



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

(21) **PI0612936-6 A2**

(22) Data de Depósito: 23/03/2006  
(43) Data da Publicação: 07/12/2010  
(RPI 2083)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 297/08

C08L 23/14

C08F 2/34

C08F 2/00

C08F 210/06

(54) Título: **COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA DE PROPILENO PARA TERMOFORMAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 28/04/2005 EP 05103509.5, 05/05/2005 US 60/677,913, 05/05/2005 US 60/677,913, 28/04/2005 EP 05103509.5

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.R.L

(72) Inventor(es): Camillo Cagnani, Claudio Cavalieri, Roberta Marzolla

(74) Procurador(es): Advocacia Pietro Ariboni S/C

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006060976 de 23/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/114357 de 02/11/2006

(57) **Resumo:** Composição polimérica de propileno para termoformação. O presente invento descreve uma composição polimérica de propileno compreendendo (percentagens em peso referindo-se à soma de A+B): (A) de 60 a 90% em peso de um copolímero de propileno com etileno contendo menos de 2,5% em peso de unidades de etileno; e (B) de 10 a 40% em peso de um copolímero de propileno compreendendo de 15 a 35% em peso de unidades de etileno, dita composição polimérica tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de menos de 10 g/10 min.



PI0612936-6

### Composição polimérica de propileno para termoformação.

Refere-se o presente invento a composições poliolefinicas termoplásticas e aos artigos obtidos a partir delas. Em particular, as composições descritas abaixo são adequadas para a produção de artigos termoformados tendo boas propriedades mecânicas combinadas com boas propriedades ópticas.

O pedido de patente europeia WO01/92406 descreve composições poliolefinicas termoplásticas tendo resistência a impacto melhorada e boas propriedades ópticas compreendendo (A) de 70 a 90% de um copolímero estatístico de propileno com etileno, contendo de 1 a 6% de etileno, tendo uma fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de não menos de 93% em peso e (B) de 10 a 30% de um copolímero de propileno com etileno contendo de 8 a 18% de etileno tendo uma relação específica entre a percentagem de copolímero (B) na composição e seu teor de etileno. As ditas composições têm um balanço excelente entre as propriedades mecânicas e ópticas para aplicações de moldagem por sopro, entretanto tal balanço é menos que satisfatório para aplicações em que são exigidas boas propriedades de impacto em baixas temperaturas.

Poliolefinas termoplásticas de boas propriedades de impacto em baixas temperaturas são descritas no pedido de patente EP 1448622. Ditas composições, também exibindo baixa fração extraível em hexano, compreendem um copolímero de propileno tendo uma fração insolúvel em xileno de não menos de 85% em peso e um copolímero de propileno com de 8 a 40% em peso de  $\alpha$ -olefina e tendo uma (MFR L) de 3 a 30 g/10 min. Os valores mencionados acima de (MFR L) são obtidos submetendo uma composição precursora tendo uma "MFR L" menor à degradação com peróxido. Entretanto, a degradação com peróxido aumenta o "índice de amarelo" das poliolefinas e as composições poliméricas de propileno assim obtidas, normalmente brancas, mudam para uma cor amarelada. Além disso, a degradação com peróxido normalmente resulta na formação de produtos químicos mal-cheirosos que podem prejudicar o uso de poliolefinas fracionadas em aplicações alimentícias tais como embalagens para congelador.

Portanto, é objetivo do presente invento prover novas composições poliolefinicas termoplásticas tendo um bom balanço de flexibilidade e de propriedades de impacto em baixas temperaturas em fluidez desejada, retendo ao mesmo tempo boas propriedades ópticas e evitando os problemas associados com a degradação com peróxidos.

O presente invento provê composições poliméricas de propileno compreendendo (percentagens em peso referindo-se à soma de A+B):  
(A) de 60 a 90% em peso de um copolímero de propileno com etileno contendo menos de 2,5% em peso, preferencialmente menos de 2 e mais preferencialmente na faixa

de 0,5 a 1,5% em peso de unidades de etileno; e  
 (B) de 10 a 40% em peso de um copolímero de propileno compreendendo de 15 a 35% em peso, preferencialmente de 18 a 30% em peso e mais preferencialmente de 20 a 28% em peso de unidades de etileno,

5 dita composição polimérica tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de menos de 10 g/10 min., preferencialmente de menos de 5 e mais preferencialmente na faixa de 0,5 a 4 g/10 min.

10 Preferencialmente, as composições poliméricas de propileno do presente invento compreendem de 70 a 88%, mais preferencialmente de 75 a 88% em peso de componente (A) e de 12 a 30%, preferencialmente de 12 a 25% em peso de componente (B).

15 Numa forma preferida de realização, o componente (A) das composições poliméricas de propileno do presente invento tem uma fração solúvel em xileno a 25°C menor que 3,5% em peso. A fração solúvel em xileno é determinada de acordo com o método descrito abaixo.

Para as composições poliméricas de propileno mais preferidas do presente invento, o valor da equação

$$XS_{(tot)} \times [C_{2(tot)} - C_{2(A)}] \quad (1)$$

20 é maior ou igual a 35, preferencialmente maior que 65, em que  $C_{2(A)}$  é a percentagem molar de comonômeros no copolímero (A),  $C_{2(tot)}$  é a percentagem molar total de comonômeros na composição polimérica de propileno e  $XS_{(tot)}$  é a fração solúvel em xileno total da composição polimérica de propileno (percentagem em peso).

25 Foi surpreendentemente descoberto que quando o valor da equação (1) é maior que os valores críticos mencionados acima, as composições poliméricas de propileno do presente invento exibem um balanço favorável de rigidez (módulo flexional), resistência a impacto (em termos da temperatura de transição dúctil/quebradiço) e transparência (névoa).

30 A distribuição de pesos moleculares da composição polimérica de propileno do presente invento medida pelo método exposto abaixo é maior que 3,5 e preferencialmente é maior que 4.

35 As composições poliméricas de propileno de acordo com o presente invento têm tipicamente um módulo flexional menor que 1200 MPa, preferencialmente compreendido na faixa de 750 a 1000 MPa e uma temperatura de transição dúctil/quebradiço não maior que 5°C, preferencialmente na faixa de -20 a 0°C. Além disso, ditas composições poliméricas de propileno têm tipicamente um valor de névoa medido numa placa de 1 mm não maior que 40%, preferencialmente não maior que 30%.

O valor da viscosidade intrínseca do componente (B) é

normalmente compreendido entre 0,5 dL/g e 3,5 dL/g, preferencialmente entre 0,8 dL/g e 2,0 dL/g.

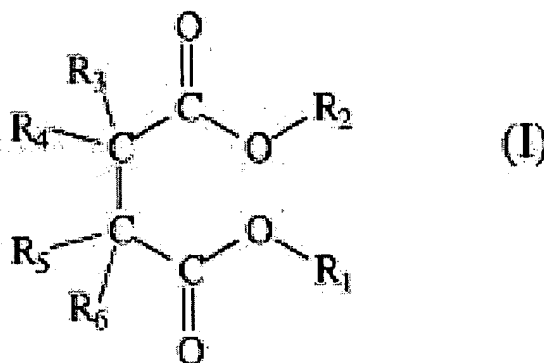
As composições poliméricas de propileno do presente invento são caracterizadas por um valor de índice de amarelo menor que 1,0 e são adicionalmente caracterizadas por uma baixa fração extraível em hexano, menor que 6,0% em peso, preferencialmente menor que 5,0% em peso.

As composições poliméricas de propileno do presente invento podem ser preparadas por polimerização seqüencial em pelo menos dois estágios, com cada estágio de polimerização subsequente sendo conduzido na presença do material polimérico formado na reação de polimerização imediatamente precedente, em que o copolímero (A) é normalmente preparado em pelo menos um primeiro estágio de polimerização e o copolímero (B) é normalmente preparado em pelo menos um segundo estágio de polimerização.

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 poliméricas de propileno 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 WO 00/63261.

Preferencialmente, o componente catalítico sólido compreende Mg, Ti, halogênio e um doador de elétrons escolhido dentre os succinatos de fórmula (I):



em que os radicais R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, iguais ou diferentes um do outro, são grupos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineares

ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais de  $R_3$  a  $R_6$ , iguais ou diferentes uns dos outros, são hidrogênio ou um grupo  $C_1$ - $C_{20}$  linear ou ramificado, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais de  $R_3$  a  $R_6$  que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem estar ligados 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 de  $R_3$  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, alcenila, 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 (desalcoholizado ou como tal) em  $\text{TiCl}_4$  frio (geralmente a  $0^\circ\text{C}$ ); a mistura é aquecida a até de 80 a  $130^\circ\text{C}$  e mantida nesta temperatura por de 0,5 a 2 horas. O tratamento com  $\text{TiCl}_4$  pode ser executado uma ou mais vezes. O doador interno pode ser adicionado durante o tratamento com  $\text{TiCl}_4$  e o tratamento com o composto doador de elétrons pode ser repetido uma ou mais vezes. Geralmente, o succinato de fórmula (I) é usado numa razão molar com relação ao  $\text{MgCl}_2$  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 europeia EP-A-395083 e no pedido de patente internacional WO 98/44001. 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  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  e preferencialmente de entre 50 e  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) maior que  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ , preferencialmente entre 0,2 e  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ . A porosidade (método do Hg) devida a poros com raios de até  $10.000 \text{ \AA}$  varia geralmente de 0,3 a  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , preferencialmente de 0,45 a  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

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  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  e  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ .

Os compostos doadores de elétrons externos incluem compostos de silício, éteres, ésteres tais como 4-etoxibenzoato de etila, aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas e os 1,3-diéteres. Uma outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela dos compostos de silício de fórmula  $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ , em que a e b são inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma  $(a + b + c) = 4$ ;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  e  $\text{R}^7$  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, dicitlopentildimetoxissilano, 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 usado numa quantidade tal que resulte numa razão molar entre o composto organoalumínio e o dito composto doador de elétrons de 0,1 a 500.

O processo de polimerização pode ser executado em fase gasosa e/ou em fase líquida, em reatores contínuos ou em lotes, tais como reatores de leite fluidizado ou em lama. Por exemplo, é possível executar a polimerização do polímero de propileno (A) em fase líquida, usando propileno líquido como diluente, enquanto o estágio de copolimerização para obter a fração copolimérica de propileno (B)

é executada em fase gasosa, sem estágios intermediários exceto pela desgaseificação parcial dos monômeros. Alternativamente, todos os estágios de polimerização seqüencial podem ser executados em fase gasosa. O tempo de reação, temperatura e pressão das etapas de polimerização não são críticos, entretanto as temperaturas para a preparação das frações (A) e (B), que podem ser iguais ou diferentes, são usualmente de 50 a 120°C. A pressão de polimerização preferencialmente varia de 0,5 a 12 MPa se a polimerização for executada em fase gasosa. O sistema catalítico pode ser pré-contatado (prepolimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O peso molecular da composição polimérica de propileno é regulado usando reguladores conhecidos, tais como hidrogênio.

De acordo com uma forma preferida de realização, o polímero de propileno (A) é produzido por um processo de polimerização em fase gasosa executado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas. Dito processo de polimerização é descrito na patente européia EP 782587.

O processo é executado numa primeira e numa segunda zonas de polimerização interconectadas, nas quais propileno e etileno ou propileno e  $\alpha$ -olefinas são alimentados na presença de um sistema catalítico e a partir das quais o polímero produzido é descarregado. As partículas poliméricas em crescimento fluem através da primeira de ditas zonas (elevadora) sob condições de fluidização rápida, deixam dita primeira zona de polimerização e entram na segunda de ditas zonas de polimerização (abaixadora) através da qual elas fluem de forma densificada sob a ação da gravidade, deixam dita segunda zona de polimerização e são reintroduzidas na dita primeira zona de polimerização, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as duas zonas de polimerização. Geralmente, as condições de fluidização rápida na primeira zona de polimerização são estabelecidas pela alimentação da mistura de monômeros gasosos abaixo do ponto de reintrodução do polímero em crescimento em dita primeira zona de polimerização. A velocidade do gás de transporte na primeira zona de polimerização é maior que a velocidade de transporte sob as condições de operação e é normalmente de entre 2 e 15 m/s. Na segunda zona de polimerização, em que o polímero flui de forma densificada sob a ação da gravidade, são alcançados altos valores de densidade do sólido que se aproximam da densidade aparente do polímero; um ganho positivo de pressão pode assim ser obtido ao longo da direção de fluxo, de modo que se torna possível reintroduzir o polímero na primeira zona de reação sem a ajuda de meios mecânicos. Desta forma, é estabelecida uma circulação em "laço", que é definida pelo balanço das pressões entre as duas zonas de polimerização e pela perda de carga introduzida no sistema. Opcionalmente, um ou mais gases inertes, tais como nitrogênio ou um hidrocarboneto alifático, são mantidos nas zonas de polimerização, em quantidades tais que a soma das pressões parciais dos gases inertes esteja

preferencialmente entre 5 e 80% da pressão total dos gases. Os parâmetros de operação tais como, por exemplo, a temperatura são aqueles usuais nos processos de polimerização de olefinas em fase gasosa, por exemplo de entre 50 e 120°C. O processo pode ser executado sob pressão de operação de entre 0,5 e 10 MPa, preferencialmente de entre 1,5 e 6 MPa. Preferencialmente, os vários componentes catalíticos são alimentados à primeira zona de polimerização, em qualquer ponto de dita primeira zona de polimerização. Entretanto, eles também podem ser alimentados em qualquer ponto da segunda zona de polimerização. Os reguladores de pesos moleculares conhecidos do estado da técnica, particularmente hidrogênio, podem ser usados para regular o peso molecular do polímero em crescimento.

No segundo estágio do processo de polimerização particularmente preferido, o copolímero de propileno/etileno (B) é produzido num reator convencional de fase gasosa e leito fluidizado na presença do material polimérico e do sistema catalítico proveniente da etapa de polimerização precedente. A mistura de polimerização é descarregada da zona abaixadora para um separador gás-sólido, e subseqüentemente é alimentada ao reator de fase gasosa e leito fluidizado operando sob condições convencionais de temperatura e pressão.

As composições poliméricas de propileno do presente invento também podem ser obtidas separadamente preparando os ditos copolímeros (A) e (B), operando com os mesmos catalisadores e substancialmente sob as mesmas condições de polimerização ilustradas anteriormente e subseqüentemente misturar ditos copolímeros no estado fundido usando aparelhos misturadores convencionais, tais como extrusoras de rosca dupla.

As composições poliméricas de propileno do presente invento podem adicionalmente compreender aditivos freqüentemente empregados no campo das poliolefinas, tais como antioxidantes, estabilizantes de luz, agentes nucleantes, antiácidos, corantes e cargas.

As aplicações principais das composições poliméricas de propileno do presente invento são na produção de folhas para aplicações de termoformação e a produção de artigos a partir da técnica de moldagem por sopro. Os artigos termoformados compreendendo as composições poliméricas de propileno do presente invento têm boa flexibilidade e boas propriedades de impacto em baixas temperaturas e também são dotados de boa transparência. Devido ao baixo teor de fração extraível em hexano das composições poliolefínicas do presente invento e à ausência de produtos finais mal-cheirosos da degradação com peróxidos, os artigos assim obtidos são particularmente adequados para aplicações alimentícias, particularmente para copo e caixa usados na embalagem de comida congelada.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar e não para

limitar o presente invento.

### Exemplos

Os dados dos materiais poliméricos de propileno foram obtidos de acordo com os seguintes métodos:

#### Fração solúvel em xileno

2,5 g de polímero e 250 mL de o-xileno 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 o líquido filtrado foi dividido em duas alíquotas de 100 mL. Uma das alíquotas de 100 mL do líquido filtrado foi vertida 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.

#### Teor de comonômero (C<sub>2</sub>)

Por espectroscopia IR. O teor de comonômero do componente (B) foi determinado na fração "amorfa" precipitada do polímero. A fração "amorfa" precipitada foi obtida como segue: a uma alíquota de 100 mL do líquido filtrado obtido como descrito acima foram adicionados 200 mL de acetona sob agitação vigorosa. A precipitação deve ter sido completa como evidenciado por uma separação clara sólido-solução. O sólido assim obtido foi filtrado numa tela metálica tarada e secado em vácuo a 70°C até que fosse atingido peso constante.

#### Razão molar dos gases alimentados

Determinada por cromatografia gasosa.

#### Taxa de fluxo de fundido (MFR)

Determinada de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg).

#### Viscosidade Intrínseca

Determinada em tetrahidronaftaleno a 135°C.

#### Peso molecular numérico médio e peso molecular ponderal médio

A determinação dos pesos moleculares e da distribuição de pesos moleculares Mw/Mn foi executada por cromatografia de permeação a gel (GPC) a 145°C em 1,2,4-triclorobenzeno usando uma aparelho GPC modelo 150C da empresa Waters. Os dados foram avaliados por meio do software Win-GPC da empresa HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software GmbH, Ober-

Hilbersheim. As colunas foram calibradas por meio de padrões de polipropileno tendo pesos moleculares de 100 a 107 g/mol.

Módulo flexional

Determinado de acordo com a norma ISO 178.

5

Tensão na deformação e ruptura

Determinada de acordo com a norma ISO 527.

Alongamento na deformação e ruptura

Determinado de acordo com a norma ISO 527.

Resistência a impacto IZOD

10

Determinada de acordo com a norma ISO 180/1A.

Temperatura de transição dúctil/quebradiço (D/B)

De acordo com este método a resistência a impacto bi-axial é determinada através do impacto com um martelo golpeador computadorizado automático.

15

As amostras de teste circulares foram obtidas por corte com um punção circular (38 mm de diâmetro). Elas foram condicionadas por pelo menos 12 horas a 23°C e 50% de umidade relativa e então foram postas num banho termostático na temperatura de teste por 1 hora. A curva força-tempo foi detectada durante o impacto de um martelo golpeador (5,3 kg, punção hemisférico com diâmetro de meia polegada) sobre uma amostra circular apoiada em um suporte anular. A máquina usada foi uma CEAST tipo 6758/000 modelo no. 2.

20

A temperatura de transição D/B é a temperatura em que 50% das amostras sofrem uma ruptura frágil quando submetidas ao teste de impacto mencionado acima.

25

As placas para as medidas de D/B, tendo dimensões de 127 x 127 x 1,5 mm foram preparadas de acordo com o seguinte método.

A prensa de injeção foi uma Negri Bossi™ tipo (NB 90) com uma força de sujeição de 90 toneladas. O molde foi uma placa retangular (127 x 127 x 1,5 mm).

30

Os principais parâmetros de processo são relatados abaixo:

Pressão de fundo (bar)	20
Tempo de injeção (s)	3
Pressão máxima de injeção (MPa)	14
Pressão hidráulica de injeção (MPa)	6 - 3
35 Primeira pressão de recalque (MPa)	4 ± 2
Primeiro tempo de recalque (s)	3
Segunda pressão de recalque (MPa)	3 ± 2
Segundo tempo de recalque (s)	7

Tempo de resfriamento (s)	20
Temperatura do molde (°C)	60

A temperatura de fusão é de entre 220 e 280°C.

Névoa (em placas de 1 mm)

5 De acordo com o método usado, amostras de 5 x 5 cm foram cortadas de placas moldadas de 1 mm de espessura e o valor de névoa foi medido usando uma unidade fotométrica Gardner conectada a um instrumento Hazemeter type UX-10 ou equivalente tendo uma fonte de luz G.E. 1209 com filtro "C". Amostras de referência de valor conhecido de névoa foram usadas para calibrar o instrumento. As  
10 placas a serem testadas foram produzidas de acordo com o método a seguir. Foram moldadas placas de 75 x 75 x 1 mm com uma máquina de moldagem por injeção GBF Plastiniector G235/90, 90 toneladas, sob as seguintes condições de processamento.

Velocidade de rotação da rosca:	120 rpm
Pressão de fundo:	10 bar
15 Temperatura de fusão:	260°C
Tempo de injeção:	5 s
Troca para pressão de recalque:	50 bar
Pressão de recalque do primeiro estágio:	30 bar
Pressão do segundo estágio:	20 bar
20 Perfil da pressão de recalque:	Primeiro estágio 5 s Segundo estágio 10 s
Tempo de resfriamento:	20 s
Temperatura da água do molde:	40°C

Extraíveis em hexano

25 A fração extraível em hexano foi determinada de acordo com o método da FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, seção 1520, anexo B) no polímero formado em itens de 100 µm de espessura.

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

30 Determinados por DSC com uma variação de temperatura de 20°C por minuto.

Índice de Amarelo

A determinação do Índice de amarelo (YI) foi obtida pela medida direta das coordenadas tristímulo X, Y e Z em péletes usando um colorímetro tristímulo capaz de avaliar o desvio de uma cor de objeto a partir de um padrão branco pré-estabelecido para o amarelo numa faixa dominante de comprimentos de onda entre  
35 570 e 580 nm. As características geométricas do aparelho devem permitir a visão perpendicular da luz refletida por dois raios de luz que atingem a amostra a 45°, num ângulo de 90° entre eles, provenientes de uma "Fonte C" de acordo com o padrão CIE.

Após a calibração, o recipiente de vidro é preenchido com os péletes a serem testados e as coordenadas X, Y e Z são obtidas para calcular o índice de amarelo de acordo com a seguinte equação:

$$YI = 100 * (1,274976795 * X - 1,058398178 * Z) / Y$$

5

#### Exemplos de 1 a 4

O catalisador Ziegler-Natta foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48 a 55 da patente europeia EP 728769. O trietilalumínio (TEAL) foi usado como cocatalisador e o dicitlopentildimetoxisilano como doador externo, com as razões em peso indicadas na Tabela 1.

10

As composições poliméricas de propileno dos exemplos foram preparadas num processo de polimerização de duas etapas, em que o copolímero (A) foi preparado na primeira etapa de polimerização pela adição dos monômeros e do sistema catalítico a um reator de polimerização em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas, uma elevadora e uma abaixadora, como descrito na patente europeia EP 782587. A mistura de polimerização foi descarregada de dito reator, transportada até um separador gás-sólido e o material polimerizado foi enviado a um reator de fase gasosa de leito fluidizado convencional em que foi produzido o copolímero (B) de propileno/etileno. As condições de operação são indicadas na Tabela 1.

15

20

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

25

As composições poliméricas de propileno foram adicionadas com os aditivos indicados na Tabela 2 e extrusadas numa extrusora de rosca dupla Berstorff (L/D = 33) sob as seguintes condições de operação.

Temperatura da seção de alimentação:	190 - 210°C
Temperatura de fusão:	240°C
Temperatura da seção do molde:	230°C
Taxa de fluxo:	16 kg/h
Velocidade de rotação:	250 rpm

30

As propriedades medidas nas amostras estão coletadas na

Tabela 2.

TABELA 1

EXEMPLO		1	2	3	4
TEA/Doador	g/g	6	6	6	6,5
TEA/Catalisador	g/g	5	5	5	5
<i>Componente A</i>					

Temperatura	°C	78	78	78	78
Pressão	MPa	27	27	27	27
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol	0,0020	0,0035	0,0025	0,0025
MFR	g/10'	0,75	1,10	0,9	0,93
C <sub>2</sub> (A)	% p	1,15	1,00	1,10	0,90
X.S.	% p	2	1,19	2,6	2
<i>Componente B</i>					
Temperatura	°C	80	80	80	80
Pressão	bar	19	19	19	19
Fração	% p	22	18	16	21
C <sub>2</sub> (B)	% p	22	22	24	19
C <sub>2</sub> - / C <sub>2</sub> - + C <sub>3</sub> -	mol/mol	0,11	0,11	0,13	0,10
<i>Composição final</i>					
MFR	g/10'	1,5	1,3	1,3	1,4
C <sub>2</sub> (tot)	% p	5,65	5,00	4,80	4,70
X.S. (tot)	% p	19,5	15,5	15,3	16,5
X.S.I.V.	dL/g	1,36	1,46	1,26	1,41

TABELA 2

EXEMPLO		1	2	3	4
<i>Formulação dos péletes</i>					
Irganox 1010	% p	0,05	0,05	0,05	
Irgafos 168	% p	0,1	0,1	0,01	
Estearato de cálcio	% p	0,04	0,04	0,04	0,05
Millad 3988	% p	0,18	0,18	0,18	0,18
Irganox B225	% p	-	-	-	0,150
Óleo OB 22 AT	% p	-	-	0,05	0,05
<i>Caracterização</i>					
Módulo flexional	MPa	825	940	1035	1010
Tensão na deformação	MPa	24,4	24,4	28,3	27,1
Alongamento na deformação	%	21,3	21,3	16,1	16,9
Tensão na ruptura	MPa	26,5	26,5	21,7	21,4
IZOD 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	67,3	66	62,3	NB
IZOD 0°C	kJ/m <sup>2</sup>	44,1	36,8	24,0	30,0
IZOD -20°C	kJ/m <sup>2</sup>	3,4	3,1	2,4	2,9
Temperatura de transição D/B	°C	-19,6	-9,3	-5,8	-7
Névoa (em placa de 1 mm)	%	16,8	15,8	15,1	15,3

Irganox 1010 - antioxidante fenólico e estabilizante de longa duração fornecido por Ciba

Specialty;

Irganox B225 fornecido por Ciba;

Irgafos 168 - Estabilizante fornecido por Ciba;

Millad 3988 - Agente nucleante fornecido por Milliken Europe;

5 GMS 90 - agente anti-estática fornecido por Ciba Specialty Chemicals S.p.A.

### Reivindicações

1. "Composição polimérica de propileno", **caracterizada** pelo fato de compreender (percentagens em peso referindo-se à soma de A+B):

5 (A) de 60 a 90% em peso de um copolímero de propileno com etileno contendo menos de 2,5% em peso de unidades de etileno; e

(B) de 10 a 40% em peso de um copolímero de propileno compreendendo de 15 a 35% em peso de unidades de etileno,

dita composição polimérica tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de menos de 10 g/10 min.

10 2. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato que o copolímero (A) contém menos de 2% em peso de unidades derivadas de etileno.

15 3. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato que o componente (B) compreende de 18 a 30% de unidades de etileno.

4. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato que a taxa de fluxo de fundido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) é de menos de 5.

20 5. "Composição", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de compreender de 70 a 88% em peso de componente (A) e de 12 a 30% em peso de componente (B).

25 6. "Processo para preparar uma composição polimérica de propileno", de acordo com as reivindicações de 1 a 5, compreendendo pelo menos duas etapas de polimerização seqüenciais em que o copolímero (A) é preparado em pelo menos uma primeira etapa de polimerização e o copolímero (B) é preparado em pelo menos uma segunda etapa de polimerização, **caracterizado** pelo fato que o copolímero (A) é produzido por um processo de polimerização em fase gasosa executado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas.

30 7. "Artigo termoformado", **caracterizado** pelo fato de compreender a composição polimérica de propileno de acordo com as reivindicações de 1 a 5.

8. "Artigo", de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de ter um índice de amarelo de menos de 1,0.

## Resumo

**Composição polimérica de propileno para**

**termoformação.** O presente invento descreve uma composição polimérica de propileno compreendendo (percentagens em peso referindo-se à soma de A+B):

5 (A) de 60 a 90% em peso de um copolímero de propileno com etileno contendo menos de 2,5% em peso de unidades de etileno; e

(B) de 10 a 40% em peso de um copolímero de propileno compreendendo de 15 a 35% em peso de unidades de etileno,

10 dita composição polimérica tendo um valor de taxa de fluxo de fundido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de menos de 10 g/10 min.