



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

(11) PI 0620531-3 B1

(22) Data do Depósito: 14/11/2006

(45) Data de Concessão: 30/01/2018



(54) Título: COMPOSIÇÕES POLIOLEFÍNICAS RESISTENTES A IMPACTO

(51) Int.Cl.: C08L 23/10; B29C 45/00; C08F 10/06; C08L 23/08; C08L 23/14

(30) Prioridade Unionista: 22/11/2005 EP 05111084.9, 23/11/2005 US 60/739,235

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

(72) Inventor(es): PAOLA MASSARI; JEAN NEWS; MARCO CIARAFONI

Composições poliolefinicas resistentes a impacto.

Refere-se o presente invento a composições poliolefinicas tendo boa resistência ao branqueamento por tensão e bom lustro, em combinação com um bom balanço de propriedades mecânicas, ao processo para a preparação de ditas composições poliolefinicas e ao seu uso.

É sabido do estado da técnica que homopolímeros de propileno são dotados de boa rigidez mas têm baixos valores de resistência a impacto e alongamento. A melhoria nas propriedades de resistência a impacto, particularmente em baixas temperaturas, ocasionada pela adição de um componente elástico, é normalmente associada com o prejuízo da rigidez dos homopolímeros de propileno.

Várias tentativas de prover composições poliméricas de propileno tendo um bom balanço de rigidez e propriedades de impacto tem sido feitas. Por exemplo, o pedido de patente japonesa publicado No. 162621/1983 descreve um copolímero olefínico em blocos feito de 20 a 70% em peso de um polímero altamente cristalino de propileno, de 5 a 30% em peso de um copolímero estatístico de propileno-etileno contendo de 8 a menos de 30% em peso de etileno e de 10 a 75% em peso de um copolímero estatístico de propileno-etileno tendo um teor de etileno de 30 a 85% em peso. A composição copolimérica possui boa resistência a impacto em baixas temperaturas e flexibilidade muito alta.

A adição de uma fase elástica a homopolímeros de propileno normalmente também afeta adversamente as propriedades ópticas do homopolímero, resultando em composições poliméricas de propileno tendo baixo lustro. Geralmente, também a resistência ao branqueamento por tensão de dita composição polimérica de propileno é insatisfatória para as necessidades do mercado.

Portanto, ainda há a necessidade por composições poliolefinicas que mantenham alta rigidez e boa resistência a impacto, ambos à temperatura ambiente e em baixas temperaturas, e que não exibam as desvantagens das composições poliolefinicas já conhecidas do estado da técnica.

Assim, o presente invento provê uma composição poliolefinica compreendendo (percentagens baseadas na soma dos componentes de (A) a (C)):

(A) de 50 a 80% em peso, preferencialmente de 55 a 70% em peso, mais preferencialmente de 60 a 70% em peso, de um polímero de propileno tendo um valor de índice de polidispersidade (P.I.) variando de 4,5 a 10 e um teor de pântades isotáticas, medido por RMN-¹³C na fração insolúvel em xileno a 25°C, maior que 97,5% molar, dito polímero sendo escolhido dentre homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno com pelo menos uma α -olefina linear ou ramificada tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno, dito copolímero contendo pelo

- menos 95% em peso (com base no copolímero) de unidades derivadas de propileno;
- (B) de 5 a 20% em peso, preferencialmente de 10 a 20% em peso, de um primeiro copolímero de etileno com pelo menos uma α -olefina linear ou ramificada tendo de 3 a 8 átomos de carbono, dito primeiro copolímero de etileno contendo de 25 a menos de 40% em peso (com relação ao componente (B)), preferencialmente de 25 a 38% em peso, de unidades derivadas de etileno e tendo solubilidade em xileno a 25°C variando de mais de 85 a 95% em peso; e
- (C) de 10 a 40% em peso, preferencialmente de 15 a 35% em peso, de um segundo copolímero de etileno com pelo menos uma α -olefina linear ou ramificada tendo de 3 a 8 átomos de carbono, dito segundo copolímero contendo de 50 até 75% em peso (com relação ao componente (C)), preferencialmente de 55 a 70% em peso, de unidades derivadas de etileno, tendo solubilidade em xileno a 25°C variando de 50 a 85% em peso e uma viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno menor que 1,8 dL/g.

Preferencialmente, a composição poliolefínica do presente invento compreende uma quantidade total de copolímero (B) mais copolímero (C) variando de 30 a 45% em peso, mais preferencialmente de 30 a 40% em peso, com relação à composição total (soma de (A) + (B) + (C)).

Preferencialmente, a composição poliolefínica do presente invento é caracterizada por pelo menos uma das propriedades do seguinte conjunto:

- teor total de etileno de menos de 23% em peso; e/ou
- viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno total menor que 2,3 dL/g, mais preferencialmente variando de 1,6 a 2,3 dL/g; e/ou
- valor de taxa de fluxo de fundido (MFR) de 2 a 30 g/10 min.

Preferencialmente, as α -olefinas são escolhidas dentre etileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 e octeno-1. Mais preferencialmente, o copolímero de propileno (A) é um copolímero de propileno/etileno e os copolímeros (B) e (C) são copolímeros de etileno/propileno. Os copolímeros (B) e (C) podem conter opcionalmente unidades recorrentes derivadas de um dieno, conjugado ou não, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno e etilideno-norborneno-1. O dieno, quando presente, está tipicamente numa quantidade variando de 0,5 a 10% em peso com relação ao peso do copolímero.

O Índice de Polidispersidade do polímero de propileno (A) varia preferencialmente de 5 a 8. Tipicamente, a distribuição de peso molecular do componente (A), expressa pela razão do peso molecular ponderal médio para o peso molecular numérico médio (M_w/M_n), medida por GPC, é igual ou maior que 9, em particular ela varia de 9,5 a 20. Tipicamente, o valor da razão do peso molecular médio z para o peso molecular médio (M_z/M_n) do componente (A), medido por GPC, é de pelo

menos 4,5, preferencialmente pelo menos 5, mais preferencialmente varia de 5 a 10. O polímero de propileno (A) preferencialmente tem um valor de MFR variando de 10 a 200 g/10 min., mais preferencialmente de 50 a 120 g/10 min.

5 A fração solúvel em xileno do polímero de propileno (A) é normalmente menor que 5% em peso, preferencialmente menor que 3% em peso.

Na composição poliolefínica do presente invento, a viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno (XSIV) do componente (C) é menor que a XSIV do componente (B). Preferencialmente, a XSIV do componente (B) varia de 2,5 a 4,5 dL/g.

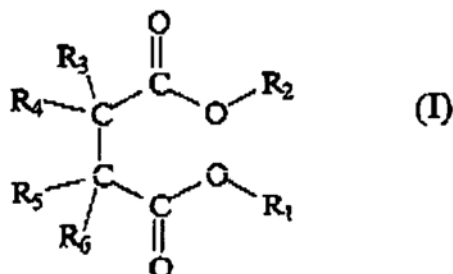
10 Tipicamente, as composições poliolefínicas do presente invento são dotadas de pelo menos uma das seguintes propriedades:

- módulo flexional de pelo menos 600 MPa, preferencialmente de 600 até 1400 MPa, mais preferencialmente de 700 a 1300 MPa; e/ou
- resistência a impacto Izod a 23°C maior que 11 kJ/m², preferencialmente de 11 a 60 kJ/m², mais preferencialmente de 25 a 50 kJ/m²; e/ou
- resistência a impacto Izod a -20°C maior que 5 kJ/m²; e/ou
- alongamento na ruptura de pelo menos 100%, preferencialmente variando de 150 a 900%, mais preferencialmente de 400 a 800%.

Um outro objetivo do presente invento é um processo para a preparação das composições poliolefínicas do presente invento. As composições poliolefínicas do presente invento podem ser preparadas pelo processo de polimerização compreendendo pelo menos três estágios de polimerização, com cada estágio de polimerização subsequente sendo conduzido na presença do material polimérico formado na reação de polimerização imediatamente precedente, em que o componente (A) é normalmente preparado em pelo menos um primeiro estágio de polimerização e os copolímeros (B) e (C) são normalmente preparados em pelo menos dois estágios de polimerização.

Preferencialmente, cada estágio de polimerização é executado na presença de um catalisador heterogêneo Ziegler-Natta altamente estereoespecífico. Os catalisadores Ziegler-Natta adequados para produzir as composições poliolefínicas do presente invento compreendem um componente catalítico sólido compreendendo 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 catalíticos Ziegler-Natta compreendem adicionalmente um composto organo-alumínio como co-catalisador essencial e opcionalmente um composto doador de elétrons externo. Os sistemas catalíticos adequados são descritos nas patentes européias EP 45977, EP 361494, EP 728769, EP 1272533 e no pedido de patente internacional WO00/63261.

De acordo com uma forma de realização preferida, o componente catalítico sólido compreende Mg, Ti, halogênio e um doador de elétrons escolhido dentre os succinatos de fórmula (I):



5 em que os radicais R_1 e R_2 , iguais ou diferentes um do outro, são um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado de C_1 - C_{20} ,
 10 opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais R_3 a R_6 , iguais ou diferentes um do outro, são hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais R_3 a R_6 que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem estar ligados entre si para formar um ciclo.

R_1 e R_2 são preferencialmente grupos C_1 - C_8 alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila. São particularmente preferidos os compostos em que R_1 e R_2 são escolhidos dentre alquilas primárias e em particular dentre alquilas primárias ramificadas. Exemplos de grupos R_1 e R_2 adequados são metila, etila, n-propila, n-butila, isobutila, neopentila, 2-etilhexila. São particularmente preferidos os grupos 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. Um outro grupo preferido de compostos dentre aqueles de fórmula (I) é aquele em que pelo menos dois radicais de R_3 a R_6 são diferentes de hidrogênio e são escolhidos dentre grupos C_1 - C_{20} lineares ou ramificados alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos os compostos em que os dois radicais diferentes de hidrogênio estão ligados ao mesmo átomo de carbono. Além disso, também são particularmente preferidos os compostos em que pelo menos dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados a átomos diferentes de carbono, ou seja, R_3 e R_5 ou R_4 e R_6 .

De acordo com um método preferido, o componente catalítico sólido pode ser preparado reagindo-se um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, em que n é a valência do titânio e y é um número entre 1 e n ,

preferencialmente $TiCl_4$, com um cloreto de magnésio derivado de um aduto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, em que p é um número entre 0,1 e 6, preferencialmente de 2 a 3,5, e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 18 átomos de carbono. O aduto pode ser adequadamente preparado na forma esférica pela mistura de álcool e cloreto de magnésio na presença de um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduto, operando sob condições de agitação na temperatura de fusão do aduto (de 100 a 130°C). Então, a emulsão é rapidamente resfriada, causando com isso a solidificação do aduto na forma de partículas esféricas. Exemplos de adutos esféricos preparados de acordo com este procedimento são descritos nas patentes US 4 399 054 e US 4 469 648. O aduto assim obtido pode ser diretamente reagido com o composto de Ti ou pode ser previamente submetido à desalcoolização térmica controlada (de 80 a 130°C) a fim de obter um aduto em que o número de moles de álcool é geralmente menor que 3, preferencialmente de entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto de Ti pode ser executada pela suspensão do aduto (desalcoolizado ou como tal) em $TiCl_4$ frio (geralmente a 0°C); a mistura é aquecida a até de 80 a 130°C e mantida nesta temperatura por de 0,5 a 2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser executado uma ou mais vezes. Geralmente, o succinato de fórmula (I) é usado numa razão molar com relação ao $MgCl_2$ de 0,01 a 1, preferencialmente de 0,05 a 0,5. A preparação de componentes catalíticos na forma esférica é descrita por exemplo no pedido de patente européia EP-A-395083 e no pedido de patente internacional WO 98/44009. Os componentes catalíticos sólidos obtidos de acordo com o método acima exibem uma área de superfície (pelo método B.E.T.) geralmente de entre 20 e 500 m^2/g e preferencialmente de entre 50 e 400 m^2/g , e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) maior que 0,2 cm^3/g , preferencialmente entre 0,2 e 0,6 cm^3/g . A porosidade (método do Hg) devida a poros com raios de até 10.000 Å varia geralmente de 0,3 a 1,5 cm^3/g , preferencialmente de 0,45 a 1 cm^3/g .

O composto organoalumínio é preferencialmente um alquil-Al escolhido dentre os compostos trialquilalumínio tais como por exemplo trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar misturas de trialquilaluminios com haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$.

Os compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem compostos de silício, éteres, ésteres tais como 4-etoxibenzoato de etila, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e cetonas. Uma outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela dos compostos de silício de fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, em que a e b são inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma ($a + b + c$) é 4; R^5 , R^6 e R^7 são radicais alquila, cicloalquila ou arila com de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos o metilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano,

diciclopentildimetoxissilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e 1,1,1,-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxissilano e 1,1,1, trifluoropropil-metil-dimetoxissilano. O composto doador de elétrons externo é utilizado numa quantidade tal que resulte numa razão molar entre o composto de organoalumínio e o dito composto doador de elétrons de 0,1 a 500, mais preferencialmente de 1 a 300, em particular de 3 a 100.

Os catalisadores podem ser pré-contactados com pequenas quantidades de olefina (prepolimerização), mantendo o catalisador em suspensão em um solvente hidrocarboneto, polimerizando em temperaturas de 25 a 60°C, produzindo assim uma quantidade de polímero de 0,5 a 3 vezes o peso do catalisador. A operação também pode ocorrer em monômero líquido, produzindo, neste caso, uma quantidade de polímero variando de 20 a 1000 vezes o peso do catalisador.

O processo de polimerização pode ser executado em fase gasosa e/ou em fase líquida, em reatores contínuos ou em lote, tais como reatores de leito fluidizado ou reatores em lama. Por exemplo, é possível executar a polimerização do polímero de propileno (A) em fase líquida, usando propileno líquido como diluente, enquanto os estágios de copolimerização para obter (B) e (C) podem ser executados em fase gasosa, sem estágios intermediários, exceto pela desgaseificação parcial dos monômeros. De acordo com uma forma de realização adicional, todos os estágios de polimerização podem ser realizados em fase gasosa. Numa forma de realização adicional, o polímero de propileno (A) pode ser convenientemente produzido por um processo de polimerização em fase gasosa executado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas como descrito na patente europeia EP 782587 e no pedido de patente internacional WO00/02929 e os copolímeros de etileno (B) e (C) podem ser produzidos em reatores convencionais de fase gasosa.

O tempo de reação, temperatura e pressão das etapas de polimerização não são críticos *per se*, entretanto, as temperaturas para a preparação do polímero de propileno (A) e dos copolímeros de etileno (B) e (C), que podem ser iguais ou diferentes, são usualmente de 40°C a 100°C.

A pressão de polimerização varia preferencialmente de 3,3 a 4,3 MPa (33 a 43 bar), se a polimerização for executada em fase líquida, e de 0,5 a 3 MPa (5 a 30 bar) se executada em fase gasosa.

O tempo de residência relativo a cada um dos pelo menos três estágios de polimerização depende da razão em peso desejada entre as frações (A), (B) e (C), e pode usualmente variar de 15 minutos até 8 horas. O peso molecular pode ser ajustado em cada etapa de polimerização por meio de reguladores convencionais de peso molecular conhecidos do estado da técnica (p. ex. hidrogênio ou ZnEt₂).

Aditivos costumeiros, por exemplo agentes de nucleação, óleos de extensão, cargas e outros pigmentos orgânicos e inorgânicos, que são

freqüentemente usados em polímeros olefínicos, podem ser adicionados às composições poliolefínicas do presente invento por métodos convencionais de mistura, i.e., durante a extrusão. Os agentes de nucleação são preferencialmente adicionados às composições do presente invento em quantidades variando de 0,01 a 2% em peso, mais preferencialmente de 0,1 a 1% em peso com relação ao peso total da composição.

As composições poliolefínicas do presente invento têm um bom balanço de propriedades físico-mecânicas, em particular de propriedades de rigidez e impacto em baixas temperaturas, em conexão com valores surpreendentemente altos de alongamento na ruptura e encolhimento reduzido. Adicionalmente, eles exibem resistência aperfeiçoada ao branqueamento por tensão e boas propriedades ópticas.

As características peculiares mencionadas acima das composições poliolefínicas do presente invento tornam-nos particularmente adequados para uso em aplicações de moldagem por injeção, em particular para a produção de itens para o campo automotivo.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar, sem limitar, o presente invento.

Os métodos analíticos descritos abaixo foram usados para determinar as propriedades relatadas na descrição e nos exemplos.

Teor de comonômero (etileno): por espectroscopia IR.

Fração solúvel em xileno: 2,5 g de polímero e 250 mL de o-xileno foram introduzidos num frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura foi elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução assim obtida foi então mantida sob refluxo e agitação por mais 30 minutos. O frasco fechado foi então mantido por 30 minutos num banho de gelo e água e num banho termostaticado de água a 25°C por 30 minutos também. O sólido assim obtido foi filtrado em papel de filtragem rápida e 100 mL do líquido filtrado foram vertidos num recipiente de alumínio previamente pesado, que foi aquecido numa placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio para remover o solvente por evaporação. O recipiente foi então mantido num forno a 80°C sob vácuo até que fosse obtido peso constante. O resíduo foi pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Viscosidade Intrínseca (XSIV): Medida em tetrahidronaftaleno a 135°C.

Peso molecular (Mw, Mn, Mz): medido por meio de cromatografia de permeação a gel (GPC) em 1,2,4-triclorobenzeno.

Determinação de teor de pântades isotáticas (mmmm): 50 mg de cada fração insolúvel em xileno foram dissolvidos em 0,5 mL de C₂D₂Cl₄. Os espectros RMN-¹³C foram obtidos em um equipamento Bruker DPX-400 (100,61 MHz, pulso de 90°, 12 s de intervalo entre pulsos). Cerca de 3000 transientes foram armazenados para cada espectro; o pico de pântade mmmm (21,8 ppm) foi usado como referência. A análise da microestrutura foi

executada como descrito na literatura (*Polymer*, 1984, 25, 1640, por Inoue, Y. et al., e *Polymer*, 1994, 35, 339, por Chujo, R. et al.).

- 5 Índice de polidispersidade: determinado a uma temperatura de 200°C usando um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (EUA), operando a uma frequência de oscilação que aumenta de 0,01 rad/s a 100 rad/s. A partir do módulo de separação, pode ser derivado o P.I. usando a seguinte equação:

$$\text{P.I.} = 54,6 \times (\text{módulo de separação})^{-1,76}$$

em que o módulo de separação (MS) é definido como:

$$\text{MS} = (\text{frequência em } G' = 500 \text{ Pa}) / (\text{frequência em } G'' = 500 \text{ Pa})$$

- 10 em que G' é o módulo de armazenamento e G'' é o módulo de perda.

Taxa de fluxo de fundido (MFR): ISO 1133 (230°C e 2,16 kg).

Módulo flexional: ISO 178.

Resistência a impacto Izod: ISO 180/1A.

Resistência tênsil e alongamento na deformação e na ruptura: ISO 527.

- 15 Resistência ao branqueamento por tensão: A resistência ao branqueamento à temperatura ambiente (cerca de 23°C) foi determinada submetendo pequenos discos (38 mm de diâmetro, 1,5 mm de espessura) preparados a partir do polímero testado ao impacto de um aríete caindo de alturas diferentes. O aríete tinha um diâmetro de 1,27 mm e um peso de 263 g. A resistência ao branqueamento por tensão é expressa como o diâmetro da área
- 20 embranqueada (valor médio de 20 amostras testadas para cada altura de queda).

Encolhimento: amostras de teste retangulares tendo dimensão de 100 x 200 x 2,5 mm são preparadas por moldagem por injeção usando um equipamento Sandretto Serie Sette 190.

Os parâmetros principais de processo são relatados abaixo:

- | | | |
|----|---------------------------------------|----------------|
| | Pressão de fundo: | 1 MPa (10 bar) |
| 25 | Tempo de injeção + tempo de recalque: | 30 s |
| | Tempo total do ciclo: | 55 s |
| | Temperatura do molde: | 40°C |
| | Temperatura do fundido: | 250°C |

- 30 A dimensão das amostras de teste foi medida com um sistema de medição 3D fornecido com uma sonda de contato (Microval 3D). O encolhimento é a diferença entre as dimensões iniciais da amostra após a injeção e após 48h de condicionamento a 23°C e é expresso como percentual com relação às dimensões iniciais da amostra. O encolhimento longitudinal é o encolhimento medido na direção do fluxo de injeção; o encolhimento transversal é o encolhimento medido transversalmente à direção do fluxo de injeção.

- 35 Lustro: 10 amostras retangulares (55 x 60 x 1 mm) para cada polímero a ser testado são moldados por injeção usando um equipamento Battenfeld BA500CD operado sob as seguintes condições:

velocidade da rosca: 120 RPM

	pressão de fundo:	1 MPa (10 bar)
	temperatura do molde:	40°C
	temperatura do fundido:	260°C
	tempo de injeção:	3 s
5	primeiro tempo de recalque:	5 s
	segundo tempo de recalque:	5 s
	tempo de resfriamento (após segundo recalque):	10 s

O valor da pressão de injeção deve ser suficiente para completamente preencher o molde no intervalo de tempo mencionado acima. A fração de fluxo luminoso refletida pela superfície das amostras examinadas é medida por um medidor de lustro, sob um ângulo incidente de 60°. O valor relatado corresponde ao valor médio de lustro de 10 amostras para cada polímero testado.

Exemplo 1

Preparação do componente catalítico sólido

Em um frasco de fundo redondo de 500 mL e quatro gargalos, purgado com nitrogênio, foram introduzidos 250 mL de $TiCl_4$ a 0°C. Sob agitação, foram adicionados 10,0 g de $MgCl_2 \cdot 1,8C_2H_5OH$ microesferoidal (preparado de acordo com o método descrito no ex. 2 da patente US 4.399.054, porém operando a 3000 rpm em vez de 10000 rpm) e 9,1 mmol de 2,3-(diisopropil) succinato de dietila. A temperatura foi elevada até 100°C e mantida por 120 min. Então, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar e o líquido sobrenadante foi sifonado. Então, as seguintes operações foram repetidas duas vezes: 250 mL de $TiCl_4$ foram adicionados, a mistura foi reagida a 120°C por 60 min e então o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado seis vezes com hexano anidro (6 x 100 mL) a 60°C.

Preparação do sistema catalítico e prepolimerização

Antes de ser introduzido nos reatores de polimerização, o componente catalítico sólido descrito acima é contactado a 12°C por 24 minutos com trietil-alumínio ($AlEt_3$) e dicitlopentildimetoxissilano (DCPMS) numa quantidade tal que a razão em peso de $AlEt_3$ para o componente catalítico sólido fosse igual a 11 e a razão em peso de $AlEt_3/DCPMS$ fosse igual a 3. O sistema catalítico foi então submetido à prepolimerização, mantendo-o em suspensão em propileno líquido a 20°C por cerca de 5 minutos antes de introduzi-lo no primeiro reator de polimerização.

Polimerização

A polimerização é conduzida continuamente em uma série de três reatores equipados com dispositivos para transferir o produto de um reator para o reator imediatamente seguinte a ele. O primeiro reator é um reator de fase líquida, e os segundo e terceiro reatores são reatores de fase gasosa em leito fluidizado. O homopolímero de propileno (A) é preparado no primeiro reator, enquanto que os

copolímeros de etileno/propileno (B) e (C) são preparados nos segundo e terceiro reatores, respectivamente. A temperatura e a pressão são mantidas constantes por todo o curso da reação. O hidrogênio é usado como regulador de pesos moleculares. A fase gasosa (propileno, etileno e hidrogênio) é continuamente analisada via cromatografia gasosa. No final da polimerização, o pó é descarregado e secado sob um fluxo de nitrogênio.

Então, as partículas de polímero são introduzidas em um equipamento de extrusão e misturadas com 8500 ppm de talco, 1500 ppm de Irganox B215 (fornecido por Ciba-Geigy) e 500 ppm de estearato de Ca, para obter uma composição nucleada. As partículas de polímero são extrusadas sob atmosfera de nitrogênio em uma extrusora de rosca dupla, a uma velocidade de rotação de 250 rpm e a uma temperatura de fundido de 200 a 250°C.

Exemplo comparativo 1 (1c)

O Exemplo 1 foi repetido modificando-se as condições de polimerização para obter valores diferentes de viscosidade intrínseca dos componentes (B) e (C).

As condições de polimerização são indicadas na Tabela 1. A Tabela 2 coleta os dados dos componentes individuais das composições poliolefínicas e da composição poliolefínica final. As propriedades da composição poliolefínica do presente invento e aquelas da composição poliolefínica do Exemplo Comparativo 1 são indicadas na Tabela 3.

TABELA 1

Exemplo e Exemplo Comparativo		1	1c
reator de fase líquida	Temperatura de polimerização (°C)	70	68
	Pressão (MPa (bar))	4 (40)	3,95 (39,5)
	Tempo de residência (min)	68	63
	Volume H ₂ (ppm molar)	10000	11000
1º reator de fase gasosa	Temperatura de polimerização (°C)	80	80
	Pressão (MPa (bar))	1,6 (16)	1,7 (17)
	Tempo de residência (min)	7	22,5
	C ₂ ⁻ /(C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻) (%)	0,17	0,12
	H ₂ /C ₂ ⁻ (%)	0,075	0,019
2º reator de fase gasosa	Temperatura de polimerização (°C)	80	80
	Pressão (MPa (bar))	1,9 (19)	2 (20)
	Tempo de residência (min)	22,0	24,5
	C ₂ ⁻ /(C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻) (%)	0,54	0,47
	H ₂ /C ₂ ⁻ (%)	0,2	0,052
Notas: Vol. H ₂ = concentração de hidrogênio no monômero líquido; C ₂ ⁻ = etileno; C ₃ ⁻ = propileno			

TABELA 2

Exemplo e Exemplo Comparativo	1	1c
Homopolímero de propileno (A)		
Teor de homopolímero (%p)	61,7	58,5
MFR (g/10 min)	100	150
Índice de Polidispersidade	5,7	7
Razão Mw/Mn	10,9	10,9
Razão Mz/Mn	7,7	8,5
Teor de pântades (% mol)	98	97,7
XS (%p)	2,5	3,5
Primeiro copolímero de etileno (B)		
Teor de copolímero (%p)	14,5	13,5
Teor de etileno (%p)	27	28
XSIV (dL/g)	2,91	3,8
Segundo copolímero de etileno (C)		
Teor de copolímero (%p)	23,8	28
Teor de etileno (%p)	60	61
XSIV (dL/g)	1,62	3,16
Composição olefínica final		
MFR (g/10 min)	16,3	7,8
Teor total de etileno (%p)	18,3	20,7
(B) + (C) (%p)	38,3	41,5
XS (%p)	32,1	34,7
Teor de etileno em XS (%p)	43	44,1
Fração insolúvel em xileno (XI) (%p)	67,9	65,3
Teor de etileno em XI (%p)	8,9	11,5
XSIV (dL/g)	2,17	3,43

TABELA 3

Exemplo e Exemplo Comparativo	1	1c
Módulo flexional (MPa)	965	823
Resistência a impacto Izod a		
23°C (kJ/m ²)	41	56
0°C (kJ/m ²)	31,8	56
-20°C (kJ/m ²)	6,3	16,2
Resistência tênsil na deformação (MPa)	17,8	15,9
Alongamento na deformação (%)	8,2	7,6
Resistência tênsil na ruptura (MPa)	16,4	15,7

Exemplo e Exemplo Comparativo	1	1c
Alongamento na ruptura (%)	700	423
Encolhimento longitudinal	0,96	1,32
Encolhimento transversal	1,07	1,54
Lustro 60° (%)	71	40
Branqueamento por tensão:		
70 cm (mm)	16	22
30 cm (mm)	14	14
20 cm (mm)	12	12
10 cm (mm)	11	10
4 cm (mm)	7	9

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliolefina, caracterizada pelo fato de que compreende (percentagens baseadas na soma dos componentes (A) a (C)):

(A) de 50 a 80% em peso de um polímero de propileno tendo um valor
5 de índice de polidispersidade (P.I.) variando de 4,5 a 10 e um teor de pêntades isotáticas, medido por RMN-¹³C na fração insolúvel em xileno a 25°C, maior que 97,5% molar, o dito polímero sendo escolhido dentre homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno com pelo menos uma alfa-olefina linear ou ramificada tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente do propileno, o dito copolímero
10 contendo pelo menos 95% em peso (com base no copolímero) de unidades derivadas de propileno;

(B) de 5 a 20% em peso de um primeiro copolímero de etileno com pelo menos um α -olefina linear ou ramificada tendo de 3 a 8 átomos de carbono, o dito primeiro copolímero de etileno contendo de 25 a menos de 40% em peso (com
15 relação ao componente (B)) de unidades derivadas de etileno e tendo solubilidade em xileno a 25°C variando de mais de 85 a 95% em peso; e

(C) de 10 a 40% em peso de um segundo copolímero de etileno com pelo menos uma α -olefina linear ou ramificada tendo 3 a 8 átomos de carbono, o dito segundo copolímero contendo de 50 até 75% em peso (com relação ao componente
20 (C)) de unidades derivadas de etileno, tendo solubilidade em xileno a 25°C variando de 50 a 85% em peso e uma viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno menor que 1,8 dL/g.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno do componente (B)
25 varia de 2,5 a 4,5 dL/g.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o polímero de propileno (A) é um homopolímero de propileno e os copolímeros de etileno (B) e (C) são copolímeros de etileno/propileno.

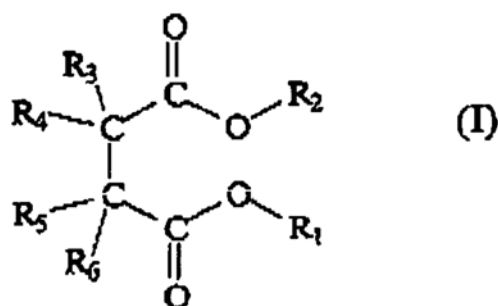
4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo
30 fato de ter pelo menos uma das propriedades do seguinte conjunto:

- teor total de etileno de menos de 23% em peso;
- viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno total menor que 2,3 dL/g,

- valor de taxa de fluxo de fundido (MFR) de 2 a 30 g/10 min.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de propileno (A) ter um valor de MFR variando de 10 a 200 g/10 min.

5 6. Processo de polimerização para a preparação da composição de poliolefina como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos três estágios de polimerização, cada estágio subsequente de polimerização sendo conduzido na presença do material polimérico formado na reação de polimerização imediatamente precedente, em que o componente (A) é
10 preparado em pelo menos um primeiro estágio de polimerização e os copolímeros (B) e (C) são preparados em pelo menos dois estágios de polimerização, e em que cada estágio de polimerização é executado na presença de um sistema catalítico compreendendo um componente catalítico sólido compreendendo pelo menos um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação titânio-halogênio e pelo menos
15 um composto doador de elétrons selecionado de succinatos de fórmula (I):



em que os radicais R_1 e R_2 , iguais ou diferentes um do outro, são um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado de C_1 - C_{20} , opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais R_3 a R_6 , iguais ou diferentes um
20 do outro, são hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais R_3 a R_6 que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem estar ligados entre si para formar um ciclo, o dito pelo menos um composto de titânio e o dito composto doador de elétrons sendo ambos suportados em cloreto de magnésio,
25 o sistema catalítico compreendendo ainda um composto de organoalumínio e opcionalmente um composto doador de elétrons externo.

7. Uso de uma composição de poliolefina como definida em qualquer

uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de ser em aplicações de moldagem por injeção.

8. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição de poliolefina como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.