



(11) *Número de Publicação:* PT 98541 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
C08F297/08 A

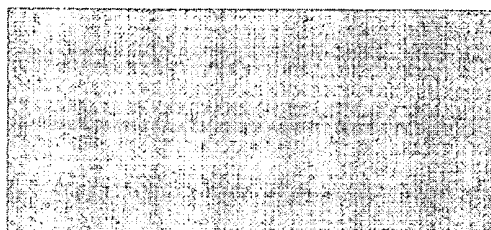
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1991.08.01	(73) <i>Titular(es):</i> HIMONT INCORPORATED 2801 CENTERVILLE ROAD NEW CASTLE COUNTY, DELAWARE US
(30) <i>Prioridade:</i> 1990.08.01 IT 21169	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1992.06.30	(72) <i>Inventor(es):</i> ANTEO PELLICONI GIULIANO CECCHIN FLORIANO GUGLIELMI EMANUELE BURGIN IT IT IT IT
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 02-Jan 2001.02.23	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE PREPARACAO DE COMPOSICOES DE POLIOLEFINA ELASTOPLASTICAS

(57) *Resumo:*

POLIOLEFINA; PROPILENO; COPOLÍMERO DE PROPILENO; ETILENO; ALFA-OLEFINA; POLIMERIZAÇÃO



**DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO**

N.º 98 541

REQUERENTE: HIMONT INCORPORATED, norte-americana, com
sede em 2801 Centerville, New Castle County,
Delaware, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo de preparação de composições de po-
liolefina elastoplásticas"

INVENTORES: Giuliano Cecchin, Floriano Guglielmi, Anteo
Pelliconi e Emanuele Burgin

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Itália em 1 de Agosto de 1990 sob o nº 21169 A/90



PATENTE Nº 98 541

"Processo de preparação de composições de poliolefina elastoplásticas"

para que

HIMONT INCORPORATED, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

RESUMO

O presente invento refere-se ao processo de preparação de uma composição de poliolefina compreendendo:

A) 10-50 partes em peso de um homopolímero de propileno com um índice isotático superior a 80, ou de um copolímero de propileno com etileno, uma outra α -olefina, ou suas combinações, copolímero que contém mais de 85% em peso de propileno;

B) 5-20 partes em peso de uma fracção de copolímero contendo etileno, insolúvel em xileno à temperatura ambiente;

C) 40-80 partes em peso de uma fracção de copolímero de etileno e propileno ou uma outra α -olefina, ou suas combinações, e opcionalmente porções menores de um dieno, contendo a referida fracção menos do que 40% em peso de etileno, sendo solúvel em xileno à temperatura ambiente, e possuindo uma viscosidade intrínseca de 0,15 a 0,4 m³/Kg;

sendo a percentagem em peso da soma das fracções (B) e (C), relativamente à composição total de poliolefina, de 50% a 90% e sendo a razão ponderal (B)/(C) inferior a 0,4, caracterizado por compreender uma primeira etapa de polimerização de propileno, ou de suas misturas, com etileno ou outra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, onde R é um radical alquilo C_2-C_8 , ou suas combinações, para formar o componente polimérico (A), e uma ou mais etapas de polimerização de misturas de etileno e propileno ou da referida α -olefina, ou suas combinações, contendo, opcionalmente, um dieno, para formar os componentes poliméricos (B) e (C), usando catalisadores obtidos a partir de um composto Al-trialquilo e de um componente

72 950

HM 4045

-2-

sólido compreendendo um haleto ou halogeno-alcoolato de Ti e um composto doador de electrões suportado sobre cloreto de magnésio anidro, tendo o referido componente sólido uma área superficial inferior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, uma porosidade de 2×10^{-4} a $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$, uma distribuição de volumes dos poros tal que mais do que 50% das partículas do componente sólido têm um raio superior a $100 \times 10^{-10} \text{ m}$, e tendo um espectro de raios X com um halo cuja intensidade máxima está entre ângulos 2θ de $33,5^\circ$ e 35° e sem reflexões em 2θ de $14,95^\circ$.



MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a composições de poliolefina elastoplásticas altamente flexíveis e ao processo para a sua preparação.

Sabe-se que se podem obter composições de poliolefina tendo propriedades elásticas mantendo no entanto um bom comportamento termoplástico (i.e., que podem ser transformadas em produtos acabados com as mesmas técnicas utilizadas para os polímeros termoplásticos), por meio de copolimerização sequencial de propileno, contendo opcionalmente quantidades menores de co-mônómeros de olefina, e depois misturas de etileno/propileno ou etileno/ α -olefina.

São utilizados para este fim, catalisadores à base de compostos de titânio halogenados suportados em cloreto de magnésio.

Dado o crescente interesse prático para este tipo de composições, devido, entre outras coisas, às propriedades valiosas que são típicas das poliolefinas (tais como inércia química, propriedades mecânicas e não toxicidade), há um esforço crescente na arte para alargar a utilização das referidas composições a muitos campos diferentes.

O pedido de patente Europeia publicado 400 333, descreve composições de poliolefina elastoplásticas obtidas por polimerização sequencial compreendendo:

- A) 10-60 partes em peso de um polímero ou copolímero de propileno cristalino;
- B) 10-40 partes em peso de uma fracção de polímero contendo etileno, insolúvel em xileno à temperatura ambiente;
- C) 30-60 partes em peso de uma fracção de copolímero de etileno/propileno, solúvel em xileno à temperatura ambiente.



As composições referidas são flexíveis e têm propriedades elásticas valiosas, como demonstrado pelos baixos valores de módulo de flexão (inferiores a 700 MPa, e, tipicamente, superiores a 200 MPa) associados a bons valores de endurecimento, mas não têm características ópticas (transparência) particularmente boas.

Verificou-se também que podem ser obtidas boas características de transparência nas composições preparadas por polimerização sequencial quando o teor em polímero cristalino produzido no primeiro passo de polimerização é relativamente elevado, com prejuízo das propriedades de elasticidade e flexibilidade.

Por exemplo, o pedido de patente Europeia publicado 373 660 descreve composições de polipropileno obtidas por polimerização sequencial, contendo (A) de 70 a 98% em peso de um copolímero de propileno cristalino e (B) de 2 a 30% em peso de um copolímero de etileno elastomérico com propileno e/ou uma outra α -olefina cuja porção solúvel em xileno tem uma viscosidade intrínseca que satisfaz uma correlação particular com aquela do copolímero cristalino.

Contudo, estas composições, embora tenham boas qualidades ópticas, têm também um elevado módulo de flexão (tipicamente superior a 600 MPa), dado o elevado teor em copolímero cristalino (A).

Por consequência, há a necessidade de composições de poliolefina elastoplásticas que sejam ainda mais flexíveis (i.e., têm menores valores de módulo de flexão) do que os produtos já disponíveis. É também desejável que as referidas composições tenham boas qualidades ópticas.

De facto, os materiais de polímero flexíveis são amplamente utilizados para uma variedade de aplicações, tais como no campo médico (por exemplo na produção de recipientes para o plasma ou soluções intravenosas, ou tubos de fleboclise), assim como para embalagens, para materiais calandrados ou para o revestimento ou

cobertura por extrusão de arames e cabos eléctricos.

Em muitas destas aplicações são presentemente utilizados polímeros de cloreto de vinilo contendo plastificantes adequados, que são necessários para dar aos referidos polímeros as suas características de flexibilidade desejadas.

Contudo, os referidos produtos de polímero são sujeitos a uma critica crescente quer pela suspeita toxicidade dos plastificantes que eles contêm quer porque quando incinerados eles podem dispersar na atmosfera produtos secundários, extremamente tóxicos, tal como dioxina.

Por consequência, seria muito útil substituir os referidos materiais por produtos que para além das desejadas características de flexibilidade e, opcionalmente, transparência, teriam a inércia química e a não toxicidade típica dos polímeros de olefina.

Este invento proporciona uma composição de poliolefina elastoplástica altamente flexível compreendendo, em partes em peso:

A) 10-50, preferivelmente 10-40 e mais preferivelmente 20-35 de um homopolímero de propileno com um índice isotáctico superior a 80, preferivelmente de 85 a 98, ou de um copolímero de propileno com etileno, uma $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefina onde R é um radical alquilo de 2-8 carbonos ou suas combinações, copolímero que contém aproximadamente 85%, preferivelmente de 90 a 99% em peso de propileno, e tem um índice isotáctico superior a 80;

B) 5-20, preferivelmente 7-15, de uma fracção de copolímero contendo etileno, insolúvel em xileno à temperatura ambiente;

C) 40-80, preferivelmente 50-70, de uma fracção de copolímero de etileno e (i) propileno ou (ii) uma outra $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefina, onde R é um radical alquilo de 2-8 carbonos, ou (iii) uma sua combinação, opcionalmente, com menor quantidade de um dieno,

72 950
HM 4045



-6-

contendo menos do que 40% em peso, preferivelmente 20-38%, mais preferivelmente 25-38% em peso de etileno, sendo a referida fracção também solúvel em xileno à temperatura ambiente e tendo uma viscosidade intrínseca de 1,5 a 4 dl/g, preferivelmente de 1,7 a 3 dl/g;

com uma percentagem em peso da soma das fracções (B) e (C) no que diz respeito à composição de poliolefina total de 50% a 90%, preferivelmente de 65% e 80%, e uma relação em peso de (B)/(C) inferior a 0,4, preferivelmente de 0,1 a 0,3.

A quantidade total de etileno copolimerizado é preferivelmente de 15% a 35% em peso.

As composições apresentam, pelo menos, um pico de fusão, determinado por meio de DSC, presente a uma temperatura superior a 120°C, e, pelo menos, um pico, relativo à transição vítrea, presente a temperaturas de -10°C e -35°C.

Além disso, as referidas composições têm um módulo de flexão inferior a 150 MPa, geralmente de 20 e 100 MPa; ponto de cedência de 3 a 20 MPa de tensão de tracção na rotura, e alongação na rotura de, respectivamente, 10 a 20 MPa, e superior a 400%; um endurecimento, à alongação de 75%, de 20% a 50%; dureza Shore D de 20 e 35; além disso, não quebram quando é conduzido um teste de impacto IZOD, a -50°C. Os valores de turvação são, preferivelmente, inferiores a 40%.

Os copolímeros de propileno com etileno ou uma α -olefina, ou uma sua combinação, são componentes (A) preferidos porque conferem elevada transparência às composições do invento.

As composições podem ser preparadas com um processo de polimerização compreendendo, pelo menos, dois passos, onde no primeiro passo o(s) monómero(s) importante(s) é(são) polimerizado(s) para formar o componente (A) e nos passos seguintes as misturas de etileno-propileno, etileno e uma outra α -olefina, etileno-propileno e uma outra α -olefina e,

opcionalmente, um dieno, são polimerizadas para formar os componentes (B) e (C).

A polimerização pode ocorrer em fase líquida, fase gasosa ou fase líquida-gasosa.

Por exemplo, é possível realizar o passo de polimerização do propileno utilizando propileno líquido como diluente, e o passo de copolimerização seguinte em fase gasosa, sem passos intermediários com excepção para a desgaseificação do propileno.

A polimerização do propileno para formar o componente (A) pode ser realizada na presença de etileno ou de uma α -olefina, tal como por exemplo buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 e octeno-1, ou suas combinações, em tais quantidades de modo que o índice isotáctico do componente resultante (A) não seja inferior a 80%.

Como previamente referido, a copolimerização do propileno e etileno ou de uma outra α -olefina ou suas combinações, para formar os componentes (B) e (C) pode ocorrer na presença de um dieno, conjugado ou não, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno e etilidenonorboreneno-1.

O dieno quando presente, está tipicamente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso relativamente ao peso de (B)+(C).

A temperatura reaccional no passo de polimerização para a preparação do componente (A) e naquele para a preparação dos componentes (B) e (C) pode ser a mesma ou diferente, e é normalmente de 40°C a 90°C, preferivelmente 50-80°C para a preparação do componente (A), e 40-60°C para a preparação dos componentes (B) e (C).

A pressão do primeiro passo, se realizado em monómero líquido, é aquela que compete com a pressão de vapor do propileno líquido à temperatura de operação utilizada, e é possivelmente modificada pela pressão de vapor da pequena quantidade de



diluyente inerte utilizado para introducir a mistura de catalisador, e pela sobrepressão de monómeros opcionais e pelo hidrogénio utilizado como regulador de massa molecular.

A pressão de polimerização, se realizada em fase líquida, pode ser indicativamente de 507 a 3039 kPa (5 a 30 atm). Os tempos de residência relativamente aos dois passos dependem da relação desejada entre a fracção (A) e (B)+(C), e são normalmente de 15 min a 8 horas. Como reguladores de massa molecular podem-se utilizar os agentes de transferência de cadeia tradicionais conhecidos na arte, tais como hidrogénio ou ZnEt_2 .

O catalisador utilizado na polimerização compreende o produto da reacção de um componente sólido contendo um composto de titânio e um composto doador de electrões (doador interno) suportado em cloreto de magnésio, com um composto de Al-trialquilo e um composto doador de electrões (doador externo).

Para se obter as composições do invento em partículas esféricas escoáveis tendo elevada densidade aparente, é importante que o componente catalisador sólido apresente as propriedades seguintes:

- área superficial inferior a $100^2 \text{ m}^2/\text{g}$, preferivelmente de 50 a $80 \text{ m}^2/\text{g}$.
- porosidade: de 0,25 a $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- espectro de raio X: presença de halo nos ângulos 2θ de $33,5^\circ$ e 35° , e ausência de reflexões a $2\theta = 14,95^\circ$.

O componente catalisador é preparado com os processos seguintes.

Um aduto de cloreto de magnésio com alcoóis, contendo geralmente 3 moles de álcool por mole de MgCl_2 , é obtido em partículas esféricas por emulsificação do aduto, no estado fundido, num hidrocarboneto líquido inerte imiscível com o aduto, e depois arrefecimento da emulsão muito rapidamente de forma a causar uma solidificação do aduto na forma de partículas esféricas.

As partículas sofrem então uma desalcoholização parcial por meio de um ciclo de aquecimento a temperaturas de 50° e 130°C, o que leva o teor em álcool de 3 para 1-1,5 moles por mole de $MgCl_2$.

O aduto é então suspenso em $TiCl_4$ frio (tipicamente a 0°C), a uma concentração de 40-50 g/l, e depois levado a 80°-135°C onde é mantido durante 1-2 horas.

É adicionado ao $TiCl_4$ um composto doador de electrões preferivelmente seleccionado a partir de ftalatos de alquilo, cicloalquilo ou arilo, tais como, por exemplo, ftalato de diisobutilo, di-n-butilo e di-n-octilo.

O $TiCl_4$ em excesso é separado quente por meio de filtração ou sedimentação, e o tratamento com $TiCl_4$ é repetido uma ou mais vezes; depois disso, o sólido é lavado com heptano ou hexano e depois seco.

O componente catalisador assim obtido apresenta as características seguintes:

- área superficial inferior a 100^2 m/g, preferivelmente de 50 a 80^2 m/g.
- porosidade: de 0,25 a 0,4 cm^3/g .
- uma distribuição do volume de poro em que mais do que 50% dos referidos poros têm um raio superior a 100 Å.
- espectro de raio X: presença de um halo com intensidade máxima nos ângulos 2θ de 33,5° e 35°, e onde não há qualquer reflexão a $2\theta = 14,95^\circ$.

O catalisador é obtido por mistura de tal componente catalisador com um composto de Al-trialquilo, em particular Al-trietilo e Al-triisobutilo, e um composto doador de electrões preferivelmente seleccionado de entre compostos de silano da fórmula $R'R''Si(OR)_2$ onde R' e R'' são iguais ou diferentes e são radicais alquilo C_{1-18} , cicloalquilo C_{3-18} ou arilo C_{6-18} , e R é um radical alquilo C_{1-4} .

Os silanos representativos são o difenildimetoxi-silano, diciclo-hexildimetoxi-silano, metil-terc-butildimetoxi-silano, diisopropildimetoxi-silano, díciclopentildimetoxi-silano, ciclo-hexilmetildimetoxi-silano.

Podem também ser utilizados compostos de silano tais como o feniltrietoxi-silano.

A razão Al-Ti é geralmente de 10 a 200 e a razão molar de silano/Al de 1/1 a 1/100.

Os catalisadores podem ser pré-contactados com pequenas quantidades de olefina (pré-polimerização), mantendo o catalisador em suspensão num solvente de hidrocarboneto, e polimerizando a temperaturas desde a ambiente até 60°C, produzindo assim uma quantidade de polímero de 0,5 a 3 vezes o peso do catalisador.

A operação pode também ocorrer em monómero líquido, produzindo, neste caso, uma quantidade de polímero 1000 vezes o peso do catalisador.

Utilizando os catalisadores acima mencionados, as composições de poliolefina são obtidas na forma de partículas esferoidais, tendo a referida partícula um diâmetro médio de cerca de 0,5 a 7 mm.

Os produtos que podem ser obtidos a partir das composições de poliolefina do presente invento encontram aplicação particularmente nos campos médico, automóvel, de embalagem e de cobertura de cabos eléctricos, assim como no campo dos materiais calandrados.

Podem-se também utilizar aditivos, enchimentos e pigmentos geralmente utilizados para polímeros de olefina, tais como, por exemplo, agentes de nucleação, óleos de diluição, cargas minerais, pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Os dados descritos nos exemplos e a especificação relativa para as propriedades seguintes foram determinados de acordo com os processos indicados abaixo.

<u>Propriedade</u>	<u>Processo</u>
- Nota de Escoamento em Fusão (MFRL.)	ASTM-D 1238 condição L
- Etileno % em peso	Espectroscopia de I.V.
- Viscosidade intrínseca	Determinada em tetra-hidronaftaleno a 135°C
- Solúvel em xileno % em peso	(ver nota abaixo)
- Módulo de flexão a 23°C e temperatura de transição vítrea (Tg)	Determinados por meio de um dispositivo para medições dinâmico-mecânicas DMTA de Polymer Laboratories sob as condições seguintes: medida da frequência: 1 Hz; Temperatura de varrimento: 2°C/min. A amostra de polímero a ser analisada é feita de uma placa de 40x10x2 mm retirada de uma folha obtida por moldagem sob pressão com uma prensa Carver a 200°C, 10 toneladas (de pressão) durante 10 minutos, e arrefecimento a 15°C/min
- Impacto com corte IZOD	ASTM - D 256
- Turvação	ASTM - D 1003
- Dureza Shore D	ASTM - D 2240
- Endurecimento a 75%	ASTM - D 412
- Tensão de tracção na rotura e na cedência	ASTM - D 638
- Área superficial	B.E.T.
- Porosidade	B.E.T.
- Densidade aparente	DIN - 53194

A não ser que de outro modo especificado, as amostras a serem submetidas às várias análises físico-mecânicas foram moldadas por utilização de uma prensa de injeção Negri & Bossi



90, após estabilização da amostra com estabilizador fenólico impedido IRGANOX^R 1010 (0,1% em peso) e BHT (2,6-di-terc-butil-p-cresol) (0,1% em peso) e transformação da amostra em pelotas com um aparelho de extrusão Bandera de parafuso único (diâmetro do cilindro 30 mm) a 210°C. As condições foram como se segue:

- temperatura do fundido 250°C;
- temperatura do molde 60°C;
- tempo de injeção 20 seg;
- tempo de arrefecimento 25 seg.

As amostras a serem submetidas à análise de turvação foram moldadas por meio de uma prensa de injeção GBF G 235/90 sob as condições seguintes:

- temperatura do fundido 260°C;
- temperatura do molde 40°C;
- tempo de injeção 20 seg;
- tempo de arrefecimento 10 seg.

As dimensões das amostras para o teste de turvação são de 75x75x1 mm.

A percentagem em peso da soma das fracções (B) e (C), indicada como % (B+C), é calculada por determinação do peso da mistura introduzida durante o segundo passo e comparando este com o peso do produto final.

A percentagem em peso (%) das fracções (A), (B) e (C) descritas no texto é determinada da maneira seguinte:

$$\% (A) = 100 - \% (B+C)$$

$$\% (C) = S_F - P_A S_A$$

onde S_F e S_A são a percentagem em peso da porção solúvel em xileno do produto final e da fracção (A), respectivamente; P_A é a razão em peso entre a referida fracção (A) e o produto final.

$$\% (B) = 100 - \% (A) - \% (C)$$

A percentagem em peso de etileno contido na fracção de copolímero (C) que é solúvel em xileno é calculada utilizando a fórmula seguinte:

72 950

HM 4045

-13-



$$\% \text{ em peso de etileno na fracção (C)} = \frac{C_F - C_A \cdot X}{1 - X}$$

onde:

C_F = % de etileno no solúvel em xileno do produto final;

C_A = % de etileno no solúvel em xileno da fracção (A);

$X = S_A \cdot P_A / S_F$

A viscosidade intrínseca da fracção (C) ($V.I._C$) foi calculada utilizando a fórmula seguinte:

$$(V.I._C) = (V.I._{SF} - V.I._A \cdot X) / (1 - X)$$

onde:

- $V.I._{SF}$ é a viscosidade intrínseca da fracção solúvel em xileno da composição final;

- $V.I._A$ é a viscosidade intrínseca do solúvel em xileno da fracção (A).

Nota

DETERMINAÇÃO DA PERCENTAGEM DO SOLÚVEL EM XILENO

Dissolvem-se 2,5 g de polímero em 250 ml de xileno a 135°C sob agitação. Passados 20 minutos a solução é arrefecida até 25°C, com agitação, e depois é deixada repousar durante 30 minutos. O precipitado é filtrado com papel de filtro; a solução é evaporada sob uma corrente de azoto, e o resíduo é seco sob vácuo a 80°C até atingir peso constante. É então calculada a percentagem em peso de polímero solúvel em xileno à temperatura ambiente. A percentagem em peso de polímero insolúvel em xileno à temperatura ambiente é considerada o índice isotáctico do polímero. Este valor corresponde substancialmente ao índice isotáctico determinado por extracção com n-heptano ebuliente o que por definição constitui o índice isotáctico do polipropileno.

72 950

HM 4045

-14-

EXEMPLOS

CONDIÇÕES GERAIS DE OPERAÇÃO

Os testes são realizados numa autoclave de aço inoxidável de 22 litros equipada com um agitador magnético helicoidal, operando a cerca de 90 rpm.

A fase gasosa é continuamente analisada com um cromatógrafo de fase gasosa de processo, de forma a determinar o teor em etileno, propileno e hidrogénio. Durante a polimerização, o etileno, propileno e hidrogénio são introduzidos de tal forma que seja mantida constante a sua concentração na fase gasosa.

A operação é descontínua em dois passos: o primeiro passo é a polimerização do propileno com etileno em monómero líquido e o segundo a copolimerização do etileno e propileno em fase gasosa.

A) 1º passo:

Na autoclave a 20°C são introduzidos, nesta ordem: 16 litros de propileno líquido, quantidades apropriadas de etileno e hidrogénio, como mostrado na Tabela 1A, e o complexo catalisador consistindo num componente sólido (cerca de 0,15 g) preparado como descrito abaixo e uma mistura de 75 ml de Al-trietilo (TEAL) a uma concentração de 10% em hexano e uma quantidade apropriada de doador ciclo-hexilmetildimetoxi-silano (CMMS), de modo que a razão molar Al/CMMS seja = 7,5. O sistema catalisador é introduzido na autoclave com pressão de propileno. A temperatura é aumentada para 70°C em cerca de 10 minutos e mantida constante durante todo o processo de polimerização.

Após um período de tempo pré-determinado, é(são) eliminado(s) essencialmente todo(s) o(s) monómero(s) que não reagiu(reagiram) por meio de desgaseificação a 60°C à pressão atmosférica.

B) 2º passo:

Após ser removida uma amostra, de forma a realizar as várias análises, o polímero do primeiro passo é levado a uma temperatura que foi pré-determinada. São então introduzidos, nesta ordem,

propileno e etileno na razão e na quantidade desejada para alcançar a composição da fase gasosa e a pressão pré-estabelecida.

Durante a polimerização, a pressão e a composição da fase gasosa são mantidas constantes por introdução de uma mistura de etileno-propileno com a mesma composição do copolímero desejado, por meio de instrumentos que regulam e/ou medem o caudal de fluxo. A duração da introdução depende da reactividade do sistema catalisador e da quantidade de copolímero a ser produzido.

No final da polimerização, o polímero em partículas é descarregado, estabilizado como descrito acima e seco numa estufa sob corrente de azoto a 60°C. O componente catalisador utilizado é feito a partir de um aduto de $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ preparado como se segue:

Introduzem-se 28,4 g de MgCl_2 anidro, 49,5 g de etanol anidro puro, 100 ml de vaselina líquida ROL OB/30 e 100 ml de óleo de silicone (viscosidade de 350 cs) num balão imerso num banho termorregulado, a 120°C sob agitação, numa atmosfera inerte, até o MgCl_2 estar completamente dissolvido. A mistura é então transferida quente, sempre sob uma atmosfera inerte, num recipiente de 150 ml equipado com uma camisa de aquecimento, e contendo 150 ml de vaselina líquida e 150 ml de óleo de silicone. A mistura é mantida a 120°C e sob agitação, sendo posteriormente realizada com um agitador Ultra Turrax T-45 N Hanke & Kunkel K.G. Ika Werke. A referida agitação continua durante 3 minutos a 3000 rpm. A mistura é descarregada num vaso de 2 litros contendo 1000 ml de n-heptano anidro agitado e arrefecido de modo que a temperatura final não exceda 0°C. As microsferas de $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ assim obtidas são filtradas e secas sob vácuo à temperatura ambiente. O aduto seco obtido desta maneira é então desalcoolizado por aquecimento a temperaturas que aumentam gradualmente de 50°C a 100°C sob corrente de azoto até o teor em álcool ser de 1,5 moles por mole de MgCl_2 .

O aduto parcialmente desalcoolizado tem uma área superficial = 9,1 m²/g e uma densidade aparente = 0,564 g/cm³.

Adicionam-se 25 g do referido aduto, sob agitação a 0°C, a 625 ml de $TiCl_4$. A mistura é então aquecida a 100°C durante 1 hora. Quando a temperatura atinge 40°C, é adicionado ftalato de diisobutilo numa quantidade tal que a razão molar Mg/ftalato de diisobutilo = 8. A mistura resultante é aquecida a 100°C durante mais 2 horas, depois deixada repousar e o líquido é removido quente por sifão. São adicionados 550 ml de $TiCl_4$ e a mistura é aquecida a 120°C durante 1 hora.

Ela é deixada repousar e o líquido é removido quente por sifão. O sólido é lavado 6 vezes utilizando 200 ml de hexano anidro a 60°C, e três vezes mais utilizando 200 ml de hexano anidro à temperatura ambiente.

Após secagem sob vácuo, o sólido apresenta as características seguintes:

- porosidade = $0,261 \text{ cm}^3/\text{g}$;
- área superficial = $66,52 \text{ m}^2/\text{g}$;
- densidade aparente = $0,55 \text{ g/cm}^3$.

Todas as análises realizadas e as condições de operação relativas são mostradas nas Tabelas 1A e 1B.

(Segue Tabela 1A)

TABELA 1A

Exemplos	1	2	3	4	5
1ª fase					
Temperatura °C	70	70	70	70	70
Pressão atm	31	31	31	31	31
Tempo min	30	20	30	30	30
H ₂ na fase gasosa % mol	0,58	0,10	0,30	0,49	0,22
Etileno na fase % mol	1,45	2,60	2,50	1,96	1,70
gasosa					
Etileno no pol. % peso	3,0	4,3	4,1	3,8	3,9
Visc. Intr. dl/g	2,18	3,09	2,31	2,54	2,72
Sol. Xil./(S _A) % peso	9,4	9,0	10,7	11,0	12,5
Etileno no	11	16	17	22	20
Sol. Xil. (C _A)					
Visc. Intr. Sol. dl/g	1,15	1,39	1,19	1,28	1,32
Xil. (V.I.A.)					
2ª fase					
Temperatura °C	50	50	50	50	50
Pressão (relativa) atm	11,3	11,5	11,3	11,3	11,3
Tempo min	335	500	250	250	260
H ₂ na fase gasosa % mol	2,23	3,0	2,05	2,2	2,1
Etileno na fase % mol	15,9	16,9	22,54	18,65	18,9
gasosa					



TABELA 1B

Exemplos	1	2	3	4	5
PRODUTO FINAL					
Rendimento Kg Pol/g Cat	11	16,3	9,9	8,0	9,1
Comonomero % peso	24,6	22,7	29,0	22,6	25,5
Bipolímero (B+C) % peso	70	67	71,8	57	66
Visc. Intr. dl/g	2,05	2,3	2,34	2,42	2,4
Sol. em Xil. (S _F) % peso	63,4	60,5	63,5	51,3	60,5
Etileno sol. Xil.(C _F) % peso	30,2	27,0	34,8	31,2	31,4
Vis.In.sol.Xil V.I. SF dl/g	1,83	2,02	2,12	1,83	1,98
Fracção B % peso	9,45	9,37	11,34	10,4	9,75
Fracção C % peso	60,55	57,63	60,46	46,6	56,15
Frac. de Etileno (B) % peso	51,9	57,1	53,7	52,9	59,8
Frac. de Etileno (C) % peso	31,1	27,6	35,7	32,1	32,3
Frac.Vis.In.(C)(I.V. ^C) dl/g	1,86	2,05	2,18	1,89	2,03
Ponto de fusão °C	150	147	145	144	144
Módulo de flexão MPa	30	77	82	106	120
Impacto IZOD a -50°C J/m	DB	DB	DB	DB	DB
Dureza Shore D	24	25	20	29	24
Endurecimento a 75% %	41	28	36	45	38
Tensão de tracção MPa	13,8	15,8	15,4	17,3	16,4
Tensão trac. na cedência MPa	5,0	5,8	4,6	15,5	6,1
Elongação na rotura %	517	925	940	410	892
Turvação %	31	34	35	36	36
Trans. Vítreo 1) °C	-25	-23	-28	-31	n.d.
	(P)	(P)	(P)	(P)	
	-75	-119	-81	-2	
	-128		-121	-125	

1) (P) = pico principal

DB= não quebra

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de preparação de uma composição de poliolefina compreendendo:

A) 10-50 partes em peso de um homopolímero de propileno com um índice isotático superior a 80, ou de um copolímero de propileno com etileno, uma α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, onde R é um radical alquilo com 2-8 carbonos, ou suas combinações, copolímero que contém mais de 85% em peso de propileno;

B) 5-20 partes em peso de uma fracção de copolímero contendo etileno, insolúvel em xileno à temperatura ambiente;

C) 40-80 partes em peso de uma fracção de copolímero de etileno e propileno ou uma outra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, onde R é um radical alquilo com 2-8 carbonos, ou suas combinações, e opcionalmente porções menores de um dieno, contendo a referida fracção menos do que 40% em peso de etileno, sendo solúvel em xileno à temperatura ambiente, e possuindo uma viscosidade intrínseca de 0,15 a 0,4 m^3/kg ;

sendo a percentagem em peso da soma das fracções (B) e (C), relativamente à composição total de poliolefina, de 50% a 90% e sendo a razão ponderal (B)/(C) inferior a 0,4, caracterizado por compreender uma primeira etapa de polimerização de propileno, ou de suas misturas, com etileno ou outra α -olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, onde R é um radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_8$, ou suas combinações, para formar o componente polimérico (A), e uma ou mais etapas de polimerização de misturas de etileno e propileno ou da referida α -olefina, ou suas combinações, contendo, opcionalmente, um dieno, para formar os componentes poliméricos (B) e (C), usando catalisadores obtidos a partir de um composto Al-trialquilo e de um componente sólido compreendendo um haleto ou halogeno-alcoolato de Ti e um composto doador de electrões suportado sobre cloreto de magnésio anidro, tendo o referido componente sólido uma área superficial inferior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, uma porosidade de 2×10^{-4} a $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$, uma distribuição de volumes dos poros tal que mais do que 50% das partículas do componente sólido têm um raio superior a $100 \times 10^{-10} \text{ m}$, e tendo um espectro de raios X com um halo cuja intensidade máxima está entre ângulos 2θ de $33,5^\circ$ e 35° e sem reflexões em 2θ de $14,95^\circ$.

72 950
HM 4045

-20-

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a primeira etapa da polimerização ser realizada em monómero líquido e a etapa ou etapas subsequentes serem realizadas em fase gasosa.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por todas as etapas serem realizadas em fase gasosa.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a composição de poliolefina preparada estar na forma de partículas esferoidais tendo um diâmetro médio de $0,5 \times 10^{-3}$ a 7×10^{-3} m.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o teor total em etileno copolimerizado ser de 15% a 35% em peso.

6 - Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações precedentes, caracterizado por o módulo flexural ser inferior a 150 MPa, a tensão ajustada a 75% ser de 20% a 40% e a turvação ser inferior a 40%.

Lisboa, -1. AGO. 1991

Por HIMONT INCORPORATED
- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO

