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

(11) PI 1011055-0 B1

(22) Data do Depósito: 29/04/2010

(45) Data de Concessão: 29/09/2020

(54) Título: COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO

(51) Int.Cl.: C08F 297/08; C08L 23/14.

(30) Prioridade Unionista: 21/05/2009 EP 09 160867.9; 29/05/2009 US 61/217,343.

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

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

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055788 de 29/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/133434 de 25/11/2010

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

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS DE PROPILENO. A presente invenção refere-se a uma composição de propileno contendo (percentagem em peso): A) 60%-90%, de um copolímero de propileno cristalino contendo de 3,5% a 10% de unidades derivadas de etileno; B) 10%-40%, de um copolímero de propileno contendo de 18,5% a 23,5%, 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 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 referidas 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 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 % em 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 % em mol (35 % em peso), de unidades de etileno.

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

WO 03/051984 refere-se a uma composição de poliolefina contendo (% 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 C_4-C_{10} alfa olefina; e

2) 10%-45%, preferivelmente 15%-40%, de uma mistura 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 C_4-C_{10} alfa-olefina(s) contendo de 10% a 40%, preferivelmente de 10% a 35%, da(s) referida(s) C_4-C_{10} alfa-olefina(s) (copolímero (b)).

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 em (A1) copolímeros aleatórios de propileno com etileno contendo de 1 a 7%, de etileno; (A2) copolímeros de propileno com uma ou mais C_4-C_8 alfa-olefinas contendo 2-10% da(s) C_4-C_8 alfa-olefina(s); (A3) copolímeros de propileno com etileno e uma ou mais C_4-C_8 alfa-olefina(s) contendo 0,5-5% de etileno e 2-6% de C_4-C_8 a-olefinas; e

B) de 10 to 50% de um copolímero of propileno contendo de 8 a 40% de etileno

e opcionalmente 1-10% de C_4-C_8 a-olefinas.

O requerente descobriu que é possível obter propriedades melhoradas em termos de maciez e transparência usando uma classe particular de composição de propileno.

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;

B) 10%-40%, preferivelmente 10%-30%, mais preferivelmente 12%-25% ainda mais preferivelmente 12%-20% de um copolímero de pro-

pileno com de 18,5% a 23,5%, preferivelmente de 18,5% a 22,0%; ainda mais preferivelmente de 19,0% a 21,0% 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 presente 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 g/10 min, em particular de 3 a 20 g/10 min.; mais preferivelmente de 4 a 20 g/10 min.

- Viscosidade Intrínseca (I.V.) da fração (da composição como um todo) solúvel em xileno a temperatura ambiente: de 1 a 4,5, preferivelmente de 1,1. a 3 dl/g; mais preferivelmente de 1,1. a 2 dl/g, ainda mais preferivelmente de 1,1 a 1,6 dl/g;

As composições da presente invenção apresentam pelo menos um pico de fusão determinado por meio de DSC (Differential Scanning Calorimetry- Calorimetria diferencial de varredura), em uma temperatura na faixa de 130-150°C preferivelmente de 135-145 °C.

Além disso, as composições da presente invenção preferivelmente são dotadas de algumas ou todas estas propriedades:

- módulo de flexão entre 700 MPa e 500 MPa;

- opacidade (haze) medida em placas de 1 mm inferior a 25%; preferivelmente inferior a 23%;

- resistência a impacto Izod medida a 23°C e Índice de fluidez (MFR) satisfazendo a seguinte relação:

MFR*Iz23>MFR*15+85; preferivelmente MFR*Iz23>MFR*20+85, mais preferivelmente MFR*Iz23>MFR*25+85

Em que Iz23 é a resistência a impacto Izod medida a 23°C e MFR é o Índice de Fluidez de acordo com ISO 1133, condição L, isto é 230°C e 2,16.

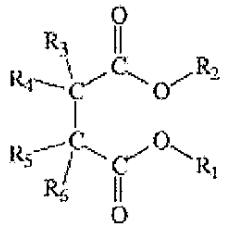
As composições poliméricas de propileno da presente invenção podem ser preparadas por polimerização sequencial em pelo menos dois estágios, com cada estágio subsequente de polimerização sendo realizado

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.

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 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):



(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 grupos 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 pertencentes àqueles de fórmula (I) é aquele em que pelo menos dois radicais de R^3 a R^6 são diferentes de hidrogênio e são selecionados no grupo de C_1-C_{20} alquila linear ou ramificada, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes a grupos.

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.

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 TiC4, 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 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 cau-

sando, 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 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 TiC_4 pode ser realizado uma ou mais vezes. O 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 succinato 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 10,000A 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 alquil-Al selecionado entre compostos de trialquil 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 sesquicloretos de alquilalumínio como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$.

Compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem compostos de silício, éteres, ésteres como 4-etoxibenzoato de etila, 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 metilciclo-hexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano, 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 referido composto doador de elétrons de 0,1 a 500.

O processo de polimerização pode ser realizado em fase gasosa e/ou em fase líquida, em reatores contínuos ou em batelada, como reatores de leito fluidizado ou reatores de lama. Por exemplo, é possível realizar a polimerização do polímero de propileno (A) em fase líquida, usando propileno líquido como diluente, enquanto o estágio de copolimerização para obter a fração de copolímero de propileno (B) é realizada em fase gasosa, sem estágios intermediários exceto para desgaseificação parcial dos monômeros. Alternativamente, todos os estágios de polimerização sequenciais podem ser realizados em fase gasosa. O tempo de reação, temperatura e pressão das etapas de polimerização não são críticos, embora a temperatura para preparação das frações (A) e (B), que pode ser a mesma ou diferente, fique usualmente na faixa de 50°C a 120°C. A pressão de polimerização fica preferivelmente na faixa de 0,5 a 12 MPa se a polimerização é realizada em fase gasosa. O sistema catalítico pode ser pré-contactado (pré-polimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O peso molecular da composição de polímero de propileno é regulado pelo uso de reguladores conhecidos, como hidrogênio.

De acordo com uma modalidade preferida, o polímero propilênico (A) é produzido por um processo de polimerização em fase gasosa realizado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas. O referido processo de polimerização é descrito no pedido de patente europeia EP

782587.

O processo é realizado em uma primeira e em uma segunda zona de polimerização interconectadas às quais propileno e etileno ou propileno e alfa olefinas são alimentadas na presença de um sistema catalisador e das quais o polímero produzido é descarregado. As partículas do polímero em crescimento fluem através da primeira das referidas zonas de polimerização (riser) em condições de rápida fluidização, saem da referida primeira zona de polimerização e entram na segunda das referidas zonas de polimerização (downcomer) através da qual elas fluem em forma densificada sob a ação da gravidade, saem da referida segunda zona de polimerização e são reintroduzidas na referida primeira zona de polimerização, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as duas zonas de polimerização. Geralmente, as condições de rápida fluidização na primeira zona de polimerização é estabelecida alimentando a mistura gasosa de monômeros abaixo do ponto de reintrodução do polímero em crescimento na referida primeira zona de polimerização. A velocidade do gás de transporte para a primeira zona de polimerização é superior à velocidade de transporte nas condições de operação e fica normalmente na faixa de 2 a 15 m/s. Na segunda zona de polimerização, onde o polímero flui em forma densificada sob a ação da gravidade, são atingidos altos valores de densidade do sólido que se aproxima da densidade aparente do polímero; um ganho positivo de pressão pode, assim, ser obtido ao longo da direção do fluxo, de modo que torna possível reintroduzir o polímero na primeira zona de reação sem o auxílio de meios mecânicos. Deste modo, é estabelecida uma circulação em "loop", que é definda pelo balanço de pressões entre as duas zonas de polimerização e pela perda de carga introduzida no sistema. 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. O processo

pode ser realizado em pressão de operação entre 0,5 e 10 MPa, preferivelmente entre 1,5 e 6 MPa. Preferivelmente, os vários componentes catalisadores são alimentados à primeira zona de polimerização, em qualquer ponto da referida primeira zona de polimerização. Entretanto, eles podem também ser alimentados em qualquer ponto da segunda zona de polimerização. Reguladores de peso molecular conhecidos na arte, particularmente hidrogênio, podem ser usados para regular o peso molecular do polímero em crescimento.

No segundo estágio do processo de polimerização particularmente preferido, o copolímero de propileno/etileno (B) é produzido em um reator de leito fluidizado de fase gasosa 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 convencionais de temperatura e pressão.

As composições poliméricas de propileno da presente invenção podem também ser obtidas preparando separadamente os referidos copolímeros (A) e (B), operando com os mesmos catalisadores e substancialmente nas mesmas condições de polimerização previamente ilustradas e subsequentemente misturando mecanicamente os referidos 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 pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Teor de Etileno (C_2^-)

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 completas 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))

Determinado de acordo com IS0 1133 (230°C, 2,16 Kg)

Viscosidade intrínseca

Determinada em tetra-hidronaftaleno a 135°C

Módulo de flexão

Determinado de acordo com IS0 178

Tensão no escoamento e na ruptura

Determinadas de acordo com IS0 527

Alongamento no escoamento e na ruptura

Determinados de acordo com IS0 527

Resistência a impacto IZOD

Determinada de acordo com IS0 18011A

Temperatura de transição dúctil/quebradiço (ductile/brittle-D/B)

De acordo com este método, a resistência bi-axial a impacto é determinada através de impacto com um martelo ("*striking hammer*") automático computadorizado.

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.

A temperatura de transição D/B 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 127x127x1,5 mm são preparadas de acordo com o seguinte método.

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 (Kpa): 2000 (20 bar)

Tempo de injeção (s): 3

Pressão máxima de injeção (MPa): 14

Pressão hidráulica de injeção (MPa): 6-3

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 fica entre 220 e 280°C.

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 segunte método.

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

Velocidade da rosca de injeção: 120 rpm

Pressão de recalque: 1000 Kpa (10 bar)

Temperatura de fusão: 260°C

Tempo de injeção: 5s

Mudança para pressão de recalque: 5000 Kpa (50 bar)

Pressão de recalque do primeiro estágio: 3000Kpa (30 bar)

Pressão do segundo estágio: 2000 Kpa (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

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

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

Exemplos 1-2

O catalisador de Ziegler-Natta 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.

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 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 Europeia EP782587 (reator MZCR). A mistura de polimerização foi descarregada do referido reator, conduzida a um separador de 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.

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

As composições poliméricas de propileno receberam a adição dos seguintes aditivos: estearato de cálcio 500 ppm, GMS90 500 ppm, Irganox B215 1500 ppm, Millad 3988 1800 ppm, e foram extrudadas em uma extrusora de dupla rosca 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

Exemplo		**1**	**2**
Componente A) (reator MZCR)			
TEAL/doador externo	p/p	4	4
TEAL/catalisador	p/p	5	5
Temperatura	°C	72	72
Pressão	bar-g	27	27
"Split holdup" riser	% em peso	45	40
"downcomer"	% em peso	55	60
C_3^- riser	% em mol	79	75
C_2^- riser	% em mol	2,8	3,1
H_2/C_3^- riser	mol/mol	0,021	0,09
$C_2^-/(C_2^-+C_3^-)$	mol/mol	0,035	0,041
MFR	g/10 min	5	21
Teor toal de C_2^-	% em peso	4,6	4,7
XS	% em peso	8,8	8,9
Tm	°C		137,5
Componente B (reator de fase gasosa)			
Temperatura	°C	75	75
Pressão	MPa	1,7	1,7
Split *	%	20	16
$C_2^-/C_2^-+C_3^-$	mol/mol	0,19	0,2
H_2/C_2^-	mol/mol	0,47	0,47

*Montante de componente B em relação a A+B

C_2^-= etileno C_3^- = propileno

O exemplo comparativo 1 é o exemplo 1 da WO 03/046021, o exemplo comparativo 2 é o exemplo 3 da WO 2006/114357.

As propriedades destes materiais junto com as propriedades das composições de acordo com a invenção são reportadas na tabela 2.

Tabela 2

Exemplo		1	2	Ex comp 1	Ex comp 2
MFR do componente A)	g/10'	5,0	21,0	4,3	0,9
C_2^-	% em peso	4,6	4,7	3,8	1,10
XS	%	8,8	8,9	7,3	2,6
% copolímero componente B)	% em peso	20	16	20	16
$\%C_2^-$ componente B)	% em peso	19	21	24	24
MFR da composição	g/10'	4,5	18	7,5	1,3
Teor de C_2^-	% em peso	7,4	7,4	8	4,80
Solúveis em xileno	%	21,4	20	24,1	15,3
XSIV	dl/g	1,29	1,44	1,69	1,26
Módulo de flexão	MPa	614	617	490	1035
Impacto Izod 23°C	kJ/m^2	51,0	33,8	15,8	62,3
Impacto Izod 0°C	kJ/m^2	45,0	9,9	-	24,0
Impacto Izod -20°C	kJ/m^2	3,3	4,9	2,6	2,4
D/B TT	°C	-15,4	-15,0	-25	-5,8
Opacidade (placa de 1mm)	%	10,6	22	12,9*	15,1
Brilho °60		125,4	108,6	51*	-
DSC Tm	°C	145,4	143,8	146,8	-
DSC Tc	°C	109,3	109,1	100,2	-
DSC Tm	J/g	74,1	69,4	67,2	-

*medida em filme de 50 µm

C_2^-= etileno

Comparando o exemplo comparativo 1 com os exemplos da presente invenção pode ser visto que quando o teor de etileno do componente B está fora da faixa reivindicada a resistência a impacto Izod é mais baixa. Ao contrário, quando o teor de etileno no copolímero A está fora da faixa reivindicada o módulo de flexão é mais alto e, portanto, o copolímero resultante é menos macio.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de propileno, caracterizada pelo fato de que compreende (percentagem em peso):

A) 60%-90% de um copolímero de propileno cristalino contendo de 4,0% a 5,5% de unidades derivadas de etileno;

B) 10%-40% de um copolímero de propileno contendo de 19% a 21% de unidades derivadas de etileno.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o MFR L ("*Melt Flow Rate*" – índice de fluidez – de acordo com ISO 1133, condição L, isto é, 230°C e 2,16 kg de carga) varia de 0,5 a 50 g/10 min.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que tem um módulo de flexão compreendido entre 700 MPa e 500 MPa.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que tem opacidade inferior a 25%.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a resistência a impacto Izod medida a 23°C e o MFR satisfazem a seguinte relação:

$$MFR*Iz23 > MFR*15 + 85;$$

em que Iz23 é a resistência a impacto Izod medida a 23°C; e MFR é o índice de fluidez de acordo com ISO 1133, condição L, isto é, 230°C e 2,16 Kg.