



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

(21) **PI0618698-0 A2**

(22) Data de Depósito: 13/11/2006
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 23/10
C08L 23/16

(54) **Título:** RESINA DE POLIPROPILENO, USO DA MESMA E ARTIGO COMPREENDENDO A MESMA

(30) **Prioridade Unionista:** 16/11/2005 EP 05025068.7

(73) **Titular(es):** Borealis Technology Oy

(72) **Inventor(es):** Christelle Grein, Doris Machl, Klaus Bernreither

(74) **Procurador(es):** PATRICIA FRANCO

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006010871 de 13/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/057142de 24/05/2007

(57) **Resumo:** RESINA DE POLIPROPILENO, USO DA MESMA E ARTIGO COMPREENDENDO A MESMA A presente invenção se refere a uma resina de polipropileno com baixa retração, excelente resistência a impacto e altas rigidez e resistência a arranhão, que compreende: A) menos de 70% em peso de um polímero de propileno A, tendo um índice de fluidez (MFR₂) entre 0,01 e 100 g/10 min; B) mais de 20% em peso de um copolímero etileno - propileno B, contendo pelo menos 40% em peso de propileno e tendo uma viscosidade intrínseca entre 1 e 3,5 dL/g; e C) menos de 20% em peso de um polímero de etileno C, com uma densidade entre 905 e 930 kg/m³ e um índice de fluidez (MFR₂) entre 0,01 e 10 g/10 min, para a produção de um artigo moldado ou extrudado, e a um artigo compreendendo a dita resina.

**PI0618698-0****RESINA DE POLIPROPILENO, USO DA MESMA****E ARTIGO COMPREENDENDO A MESMA"**

A presente invenção se refere a uma resina de polipropileno tendo uma baixa retração, com excelente resistência a impacto e altas rigidez e resistência a risco, ao uso dessa resina, e a um artigo que compreende essa resina.

10 O pedido de patente GB-A 1.156.813 descreve uma mistura polimérica de propileno contendo de 65 a 96% em peso de um polímero de propileno com menos de 10% em peso de comonômero, de 2 a 20% em peso de EPR ou EPDM, com 20 a 80% em peso de etileno, tendo uma viscosidade intrínseca entre 1 e 3,5 dL/g, e 5% em peso de polímero de etileno com menos 5% em peso de comonômero, tendo uma densidade superior a 910 kg/m³ e um índice de fluidez entre 0,1 e 20 g/10 min.

20 O pedido de patente internacional WO 02/44272 descreve composições de poliolefinas contendo 85 a 98% em peso de um copolímero propileno / α -olefina, com até 15 mol por cento de α -olefinas, como matriz, e um copolímero de borracha de propileno / α -olefina compreendendo 20 a 80 mol por cento de α -olefina e 2 a 15% em peso de um polímero de etileno,

25

tendo uma densidade inferior a 925 kg/m^3 e sendo um homopolímero ou um copolímero de etileno com uma α -olefina tendo 4 a 10 átomos de carbono.

5 O pedido de patente U.S.-A 4113806 descreve misturas de impacto de polipropileno tendo propriedades ópticas aperfeiçoadas contendo 70 a 90% em peso de um polímero de propileno com um índice de fluidez entre 0,5 e 30 g/10 min, 2 a 24% em peso de EPR ou EPDM com mais de 50% em peso de etileno, e 1 a 18% em peso de LPDE, com uma densidade inferior a 929 kg/m^3 e um índice de fluidez de 0,5 a 30 g/10 min.

15 O pedido de patente européia EP 0 714 923 A1 descreve um copolímero em bloco de propileno contendo 30 a 94,9% em peso de um polímero de propileno, sendo um homopolímero ou um copolímero com um teor de comonômero de até 20% em peso, 5 a 50% em peso de copolímero propileno / α -olefina, tendo um teor de α -olefina de 20 a 80% em peso, e 0,1 a 20% em peso de um polímero de etileno com uma densidade superior a 920 kg/m^3 .

25 Uma desvantagem das resinas de polipropileno é que na maior parte dos processos de moldagem, são submetidas a uma retração pós-moldagem significativa. Isso significa que nas

aplicações nas quais as tolerâncias dimensionais são importantes, o molde deve ser adequado à composição específica e à operação de moldagem específica, para produzir uma parte acabada de dimensão precisa que é
5 necessária. Esse problema de retração é particularmente incômodo quando o fabricante tem moldes adequados para certas composição e operação de moldagem e deseja, subsequente, substituir por uma diferente composição ou alterar o processo, por exemplo, aumentado a taxa de
10 resfriamento. Esse problema é intensificado porque as resinas de polipropileno apresentam uma diferença de retração pós-moldagem na direção longitudinal e na direção transversal.

15 As resinas de polipropileno são bem adequadas para a produção de estruturas flexíveis, tais como partes de carroceria para aplicações automotivas, que incluem as partes externas como pára-choques, dutos de ar e outros acabamentos, e partes internas como painéis de
20 instrumentos, coberturas de sacos de ar e assemelhados.

De acordo com o pedido de patente internacional WO 96/19533, um elastômero de olefina termoplástico com retração reduzida, para partes de carroceria automotiva,
25 consiste de pelo menos 50% em peso de polipropileno, pelo

menos 20% em peso de EPR e pelo menos 4% em peso de um copolímero de etileno e pelo menos uma α -olefina com 4 a 20 átomos de carbono, tendo um índice de fluidez entre 0,5 e 50g/10 min e uma densidade entre 860 e 920 kg/m³.

5

O pedido de patente EP 0 784 074 A1 descreve uma composição de resina de polipropileno para material interno de automóveis, contendo um polímero de polipropileno com um índice de fluidez de 1 a 100 g/10 min e 0,5 a 50% em peso de EPR com uma viscosidade intrínseca superior a 2 dL/g.

O pedido de patente U.S.-A-5147933 descreve uma composição de resina de polipropileno para partes de acabamento internas e externas, consistindo de 50 a 90% em peso de polímero de polipropileno com 2 a 8% em peso de comonômero de etileno, tendo um índice de fluidez de 10 a 40 g/10 min, 5 a 25% em peso de EPR contendo 10 a 60% em peso de comonômero de propileno, e 5 a 30% em peso de HDPE, com uma densidade superior a 942 kg/m³ e um índice de fluidez de 1 a 20 g/10 min. Outra resina de polipropileno adequada para uso em partes automotivas é descrita no pedido de patente EP 0 699 711 A1, e consiste de 25 a 40% em peso de polímero de propileno, 25 a 45% em peso de EPR, 5 a 15% em peso de copolímero etileno - α -olefina e 5 a 30% em peso de talco.

Particularmente, as partes de carrocerias automotivas têm que ter uma alta resistência a impacto, também em temperaturas abaixo de zero, uma alta rigidez e uma boa resistência a arranhão. No entanto, as resinas conhecidas
5 não apresentam uma boa combinação global satisfatória dessas propriedades associada com uma baixa retração.

Portanto, é o objeto da presente invenção proporcionar uma resina de polipropileno para a produção de artigos
10 tendo uma baixa retração, em particular uma retração quase que independente da parte, combinada com uma excelente resistência a impacto, também em temperaturas abaixo de zero, alta rigidez e boa resistência a arranhão.

15 Esse objeto é atingido com uma resina de polipropileno, compreendendo um copolímero de propileno contendo um copolímero etileno - propileno com uma baixa viscosidades intrínseca misturado com um polietileno tendo uma densidade entre 905 e 930 kg/m³.

20

Por conseguinte, a resina de polipropileno da presente invenção compreende:

A) menos de 70% em peso de um polímero de propileno A, tendo um índice de fluidez (MFR_2) entre 0,01 e 100 g/10 min;

5 B) mais de 20% em peso de um copolímero etileno - propileno (polímero B), contendo pelo menos 40% em peso de propileno e tendo uma viscosidade intrínseca entre 1 e 3,5 dL/g; e

10 C) menos de 20% em peso de um polímero de etileno C, com uma densidade entre 905 e 930 kg/m³ e um índice de fluidez (MFR_2) entre 0,01 e 10 g/10 min.

Surpreendentemente, verificou-se que um artigo
15 produzido dessa resina de polipropileno possui uma baixa retração na direção longitudinal, bem como na direção transversal, e tem, além disso, uma excelente resistência a impacto, também em temperaturas abaixo de zero, uma rigidez equilibrada e uma alta resistência a arranhão.

20

O índice de fluidez (MFR_2) e a viscosidade intrínseca (IV) são medidos como indicado abaixo em "Descrição dos métodos de medida".

De preferência, a resina de polipropileno contém pelo menos 40% em peso, particularmente, pelo menos 50% em peso e, especialmente, pelo menos 55% em peso de polímero de propileno A. No caso do teor de polímero de propileno A ser superior a 70% em peso, a retração e a resistência a impacto não são satisfatórias. No caso do teor do polímero de propileno A estar abaixo de 40% em peso, a retração é muito baixa.

10 O polímero de propileno A da resina de polipropileno é um polímero isotático, produzido preferivelmente com um catalisador Ziegler-Natta. Os catalisadores de metalloceno também são adequados.

15 É preferível um homopolímero ou copolímero de propileno e etileno com não mais do que 0,5% em peso de etileno.

O índice de fluidez (MFR₂) do polímero de propileno A é preferivelmente de 5 a 50 g/10 min, particularmente, 10 a 30 g/10 min.

De preferência, a resina de polipropileno contém de mais de 20 a 35% em peso de copolímero etileno - propileno (polímero B).

De preferência, a resina de polipropileno contém entre 3 e 15% em peso de polímero C.

Quando o teor de copolímero etileno - propileno for igual ou inferior a 20% em peso, a resistência à impacto da resina de polipropileno é muito baixa.

O copolímero etileno - propileno B contém pelo menos 40% em peso de propileno. Quando o teor de propileno do copolímero etileno - propileno B for inferior a 40% em peso, a retração da resina de polipropileno é insatisfatória.

De preferência, o copolímero etileno - propileno B contém entre 40 e 50% em peso.

A viscosidade intrínseca do copolímero etileno - propileno B é de 1 a 3,5 dL/g, de preferência, de 1,1 a 3,3 dL/g. Abaixo de uma viscosidade intrínseca de 1,0 dL/g, a resistência a impacto da resina de polipropileno é muito baixa, particularmente, em temperaturas abaixo de zero. Quando a viscosidade intrínseca é superior a 3,5 dL/g, a retração é muito alta.

O polímero de etileno C é um polietileno de baixa densidade (LDPE) ou um polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e, de preferência, um homopolímero ou copolímero de etileno com pelo menos uma α -olefina com 4 a 10 átomos de carbono, o teor de α -olefina sendo inferior a 20, de preferência, inferior a 15% em peso do copolímero. A α -olefina é preferivelmente buteno e/ou hexeno.

O polímero de etileno C tem uma densidade entre 905 e 930 kg/m³, de preferência, a densidade é superior a 910 kg/m³ e, particularmente, não superior a 925 kg/m³.

O índice de fluidez (MFR₂) do polímero de etileno C é, de preferência, entre 0,05 e 5 g/10 min, particularmente, entre 0,1 e 3 g/10 min, e, especialmente, entre 0,2 e 1,5 g/10 min.

Uma parte feita da resina de polipropileno da presente invenção tem uma baixa retração e, particularmente, uma baixa razão entre a retração na direção transversal e na direção longitudinal. De preferência, a retração em quaisquer das direções é inferior a 1% e particularmente inferior a 0,5%. Além do mais, a razão entre a retração na direção transversal e na direção longitudinal é inferior a 3, particularmente, inferior a 2.

A retração é medida como indicado abaixo em "Descrição dos métodos de medida".

Além disso, as partes feitas da resina de polipropileno da invenção têm uma alta resistência a arranhão ΔL , particularmente inferior a 3,5, ΔL sendo a diferença em brilho entre uma superfície não tratada da resina e uma superfície da resina na qual uma passagem cruzada é cortada com uma distância entre cada linha de grade de 2 mm com uma ponta esférica de aço tendo um diâmetro de 1 mm, uma força de corte de 10 N e uma velocidade de corte de 1.000 mm/min.

Além disso, a resina de polipropileno da presente invenção tem um alto módulo de flexão superior a 750 MPa, determinado pela Norma ISO 178.

A resistência a impacto da resina da presente invenção é pelo menos de 6 kJ/m², em particular, pelo menos 15 kJ/m² a +23°C e pelo menos 3 kJ/m², de preferência, pelo menos 3,7 kJ/m² a uma temperatura abaixo de zero de -20°C.

A resina de polipropileno da invenção pode compreender ainda aditivos convencionais, tais como antioxidantes, estabilizadores, removedores de ácido, agentes

clarificantes, agentes colorantes, agentes anti-UV, agentes de nucleação, agentes antiestáticos, agentes desmoldantes, cargas como nanocargas, etc. Tipicamente, esses aditivos podem estar presentes a menos de 2% em peso cada, particularmente, menos de 0,07% em peso em relação ao peso total da resina.

A resina de polipropileno da invenção é particularmente útil na produção de artigos moldados e/ou extrudados, por emprego de técnicas convencionais de moldagem por injeção, moldagem por sopro e/ou extrusão.

De preferência, esses artigos são partes de carroceria para aplicações automotivas, em partes externas ou internas. As partes externas podem ser coberturas de pára-choques, faixas externas, dutos de ar e outros acabamentos, as partes internas sendo painéis de instrumentos, coberturas de sacos de ar e assemelhados.

20 **Produção de polímero de propileno A**

O polímero de propileno A pode ser produzido por processo de polimerização de estágio único ou multiestágio de propileno ou propileno e α -olefina e/ou etileno, tal como polimerização em massa, polimerização em fase gasosa,

polimerização em lama, polimerização em solução ou suas combinações, usando catalisadores convencionais. Um homo- ou copolímero pode ser produzido em reatores em circuito fechado ou em uma combinação de reatores de circuito
5 fechado e de fase gasosa. Esses processos são bem conhecidos por aqueles versados na técnica.

Um catalisador adequado para a polimerização do polímero de propileno A é qualquer catalisador
10 estereoespecífico para polimerização de propileno, que seja capaz de polimerizar e copolimerizar propileno e comonômeros a uma temperatura de 40 a 110°C e a uma pressão de 10 a 100 bar. Os catalisadores Ziegler-Natta, bem como os catalisadores de metalloceno são catalisadores adequados.

15

Uma pessoa versada na técnica está ciente das várias possibilidades para a produção de homo- e copolímeros e vão simplesmente encontrar um procedimento adequado para a produção de polímeros adequados, que são usados na presente
20 invenção.

Produção de copolímero etileno - propileno (polímero B)

Um copolímero elastomérico de etileno - propileno pode
25 ser produzido por processos de polimerização conhecidos,

tais como polimerização em solução, suspensão e fase gasosa, usando catalisadores convencionais. Os catalisadores Ziegler-Natta, bem como os catalisadores de metalloceno são catalisadores adequados.

5

Um processo amplamente usado é a polimerização em solução. Etileno, propileno e sistemas catalíticos são polimerizados em um excesso de solvente de hidrocarboneto. Estabilizadores e óleos, se usados, são adicionados
10 diretamente após a polimerização. O solvente e os monômeros não reagidos são depois vaporizados com água quente ou vapor, ou com desvolatilização mecânica. O polímero, que está na forma de fragmentos, é seco com desaguamento em telas, prensas mecânicas ou estufas de secagem. Os
15 fragmentos são formados em fardos enrolados ou extrudados em pelotas.

O processo de polimerização em suspensão é uma modificação da polimerização em massa. Os monômeros e os
20 sistemas catalíticos são injetados no reator cheio de propileno. A polimerização ocorre imediatamente, formando fragmentos de polímero, que não são solúveis no propileno. A vaporização do propileno e do comonômero completa o processo de polimerização.

A tecnologia de polimerização em fase gasosa consiste de um ou mais leitos fluidizados verticais. Os monômeros e nitrogênio em forma gasosa juntamente com o catalisador são alimentados ao reator e o produto sólido é removido periodicamente. O calor de reação é removido por uso do gás circulante, que também serve para fluidizar o leito de polímero. Solventes não são usados, eliminando desse modo a necessidade para extração com solvente, lavagem e secagem.

10 A produção de copolímeros elastoméricos de etileno e propileno é também descrita em detalhes em, por exemplo, patente U.S. 3.300.459, patente U.S. 5.919.877, pedido de patente EP 0 060 090 A1 e em uma publicação empresarial pela EniChem "DUTRAL, Ethylene - Propylene Elastomers",
15 páginas 1 - 4 (1991).

Alternativamente, os copolímeros etileno - propileno elastoméricos, que são comercialmente disponíveis e que satisfazem os requisitos indicados, podem ser usados.

20

Alternativamente, os polímeros A e B podem ser produzidos em uma série de reatores, isto é, partindo-se com a produção de polímero A em um reator em circuito fechado e transferindo-se o produto para um reator de fase
25 gasosa, no qual o copolímero B é polimerizado.

Produção de polímero de etileno C

Prefere-se usar polímeros de etileno que são comercialmente disponíveis. Alternativamente, polímeros de etileno adequados podem ser produzidos de acordo com a descrição apresentada a seguir.

Polietileno de baixa densidade pode ser produzido por polimerização iniciada por radical livre usando iniciadores de radicais livres, tais como peróxido ou oxigênio, em processos em alta pressão. A polimerização é conduzida em reatores de autoclaves tubulares ou agitados, a uma temperatura de cerca de 130 a 330°C, e a uma pressão em torno de 700 a 3.000 bar.

15

Polietileno de baixa densidade linear é produzido pela copolimerização de etileno e α -olefinas. Pode ser produzido em processos de baixa pressão, tais como um processo em fase gasosa, um processo de polimerização em fase de solução, um processo em lama, ou suas combinações como em fase gasosa em estágios, em lama / fase gasosa em estágios ou em fase de solução em estágios. Um catalisador adequado para a polimerização de LLDPE é qualquer catalisador estereoespecífico, que seja capaz de polimerizar e copolimerizar etileno e comonômeros. Catalisadores Ziegler-

25

Natta, bem como os de metallocenos, são catalisadores adequados. No processo em fase gasosa, as temperaturas do reator ficam usualmente abaixo de 100°C, com pressões de cerca de 20 bar. No processo em solução, as temperaturas do reator são usualmente de 170 - 250°C, com pressões de 40 - 140 bar. No processo de polimerização em fase de solução, as temperaturas do reator são usualmente de 70 - 110°C, com pressões de 30 - 50 bar.

10 Descrição dos métodos de medida

a) Índice de fluidez (MFR₂)

O índice de fluidez (MFR₂) foi medido sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (para PP ou copolímeros de PP) e 190°C (para PE), de acordo com a norma ISO 1133.

b) Teor de C₃

O teor de propileno foi calculado por medida do teor de etileno por IR (infravermelho) de todo o polímero ou do polímero B ($C_3 = 1 - C_2$).

c) Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca foi medida de acordo com a norma ISO 1628-1 (de outubro de 1999) em decalina a 135°C.

d) Retração

5

A retração é determinada por moldagem por injeção da resina com uma extrusora em um molde, tendo uma cavidade de molde para formar uma placa de 150 x 80 x 2 mm. Após resfriamento à temperatura ambiente por 96 horas, o comprimento e a largura da lâmina são determinados para calcular a retração longitudinal e a transversal em por cento.

e) Resistência a arranhão

15

Para determinar a resistência a arranhão um Cortador de Passagem Cruzada modelo 420p, produzido pela Erichsen, foi usado.

20 Uma passagem cruzada (40 x 40 mm, distância entre cada linha de grade de 2 mm) foi cortada na superfície do corpo de prova com grão fino (N111). O instrumento é equipado com uma ponta esférica de aço (1,0 mm). A força de corte é de 10 N. Uma velocidade de corte de 1.000 mm/min é usada.

A avaliação de arranhão foi conduzida por medida do valor de ΔL por meio de um fotômetro espectral. Essa medida corresponde à diferença em brilho da superfície do polímero tratada contra a não tratada.

5

f) Módulo de flexão

O módulo de flexão foi determinado de acordo com a norma ISO 178.

10

g) Resistência a impacto Charpy enranhurado

A medida da resistência a impacto Charpy enranhurado foi conduzida de acordo com a norma ISO 179/1 e A a 23°C e - 15 20°C, por uso de corpo de teste moldado por compressão, como descrito na norma EN ISO 1873-2.

Exemplos:

20 **Preparação de polímero de propileno P (incluindo os**
Polímeros A e B)

Os polímeros de propileno P1 - P7 (tabela 1) usados para a presente invenção foram preparados de acordo com o 25 procedimento apresentado a seguir.

a) Matérias-primas

Hexano seco em peneira molecular (3/10A)

TEAL: 93% da Sigma-Aldrich

5 Doador: diciclopentildimetiloxissilano: ex Wacker
Chemie (99%)

Propileno: grau de polimerização

Hidrogênio: fornecedor AGA, qualidade 6,0

10 O catalisador ZN104 é comercialmente disponível da
Basell.

b) Polimerização

15 O polímero P2 foi produzido em uma planta piloto,
tendo um reator em circuito fechado e um reator de fase
gasosa de leito fluidizado ligados em série. O catalisador,
o co-catalisador e o doador foram alimentados ao reator em
circuito fechado. O meio reacional foi vaporizado, antes
20 que o polímero sólido contendo o catalisador ativo entrasse
no reator de fase gasosa.

O catalisador de Ti suportado pré-polimerizado (ZN104 da Basell) foi usado na polimerização. O co-catalisador foi trietilalumínio (TEAL) e o doador externo foi

diciclopentildimetilsiloxano (DCPDMS). A razão TEAL/doador (g/g) foi de 3 e a razão TEAL/C3 foi de 0,23 g/kg.

No primeiro estágio (reator em circuito fechado), a matriz de homopolímero de PP (polímero A) foi produzida, e a polimerização continuada no segundo estágio (reator de fase gasosa), que produziu o copolímero borrachudo (polímero B). A temperatura da polimerização foi de 70°C no reator em circuito fechado e 80°C no reator de fase gasosa.

O MFR do primeiro estágio e do produto final foram ajustados com alimentações separadas de hidrogênio. O copolímero borrachudo foi produzido com uma baixa razão de comonômero, $C2/(C2 + C3) = 0,46$ (mol/mol). A matriz de homopolímero (polímero A) tinha um MFR de 25 g/10 min e o copolímero final (polímero P2) tinha um MFR de 20 g/10 min (após estabilização e pelletização). A formulação padrão com 1.500 ppm de Irganox B215 (da Ciba) 500 ppm de estearato de cálcio foi usada.

O copolímero final P2 tinha um teor de etileno de 19,2 mol por cento (por FTIR) e uma fração solúvel em xileno (polímero B) à temperatura ambiente de 25% em peso. O teor de etileno da fração solúvel em xileno (polímero B) foi de 57% em peso, e a viscosidade intrínseca (IV) da fração,

medida em decalina a 135°C de acordo com procedimentos usuais foi de 1,4 dL/g.

Os resultados desse polímero P2 são encontrados na
5 Tabela 1.

Os polímeros P1, P3 - P7 foram produzidos como o polímero P2, exceto que se usou uma alimentação de hidrogênio mais baixa (mais alta) para o reator de fase
10 gasosa, resultando em uma IV mais alta (mais baixa) da fração solúvel em xileno (polímero B), e uma alimentação de monômero diferente (etileno e propileno), resultando em diferentes proporções e composições do polímero B (Tabela
1).

15

Tabela 1 (polímero P)

	Polímero B [%]	C3(Polímero B) [% em peso]	IV(Polímero B) [dL/g]	MFR ₂ [g/10 min]
P1	28	46	1,3	8
P2	25	43	1,4	21
P3	31	70	3,2	7
P4	26	45	3,2	7
P5	24	37	3,2	7
P6	18	52	1,2	10
P7	25	50	4,1	5

Polímero de etileno C

Como os polímeros de etileno C1, C2, C4 a C6, foram usados graus de polímeros disponíveis comercialmente. C1 é
5 um grau da Dow Chemical, C2, C4 a C6 são graus da Borealis. As propriedades desses graus estão resumidas na Tabela 2.

Preparação de C3

10 a) Catalisador

134 gramas de um complexo de metalloceno - dicloreto de (bis(n-butilciclopentadienila) e háfnio, fornecido pela Witco como TA02823, contendo 0,36% em peso de Hf) e 9,67 kg
15 de uma solução a 30% de metilaluminoxano (MAO) em tolueno (fornecido pela Albermarle) foram combinados e 3,18 kg de tolueno purificado, seco foram adicionados. A solução do complexo assim obtida foi adicionada a 17 kg de veículo de sílica Sylopol 55 SJ (fornecido pela Grace) por uma
20 aspersão uniforme muito lenta por 2 horas. A temperatura foi mantida abaixo de 30°C. A mistura foi deixada reagir por 3 horas, após adição do complexo a 30°C.

b) Polimerização

Um reator em circuito fechado operando continuamente, tendo um volume de 500 dm^3 , foi operado a uma temperatura de 85°C e a uma pressão de 60 bar. Foram introduzidos no reator propano, diluente, etileno, comonômero de 1-buteno, hidrogênio e o catalisador de polimerização descrito acima, em proporções tais que a concentração de etileno na fase líquida do reator em circuito fechado foi de 5,8 mol por cento, a razão de hidrogênio para etileno foi de 0,48 mol/kmol, a razão de 1-buteno para etileno foi de 118 mol/kmol e a taxa de produção de polímero no reator foi de 30 kg/h. O polímero assim formado tinha um índice de fluidez (MFR_2) de 79 g/10 min e uma densidade de 938 kg/m^3 .

15

A lama foi retirada intermitentemente do reator por uso de uma perna de sedimentação e dirigida a um tanque de vaporização, a uma temperatura de cerca de 50°C e a uma pressão de cerca de 3 bar.

20

Do tanque de vaporização, o pó de polímero, contendo uma pequena proporção de hidrocarbonetos residuais, foi transferido para um reator em circuito fechado, operado a uma temperatura de 75°C e a uma pressão de 20 bar. No reator de fase gasosa, foram também introduzidos etileno,

25

comonômero de 1-hexeno e nitrogênio como o gás inerte, em proporções tais que a concentração de etileno no gás circulante foi de 37 mol por cento, a razão de 1-hexeno para etileno foi de 10 mol/kmol, e a produção de polímero foi de 37 kg/h. As concentrações de 1-buteno e hidrogênio foram tão baixa que não podiam ser detectadas por cromatografia gasosa em linha, que foi usada para monitorar a composição de gás.

10 O polímero coletado do reator de fase gasosa foi estabilizado por adição de 0,15% em peso de estabilizador, Triganox B561 (disponível da AKZO), ao pó. O polímero estabilizado foi depois extrudado e pelletizado em uma extrusora CIM90P, fabricada pela Japan Steel Works.

15

A divisão de produção entre o reator em circuito fechado e o de fase gasosa foi assim de 45/55. As pelotas de polímero tinham um índice de fluidez (MFR_2) de 0,78 g/10 min, uma densidade de 919 kg/m³, um teor de 1-buteno de 1,4% em peso, um teor de 1-hexeno de 7,1% em peso (medido por IR).

Tabela 2:

	Grau	MFI (190°C/2,16 kg)	Tipo de comonômero	Teor de comonômero [% em peso]	Densidade [kg/m ³]
C1	EG8100	1	octeno	38	870
C2	BL2631	0,5	--	--	923
C3		0,78	buteno hexeno	1,4 7,1	919
C4	FB4230	0,4	buteno	7,5	923
C5	FB2310	0,2	buteno	5,7	923
C6	CA9150	15	--	--	915

Preparação de resinas de polipropileno

- 5 Os polímeros de propileno P1 a P7 e os polímeros de etileno C1 a C6 foram misturados em fusão em uma extrusora, nas proporções apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3:

	Polímero P	Polímero C	
		Natureza	Teor
E1	P1	C3	5
E2	P1	C3	10
E3	P1	C3	15
E4	P1	C4	10
CE1	P1	--	--
CE2	P1	C5	10
CE3	P1	C6	10
CE4	P1	C2	10
E5	P2	C3	10
CE5	P2	--	--
E6	P3	C3	10
CE6	P3	--	--
E7	P4	C3	10
CE7	P4	--	--
CE8	P5	--	--
CE9	P5	C3	10
CE10	P6	--	--
CE11	P6	C3	10
CE12	P1	C1	10
CE13	P7	C3	10

E1 a E7 são exemplos de acordo com a invenção. CE1 a CE13 são exemplos comparativos.

5

Desempenho das resinas de polipropileno

A resistência a impacto Charpy enrastrado (NIS), o módulo de flexão, a retração nas direções longitudinal e transversal, a razão das retrações transversal para longitudinal (t/l) e a resistência a arranhão ΔL das

resinas de polipropileno, de acordo com a invenção e de acordo com os exemplos comparativos apresentados na Tabela 4, foram medidas e determinadas como descrito acima em "Descrição dos métodos de medida".

5

Tabela 4:

	NIS [kJ/m ²]		Mód.	Retração [%]			Arranhão
	23°C	-20°C	[MPa]	long.	transv.	t/l	ΔL
CE1	13,7	2,2	866	0,18	0,45	2,5	8,13
E1	17,5	3,7	828	0,16	0,41	2,6	6,42
E2	22	4,7	790	0,14	0,38	2,7	5,8
E3	25,3	5,2	756	0,14	0,37	2,6	3,72
E4	17,5	4,4	816	0,16	0,43	2,7	4,12
CE2	18,2	4,4	767	0,22	0,52	2,4	1,49
CE3	19,9	4,3	724	0,13	0,36	2,8	13,34
CE4	22,2	4,6	903	0,24	0,53	2,2	3,03
CE5	5,6	2,5	934	0,38	0,7	1,8	7,34
E5	7,2	3,5	916	0,29	0,55	1,9	3,08
CE6	73	8,8	722	0,99	1,15	1,2	1,3
E6	77	11,4	659	0,89	0,98	1,1	0,63
CE7	36,8	8,5	865	1,09	1,18	1,1	1,22
E7	35,9	9	781	0,9	1	1,1	0,64
CE8	7,6	4,3	936	1,15	1,23	1,1	1,03
CE9	10,3	5,9	862	0,90	1,01	1,1	0,34
CE10	5,8	1,5	1.037	0,81	1,16	1,4	1,66
CE11	4,8	1,9	1.013	0,78	1	1,3	1,16
CE12	25,9	5	755	0,08	0,32	4,0	1,79
CE13	43,5	9,2	787	1,22	1,31	1,1	2,7

O Exemplo Comparativo CE11 mostra que um alto teor de polímero de propileno de 72% em peso e um baixo teor de copolímero etileno - propileno B de 18% em peso propiciam baixa resistências a impacto de 4,8 e 1,9 kJ/m²,
5 respectivamente, a 23°C e a -20°C.

O Exemplo Comparativo CE9 mostra que um baixo teor de propileno de 37% em peso no copolímero etileno - propileno propicia uma alta retração transversal de 1,01%.

10

Os Exemplos Comparativos CE1, CE5, CE6, CE7, CE8 e CE10 mostram que na ausência de um polímero de etileno, a resistência a impacto, particularmente a uma baixa temperatura de -20°C, é muito baixa (CE1 e CE5), ou a
15 retração transversal é muito alta (CE7, CE6, CE8 e CE10).

O Exemplo Comparativo CE12 mostra que um polímero de etileno C, com uma baixa de densidade de 870 kg/m³, propicia uma alta razão t/l de 4,0.

20

O Exemplo Comparativo CE3 mostra que um alto índice de fluidez (MFR₂) do polímero C6 (15 g/10 min) propicia uma resistência a arranhão ΔL muito baixa de 13,34.

Como mostrado na Tabela 4, a razão t/l relativamente alta dos Exemplos E1 a E4 é compensada por uma retração global baixa, enquanto que a resina de polipropileno E7, com uma retração transversal de 1%, tem uma razão t/l equilibrada de 1,1.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina de polipropileno, **caracterizada** pelo fato de que compreende:

5 A) menos de 70% em peso de um polímero de propileno A, tendo um índice de fluidez (MFR₂) entre 0,01 e 100 g/10 min;

10 B) mais de 20% em peso de um copolímero etileno - propileno B, contendo pelo menos 40% em peso de propileno e tendo uma viscosidade intrínseca entre 1 e 3,5 dL/g; e

 C) menos de 20% em peso de um polímero de etileno C, com uma densidade entre 905 e 930 kg/m³ e um índice de fluidez (MFR₂) entre 0,01 e 10 g/10 min.

15 2. Resina de polipropileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que contém pelo menos 40% em peso de polímero de propileno A.

20 3. Resina de polipropileno de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero de propileno A é um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno e etileno com não mais de 0,5% em peso de etileno.

25 4. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de

que o índice de fluidez (MFR₂) do polímero de propileno A é de 5 a 50 g/10 min.

5 5. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que contém não mais de 35% em peso de copolímero etileno - propileno B.

10 6. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que o copolímero etileno - propileno B contém não mais de 50% em peso de propileno.

15 7. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que contém pelo menos 2% em peso de polímero de etileno C.

20 8. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que o polímero de etileno C é um homopolímero ou um copolímero de etileno com pelo menos uma alfa-olefina com 4 a 10 átomos de carbono, o teor de alfa-olefina sendo inferior a 20% em peso do copolímero de etileno.

9. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que a densidade do polímero de etileno C é superior a 910 kg/m³.

5

10. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que o índice de fluidez (MFR₂) do polímero de etileno C é inferior a 3 g/10 min.

10

11. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que tem uma retração inferior a 1%.

15

12. Resina de polipropileno de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada** pelo fato de que a razão da retração na direção transversal para a retração na direção longitudinal é inferior a 3.

20

13. Resina de polipropileno de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **caracterizada** pelo fato de que a retração é inferior a 0,5% nas direções transversal e longitudinal, quando a razão da retração na direção transversal para a retração na direção longitudinal for

25 superior a 2.

14. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que tem uma resistência a arranhão ΔL inferior a 7, ΔL sendo a diferença em brilho entre uma superfície não
5 tratada da resina e uma superfície da resina na qual uma passagem cruzada é cortada com uma distância entre cada linha de grade de 2 mm com uma ponta esférica aço tendo um diâmetro de 1 mm, uma força de corte de 10 N e uma velocidade de corte de 1.000 mm/min.

10

15. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que tem um módulo de flexão superior a 750 MPa.

15 16. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que tem uma resistência a impacto Charpy enranhurada de pelo menos 6 kJ/m² a 23°C e pelo menos 3 kJ/m² a -20°C.

20 17. Resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que compreende um ou mais aditivos e/ou estabilizadores e/ou cargas convencionais.

18. Uso da resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que é para a produção de um artigo moldado e/ou extrudado.

5

19. Uso de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que o artigo é uma parte automotiva externa ou interna.

10

20. Artigo, **caracterizado** pelo fato de que compreende a resina de polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17.

P-0618698-0

RESUMO**"RESINA DE POLIPROPILENO, USO DA MESMA****E ARTIGO COMPREENDENDO A MESMA"**

A presente invenção se refere a uma resina de
5 polipropileno com baixa retração, excelente resistência a
impacto e altas rigidez e resistência a arranhão, que
compreende: A) menos de 70% em peso de um polímero de
propileno A, tendo um índice de fluidez (MFR₂) entre 0,01 e
100 g/10 min; B) mais de 20% em peso de um copolímero
10 etileno - propileno B, contendo pelo menos 40% em peso de
propileno e tendo uma viscosidade intrínseca entre 1 e 3,5
dL/g; e C) menos de 20% em peso de um polímero de etileno
C, com uma densidade entre 905 e 930 kg/m³ e um índice de
fluidez (MFR₂) entre 0,01 e 10 g/10 min, para a produção de
15 um artigo moldado ou extrudado, e a um artigo compreendendo
a dita resina.