAL/Ti seja igual a 65.

O sistema catalisador é então submetido à pré

polimerização através da sua manutenção em uma suspensão de propileno líquido a 20°C por cerca de 20 minutos antes de introduzi-lo no primeiro reator de polimerização.

#### Polimerização

5 A polimerização é conduzida em contínuo em uma série de dois reatores de fase gasosa equipados com dispositivos para a transferência do produto que vem do reator imediatamente precedente a um imediatamente seguinte.

Em fase gasosa, o hidrogênio e o monômero(s) são analisados em contínuo e alimentados de uma tal forma que a concentração pode ser mantida constante.

10 Dentro do primeiro reator de polimerização de fase gasosa, é produzido um copolímero de propileno / etileno através da alimentação, em contínuo e com um fluxo constante, do sistema de catalisador polimerizado, do hidrogênio (usado como regulador de peso molecular) e monômeros de propileno e de etileno em estado gasoso, assim obtendo um componente 1).

15 O polímero produzido no primeiro reator é descarregado no segundo reator no qual um copolímero de etileno / buteno é produzido através da alimentação dos monômeros e do hidrogênio em relações molares apropriadas, assim obtendo o componente 2).

20 Então, as partículas de polímero são introduzidas em um tambor misturador rotatório, nos quais estas são misturadas com 0,05% em peso do óleo parafínico, 0,05% em peso de estearato de sódio, 0,15% em peso de Irganox® B215 (1 parte em peso de pentaeritil-tetrakis[3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil] misturado com uma parte em peso de tris(2,4-ditec-butilfenil) fosfito) e 0,2% em peso de Millad® 3988 3,4-dimetilbenzilideno sorbitol.

25 Então as partículas de polímero são introduzidas em um extrusor de rosca dupla Berstorff™ ZE 25 (relação comprimento / diâmetro das roscas: 33) e extrudado sob atmosfera de nitrogênio nas seguintes condições:

Velocidade de rotação: 250 rpm;  
Saída do extrusor: 6-20 kg/hora;  
30 Temperatura do fundido: 200-250 °C.

As informações relativas à composição de polímero finais, reportadas nas tabelas 1 e 2, foram obtidas através das medidas conduzidas nos polímeros extrudados.

35 Os dados mostrados nas tabelas foram obtidos usando as seguintes metodologias de teste.

- Relação molar dos gases alimentados: Determinada por cromatografia a gás
- Conteúdo de etileno e 1-buteno dos polímeros: Determinado por espectroscopia IV.
- Índice de fluidez do fundido (MFR): Determinada de acordo com a ASTM D 1238, na



condição L (MFR" L").

- Frações solúvel e insolúvel em xileno: Determinado como segue.

2,5 g do polímero e 250 ml de xileno são introduzidos em um frasco de vidro equipado com refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução clara assim obtida é então mantida em refluxo e agitada por outros 30 minutos. O frasco fechado é então mantido por 30 minutos em um banho de gelo e água e em um banho termostático de água a 25 °C por 30 minutos, da mesma forma. O sólido assim formado é filtrado em um papel de filtragem rápida. 100 ml do líquido filtrado é vertido em um recipiente de alumínio previamente pesado, o qual é aquecido em uma placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é então mantido em um forno a 80 °C sob vácuo até que um peso constante seja obtido. A porcentagem em peso do polímero solúvel em xileno à temperatura ambiente é então calculada. A porcentagem em peso do polímero insolúvel em xileno à temperatura ambiente é considerada como o Índice de Isotacticidade do polímero. Este valor substancialmente corresponde ao Índice de Isotacticidade determinado por extração com n-heptano fervente, o qual por definição constitui o Índice de Isotacticidade do polipropileno.

- Viscosidade Intrínseca (I.V.): Determinada em tetrahidronaftaleno a 135 °C.

- Módulo de Flexão: Determinado de acordo com a ISO 178.

- Temperatura de transição estiramento / ruptura (D/B): Determinada de acordo com o método interno 17324, disponível sob demanda.

De acordo com este método, a resistência bi-axial ao impacto é determinada através do impacto com um martelo de impacto computadorizado e automático. As amostras de teste circular são obtidas através do corte com uma punção circular manual (38 mm de diâmetro). Estas são acondicionadas por pelo menos 12 horas a 23 °C e 50 RH e então colocadas em um banho termostático na temperatura de teste por 1 hora.

A curva de força por tempo é detectada durante o impacto do martelo de impacto (5,3 kg, punção hemisférica com 1,27 cm de diâmetro) sobre uma amostra circular que fica sobre um suporte em anel. A máquina usada é uma CEAST tipo 6758/000 modelo No. 2.

A temperatura de transição D/B significa a temperatura na qual 50% das amostras sofrem quebra por fragilidade quando submetida a dito teste de impacto.

- Preparação das amostras de placa: As placas para as medições de D/B, apresentando as dimensões de 127 x 127 x 1,5 mm são preparadas de acordo com o método interno MS 17283; as placas para a medição da opacidade, com 1 mm de espessura, são preparadas por injeção de acordo com o método interno MA 17335

com tempo de injeção de 1 segundo, temperatura de 230 °C, temperatura do molde 40 °C, sendo que a descrição destes métodos é disponível sob demanda.

- Método MA 17283

5 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 (127 x 127 x 1,5 mm).

O processo principal e os parâmetros estão reportados abaixo:

	Pressão anterior (bar)	20
	Tempo de injeção (s)	3
	Pressão máxima de injeção (MPa)	14
10	Pressão hidráulica de injeção (MPa)	6-3
	Pressão hidráulica de primeiro suporte (MPa)	4 +- 2
	Tempo de primeiro suporte (s)	3
	Pressão hidráulica de segundo suporte (MPa)	3 +- 2
	Tempo de segundo suporte (s)	7
15	Tempo de refrigeração (s)	20
	Temperatura do molde (°C)	60

A temperatura do fundido está entre 220 e 280 °C.

- Método MA 17335

20 A prensa de injeção é uma Battenfeld™ tipo BA 500CD com uma força de fechamento de 50 tons. O molde inserido permite a moldagem de duas placas (55 x 60 x 1 ou 1,5 mm cada uma).

- Opacidade da placa: Determinada de acordo com o método interno MA 17270, disponível mediante solicitação. As placas são condicionadas por 12 a 48 horas em uma umidade relativa de 50 +- 5% e a uma temperatura de 23 +- 1 °C.

25 O aparelho usado é um colorímetro Hunter™ D25P-9. A medição e os princípios de computação são dados pela norma ASTM-D 1003.

O aparelho é calibrado sem uma amostra, sendo a calibragem verificada com um padrão de opacidade. A medida da opacidade é conduzida em cinco placas.

- Força de impacto Izod (entalhado): Determinada de acordo com a ISO 180/1A.

30 - Exemplo de comparação 1c:

O exemplo 1 é repetido exceto pelo fato que a polimerização é conduzida em uma série de três reatores. Dentro do primeiro reator, um copolímero cristalino de propileno e etileno é produzido alimentando os monômeros e o hidrogênio nas relações molares apropriadas (componente (A')). O copolímero assim produzido é descarregado para dentro do segundo reator no qual o copolímero de propileno e etileno é produzido através da alimentação dos monômeros e do hidrogênio nas relações molares apropriadas (componente (A''')).

O copolímero produzido no segundo reator é descarregado

em um fluxo contínuo e, após terem sido eliminados os monômeros não reagidos, é introduzido em fluxo contínuo dentro de um terceiro reator de fase gasosa, junto com um fluxo constante quantitativamente de hidrogênio e de monômeros de etileno e de 1-buteno no estado gasoso. O componente B é assim obtido.

5 As condições de polimerização, as relações molares, a composição e as propriedades dos copolímeros obtidos são mostrados na tabela 2. A composição comparativa mostra um valor de módulo de flexão na mesma faixa que aquele obtido nas composições da presente invenção, valor o qual é obtido somente graças a metade do polímero cristalino da matriz apresentando uma baixa flexibilidade.

10 Em comparação com a composição de comparação, as composições de acordo com a presente invenção apresentam uma rigidez comparável ou mesmo melhor e melhor resistência ao impacto em termos da temperatura de transição estiramento / ruptura apesar dos notáveis altos valores de MFR, os quais melhoram o manuseio, apesar de em geral afetar a rigidez e a resistência ao impacto.

15 TABELA 1

Exemplo e exemplo comparativo		1	2	3	1c
1° reator de fase gasosa – copolímero cristalino de propileno - etileno					
Temperatura	°C	80	80	80	80
Pressão	MPa	-	-	-	1,8
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol	-	-	-	0,002
C <sub>2</sub> / (C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> )	mol	-	-	-	0,019
MFR"L"	g/10'	41	52	24,4	1,2
Conteúdo de Etileno no polímero	%peso	2,1	2,0	2,4	2,6
Fração solúvel em Xileno	%peso	3,6	-	4,1	-
Separação	%peso	66	68	69	39
2° reator de fase gasosa – copolímero cristalino de propileno - etileno					
Separação	%peso	0	0	0	39
MFR"L"	g/10'	-	-	-	11,7
Conteúdo de Etileno no polímero	%peso	-	-	-	2,6
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol	-	-	-	0,419
Fração solúvel em Xileno (total)	%peso	-	-	-	96,5
2° / 3° reator de fase gasosa – borracha de copolímero de etileno - buteno-1					
Temperatura	°C	75	75	70	70
Pressão	MPa	-	-	-	1,6
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	mol	-	-	-	0,466
C <sub>4</sub> / (C <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> )	mol	0,55	0,55	0,51	0,35
Separação	%peso	34	32	31	22

Buteno-1 na borracha	%peso	27	24	25,8	23,6
Fração solúvel em Xileno	%peso	65	60	64	-

Notas da tabela: fração em peso do polímero produzido no reator específico;  $C_2^-$  = etileno;  $C_4^-$  = buteno;  $H_2/C_2^-$  relação molar entre o hidrogênio alimentado e o etileno alimentado;  $C_2^- / (C_2^- + C_3^-)$  = relação molar do etileno alimentado pela etileno mais propileno alimentado.

5

TABELA 2

Exemplo e exemplo comparativo		1	2	3	1c
MFR"L"	g/10'	32,5	28,2	19,4	9,4
Fração solúvel em Xileno	%peso	24,6	-	22,6	13,6
I. V. da fração solúvel em Xileno	dl/g	1,05	-	1,09	1,29
Conteúdo de etileno	%peso	26,0	25,7	25,4	18,4
Conteúdo de buteno-1	%peso	9,1	7,7	8,0	5,2
Módulo de flexão	MPa	671	757	760	1015
Transição de temperatura D/B	°C	-53	-49	-50	-22
Resistência a impacto Izod a 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	-	-	37,9	190 <sup>1)</sup>
Opacidade, placa de 1 mm	%	35	39,5	23,7	13,3

<sup>1)</sup> Expresso em J/m; 190 J/m corresponde a cerca de 15,1 kJ/m<sup>2</sup>.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composições de poliolefinas, caracterizadas pelo fato de que compreendem (em porcentagem de peso):

55-80% de um copolímero de propileno cristalino contendo até 15% de etileno e/ou  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 e apresentando um valor de MFR (230°C, 2,16kg), medido de acordo com a norma ASTM D 1238, de pelo menos 15 g/10 min e um índice de isotaticidade superior a 90%; e

20-45% de um copolímero de etileno com uma ou mais  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 contendo de 10 a 40% das ditas  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10;

em que as ditas composições apresentam valores de MFR (230°C, 2,16 kg), medidos de acordo com a norma ASTM D 1238, iguais ou superiores a 15g/10 min, um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 de 4,5% ou mais, uma relação do teor total de etileno em relação ao teor total de  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 de 2,3 ou mais, e um valor de viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno a temperatura ambiente de 1,7 dl/g ou menos, conforme determinada em tetrahidronaftaleno a 135°C.

2. Composições de poliolefinas de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que compreendem (em porcentagem de peso):

55-75% de um copolímero de propileno cristalino contendo até 15% de etileno e/ou  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 apresentando um índice de isotaticidade superior a 90% e apresentando um valor de MFR (230°C, 2,16kg), medido de acordo com a norma ASTM D 1238, de pelo menos 15 a 80 g/10 min; e

25-45% de um copolímero de etileno com uma ou mais  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 contendo de 20 a 40% das ditas  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10;

em que as ditas composições apresentam valores de MFR (230°C, 2,16 kg), medidos de acordo com a norma ASTM D 1238, iguais ou superiores a 15g/10 min, um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 de 6,0% ou mais, uma relação do teor total de etileno em relação ao teor total de  $\alpha$ -olefina(s) C4-C10 de 2,3 ou mais, uma fração solúvel total em xileno à temperatura ambiente de 18%, em peso, ou maior, e um valor de viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno a temperatura ambiente de 1,7 dl/g ou menos, conforme determinada em tetrahidronaftaleno a 135°C.

3. Composições de poliolefinas de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que apresentam valores de MFR, medidos de acordo com a norma ASTM D 1238, iguais ou superiores a 30 g/10 min.

4. Composições de poliolefinas de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno a temperatura ambiente está na faixa de 0,8 a 1,5 dl/g, conforme determinada em tetrahidronaftaleno

a 135°C.

5. Composições de poliolefinas de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o teor de polímero solúvel em xileno a temperatura ambiente é maior do que 20%.

5 6. Composições de poliolefinas de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que apresentam uma temperatura de transição estiramento/ruptura igual ou menor do que - 35°C, conforme determinada em amostras de testes circulares de 38 mm de diâmetro com base na curva de força por tempo detectada durante o impacto do martelo de impacto (5,3 kg, punção hemisférica com 1,27 cm de diâmetro).

10 7. Processo para a produção das composições de poliolefinas como definidas na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é conduzido em duas etapas sequenciais, em pelo menos em uma etapa de polimerização, os monômeros relevantes são polimerizados para formar o componente 1) e na outra etapa os monômeros relevantes são polimerizados para formar o componente 2), operando em cada etapa, exce-  
15 to na primeira etapa, na presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador de polimerização é um catalisador de Ziegler-Natta estéreo específico compreendendo, como componentes de formação do catalisador, um componente sólido  
20 compreendendo um composto de titânio apresentando pelo menos uma ligação titânio-halogênio e um composto doador de elétrons, ambos suportados em um haleto de magnésio, na forma ativa, e um composto organoalumínio.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que ambos os componentes 1) e 2) são preparados em fase gasosa.

25 10. Artigos moldados por injeção, caracterizados pelo fato de que compreendem as composições de poliolefinas como definidas na reivindicação 1.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINAS RESISTENTES AO IMPACTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, BEM COMO ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO COMPREENDENDO AS MESMAS"**.

- 5           Composições de poliolefinas, compreendendo (em porcentagem de peso): 1) 55-80% de um homopolímero de propileno cristalino ou copolímero contendo até 15% de etileno e/ou  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  apresentando um valor de MFR (230°C, 2,16 kg) de pelo menos 15 g/10 min; e 2) 20-45% de um
- 10   copolímero de etileno com uma ou mais  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  contendo de 10 a 40% das ditas  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$ ; as ditas composições apresentando valores de MFR (230°C, 2,16 kg) iguais ou superiores a 15 g/10 min, um teor total de etileno de 20% ou mais, um teor total de  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  de 4,5% ou mais, uma relação do teor total de etileno em relação ao teor total de  $\alpha$ -olefina(s)  $C_4$ - $C_{10}$  de 2,3 ou mais, e um valor de viscosidade intrínseca da fração solúvel em
- 15   xileno temperatura ambiente de 1,7 dl/g ou menos.