



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

(11) PI 0515842-7 B1

(22) Data do Depósito: 05/09/2005

(45) Data de Concessão: 11/07/2017



(54) Título: COMPOSIÇÕES POLIOLEFÍNICAS ELASTOMÉRICAS

(51) Int.Cl.: C08L 23/10; C08F 110/06; C08F 4/651

(30) Prioridade Unionista: 04/10/2004 EP 04023627.5, 07/10/2004 US 60/616,824

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

(72) Inventor(es): PAOLA MASSARI; ANDREAS NEUMANN; GIANNI COLLINA; OFELIA FUSCO

Composições poliolefinicas elastoméricas.

Refere-se o presente invento a composições poliolefinicas elastoméricas e ao processo para a sua preparação.

5 Como é sabido, o polipropileno isotático, embora sendo dotado de uma combinação excepcional de propriedades excelentes, é afetado pela desvantagem de propriedades de resistência a impacto insuficiente em temperaturas relativamente baixas e baixo alongamento.

10 De acordo com os ensinamentos do estado da técnica, é possível evitar as ditas desvantagens sem afetar sensivelmente as outras propriedades do polímero, pela adição de borracha. Isto é obtido pela modificação do processo de síntese ou pela mistura do polipropileno com borrachas.

15 As modificações do processo de síntese compreendem, após polimerizar propileno em polímero isotático, copolimerizar misturas de etileno e propileno na presença do polímero isotático. Os processos e composições representativos do estado da técnica são descritos nas patentes US 3 200 173, US 3 629 368, US 3 670 053, US 6 313 227 e pedido de patente européia 0 077 532.

20 As composições poliolefinicas descritas no pedido de patente européia EP 03007669.9 (publicado como WO2004/087807) possuem alta rigidez e boa resistência a impactos. O dito balanço de propriedades é alcançado por uma composição que compreende (A) um homopolímero ou copolímero cristalino de propileno tendo um índice de polidispersidade amplo e (B) um copolímero elastomérico de etileno em que o teor de etileno da fração coletada a 90°C como resultado de um fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF) satisfaz uma relação específica. A desvantagem destas composições é que elas não têm um alongamento satisfatório.

25 A composição poliolefinica descrita no pedido de patente EP 4012148.5 possui um alongamento na ruptura elevado e boa resistência a impacto. A desvantagem é que a rigidez não é tão alta quando o alongamento é alto. As composições com valores altos de alongamento na ruptura contêm altas quantidades de polímero elastomérico.

30 Foi descoberto que é possível obter composições de polipropileno com um balanço de propriedades particularmente vantajoso, em particular um alto alongamento na ruptura e boa resistência a impacto sem uma diminuição extraordinária nas propriedades de rigidez.

35 A vantagem da composição de acordo com o presente invento é que são alcançadas propriedades de alto alongamento com um teor relativamente baixo de polímero elastomérico na composição.

Uma outra vantagem é a rigidez relativamente alta da composição apesar do fato da composição exibir altos valores de alongamento na

ruptura.

Uma outra vantagem é que os artigos preparados com a composição de acordo com o presente invento podem ser usados para várias aplicações em baixas temperaturas sem falha dos artigos devido à boa resistência a impacto em termos tanto da temperatura de transição dúctil/quebradiço quanto da resistência a impacto Izod.

A composição de acordo com o presente invento pode ser facilmente convertida em vários tipos de artigos acabados e semi-acabados, em particular usando técnicas de moldagem por injeção e termoformação. O balanço particular de propriedades e altos valores de alongamento na ruptura tornam a presente composição adequada para o campo automotivo, em particular para pára-choques.

Assim, o presente invento se refere a uma composição polimérica olefínica compreendendo (em peso, a menos que especificado de outra forma):

- A) de 60 a 85%, preferencialmente de 65 a 80%, mais preferencialmente de 65 a 75%, de um homopolímero cristalino de propileno ou de um copolímero cristalino de propileno contendo 3% ou menos de etileno ou de α -olefinas C₄-C₁₀ ou suas combinações, dito homopolímero ou copolímero tendo um valor de Índice de Polidispersidade (P.I.) de 4,5 a 6, preferencialmente de 4,5 a 5,5, e um teor de pêntades isotáticas (mmmm), medido por RMN ¹³C na fração insolúvel em xileno a 25°C, maior que 96%, preferencialmente maior que 98%;
- B) de 15 a 40%, preferencialmente de 20 a 35%, mais preferencialmente de 25 a 35%, de um copolímero parcialmente amorfo de etileno contendo de 35 a 70%, preferencialmente de 40 a 55%, de propileno ou de α -olefinas C₄-C₁₀, ou de suas combinações, e opcionalmente proporções menores de um dieno.

A composição polimérica olefínica de acordo com o presente invento exibe um valor de alongamento na ruptura variando de 150 a 600%, preferencialmente de 200 a 500%, de acordo com o método ISO 527.

São características particularmente preferidas da composição de acordo com o presente invento:

- uma distribuição de pesos moleculares no componente (A), expressa pela razão $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, medida por GPC, variando de 6 a 9;
- um valor de razão $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ no componente (A), medido por GPC, igual ou maior que 2,5, em particular de 2,5 a 4,5, tipicamente de 3 a 4; e
- Módulo flexional (de acordo com a norma ISO 178) de 700 a 1500 MPa, mais preferencialmente de 900 a 1300 MPa;
- Taxa de fluxo de fundido (MFR) de 0,5 a 45 g/10 min., mais preferencialmente de 2 a 20 g/10 min. (de acordo com a norma ISO 1133, medido a 230°C, 2,16 kg de carga).

A composição de acordo com o presente invento exhibe preferencialmente valores de resistência a impacto em termos da temperatura de transição dúctil/quebradiço de menos de -50°C . A resistência a impacto Izod de dita composição é preferencialmente acima de 12 kJ/m^2 a 23°C e acima de 7 kJ/m^2 a 0°C .

5 O termo "copolímero", como usado aqui, se refere a ambos polímeros com duas unidades recorrentes diferentes e polímeros com mais de duas unidades recorrentes diferentes, tais como terpolímeros, na cadeia.

O componente (A) é preferencialmente um homopolímero de propileno.

10 A estereorregularidade do polímero do componente (A) é do tipo isotática.

Os copolímeros de componentes (A) e (B) contêm unidades recorrentes derivadas de etileno e/ou de buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1 e octeno-1, ou suas combinações. O comonômero preferido é o etileno. A quantidade total de etileno copolimerizado é preferencialmente de 9 a 20% em peso. O copolímero (B) pode opcionalmente conter unidades recorrentes derivadas de um dieno, conjugado ou não, tal como butadieno-1, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno e etilideno-norborneno-1. O dieno, quando presente, está tipicamente presente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso com relação ao peso do copolímero.

20 Como previamente dito, as composições do presente invento podem ser preparadas com um processo de polimerização compreendendo pelo menos dois estágios, em que no primeiro estágio os monômeros relevantes são polimerizados para formar o componente (A) e nos estágios seguintes as misturas de etileno-propileno, etileno-propileno e uma ou mais α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, etileno e uma ou mais α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ e, opcionalmente, um dieno, são polimerizadas para formar o componente (B).

Assim, o presente invento se refere também a um processo para preparar as composições previamente ditas por uma polimerização seqüencial compreendendo pelo menos duas etapas seqüenciais, em que os componentes (A) e (B) são preparados em etapas subseqüentes separadas, operando em cada etapa, exceto na primeira etapa, na presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente. O catalisador é adicionado somente na primeira etapa, entretanto, sua atividade é tal que ele ainda está ativo por todas as etapas subseqüentes. O componente (A) é preferencialmente preparado em um ou dois estágios de polimerização. A ordem dos estágios de polimerização não é uma característica crítica do processo, entretanto, o componente (A) é preferencialmente preparado antes do componente (B).

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

Por exemplo, é possível executar o estágio de polimerização de propileno usando propileno líquido como diluente, e o estágio seguinte de copolimerização em fase gasosa, sem estágios intermediários exceto para a desgaseificação parcial do propileno.

5 Exemplos de reatores adequados são reatores agitados continuamente operados, reatores cíclicos, reatores de leito fluidizado ou reatores de leito em pó horizontal ou verticalmente agitados. Naturalmente, a reação também pode ser realizada numa pluralidade de reatores conectados em série.

10 É possível executar a polimerização numa cascata de reatores agitados de fase gasosa, que são conectados em série e em que o leito pulverulento de reação é mantido em movimento por meio de um agitador vertical. O leito de reação geralmente compreende o polímero que é polimerizado no respectivo reator.

15 A polimerização de propileno para formar o componente (A) pode ser feita na presença de etileno e/ou de uma ou mais α -olefinas C₄-C₁₀, tais como, por exemplo, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1 e octeno-1, ou suas combinações.

Como previamente dito, a copolimerização de etileno com propileno (preferida) e/ou com outras α -olefinas C₄-C₁₀ para formar o componente (B) pode ocorrer na presença de um dieno.

20 O componente (B) é parcialmente solúvel em xileno à temperatura ambiente (i.e., 25°C). A quantidade da fração solúvel em xileno do componente (B) à temperatura ambiente varia tipicamente de 60 a 92% em peso. A viscosidade intrínseca de dita fração geralmente varia de 1,8 a 4 dL/g, preferencialmente de 2,5 a 3,5 dL/g.

25 O tempo de reação, a pressão e a temperatura, relativos às etapas de polimerização não são críticos, entretanto é melhor que a temperatura seja de 20 a 150°C, em particular de 50 a 100°C. A pressão pode ser atmosférica ou maior.

A regulagem do peso molecular é realizada pelo uso de reguladores conhecidos, em particular hidrogênio.

30 As composições do presente invento também podem ser produzidas por um processo de polimerização executado em pelo menos duas zonas interconectadas. O dito tipo de processo é ilustrado no pedido de patente européia 782 587.

35 Em detalhes, o processo mencionado acima compreende alimentar um ou mais monômeros em ditas zonas de polimerização na presença de catalisador sob condições de polimerização e coletar o polímero produzido de ditas zonas de polimerização. No dito processo, as partículas de polímero em crescimento fluem para cima através de uma (primeira) de ditas zonas de polimerização (elevador) sob condições

de fluidização rápida, deixa o dito elevador e entra numa outra (segunda) zona de polimerização (abaixador) através da qual eles fluem para baixo numa forma densificada sob a ação da gravidade, deixam dito abaixador e são reintroduzidos no elevador, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre o elevador e o abaixador.

5 No abaixador, são alcançados altos valores de densidade, que se aproximam da densidade aparente do polímero. Um ganho positivo em pressão pode assim ser obtido ao longo da direção de fluxo, de modo que torna possível reintroduzir o polímero no elevador sem a ajuda de meios mecânicos. Desta forma, é estabelecida uma circulação em laço, que é definida pelo balanço de pressões entre as
10 zonas de polimerização e pela perda de calor introduzido no sistema.

Geralmente, a condição de fluidização rápida é estabelecida pela alimentação de uma mistura gasosa compreendendo os monômeros relevantes a dito elevador. É preferível que a alimentação da mistura gasosa seja efetuada abaixo do ponto de reintrodução do polímero em dito elevador pelo uso, onde apropriado, de meios
15 distribuidores de gás. A velocidade de transporte de gás no elevador é maior que a velocidade de transporte sob as condições de operação, preferencialmente de 2 a 15 m/s.

Geralmente, o polímero e a mistura gasosa que deixa o elevador são transportados para uma zona de separação de sólido/gás. A separação de
20 sólido/gás pode ser efetuada pelo uso de meios de separação convencionais. A partir da zona de separação, o polímero entra no abaixador. A mistura gasosa que sai da zona de separação é comprimida, resfriada e transferida, se apropriado com a adição de monômeros de composição e/ou de reguladores de pesos moleculares, para o elevador. A transferência pode ser efetuada por meio de uma linha de reciclagem para a mistura
25 gasosa.

O controle do polímero que circula entre as duas zonas de polimerização pode ser efetuado pela medição da quantidade de polímero que deixa o abaixador usando meios adequados para controlar o fluxo de sólidos, tais como válvulas
mecânicas.

30 Os parâmetros de operação, tais como temperatura, são aqueles usuais no processo de polimerização de olefinas em fase gasosa, por exemplo de entre 50 e 120°C.

Este processo pode ser executado sob pressões de operação de entre 0,5 e 10 MPa, preferencialmente de entre 1,5 e 6 MPa.

35 Vantajosamente, um ou mais gases inertes são mantidos nas zonas de polimerização, em quantidades tais que a soma das pressões parciais dos gases inertes seja preferencialmente de entre 5 e 80% da pressão total dos gases. O gás inerte pode ser nitrogênio ou propano, por exemplo.

O vários catalisadores são alimentados ao elevador em qualquer ponto deste. Entretanto, eles também podem ser alimentados em qualquer ponto do abaixador. O catalisador pode estar em qualquer estado físico, portanto podem ser usados catalisadores no estado sólido ou líquido.

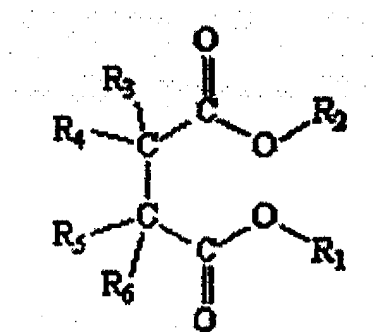
5 Preferencialmente, o catalisador de polimerização é um catalisador Ziegler-Natta compreendendo um componente catalítico sólido compreendendo:

- a) Mg, Ti e halogênio e pelo menos dois compostos doadores de elétrons, dito componente catalítico sendo caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos
10 compostos doadores de elétrons, que está presente numa quantidade de 15 a 50% molar com relação à quantidade total de doadores, é escolhido dentre os ésteres do ácido succínico que não são extraíveis, sob as condições descritas acima, em mais de 20% molar e pelo menos um outro composto doador de elétrons que é extraível, sob as mesmas condições, em mais de 30% molar;
- 15 b) um composto alquilalumínio e, opcionalmente (mas preferencialmente),
c) um ou mais compostos doadores de elétrons (doador externo).

Os ésteres de ácidos succínicos não extraíveis por mais de 20% em moles são definidos como succinatos não extraíveis. Os compostos doadores de elétrons extraíveis por mais de 30% em moles são definidos como compostos doadores de elétrons extraíveis.
20

Preferencialmente, é usado um succinato que é não extraível em mais de 15% e um outro composto doador de elétrons que seja extraível em mais de 35%.

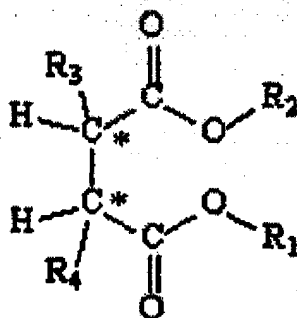
Os succinatos não extraíveis são preferencialmente escolhidos dentre succinatos de fórmula (I) abaixo:
25



em que os radicais R_1 e R_2 , iguais ou diferentes entre si, são grupos C_1 - C_{20} , lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais de R_3 a R_6 , iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou grupos C_1 - C_{20} , lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais de R_3 a R_6
30

que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem ser unidos para formar um ciclo; com a condição de que quando de R_3 a R_5 são ao mesmo tempo hidrogênio, R_6 é um radical escolhido dentre grupos alquila primária ramificada, secundária ou terciária, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila tendo de 3 a 20 átomos de carbono, ou um grupo alquila linear tendo pelo menos quatro átomos de carbono, opcionalmente contendo heteroátomos.

Preferencialmente, a quantidade de succinatos não extraíveis é de entre 20 e 45% e mais preferencialmente de 22 a 40% em moles com relação à quantidade total dos compostos doadores de elétrons. Dentre os succinatos não extraíveis mencionados acima, são particularmente preferidos os succinatos de fórmula (II) abaixo:



em que os radicais R_1 e R_2 , iguais ou diferentes entre si, são grupos C_1 - C_{20} , lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais R_3 e R_4 , iguais ou diferentes entre si, são grupos C_1 - C_{20} , lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, com a condição de que pelo menos um deles é uma alquila ramificada; ditos compostos sendo, com relação aos dois carbonos assimétricos identificados na estrutura de fórmula (II), estereoisômeros dos tipos (S,R) ou (R,S) que estão presentes nas formas pura ou em misturas.

Dentre os compostos doadores de elétrons extraíveis, são particularmente preferidos os ésteres de ácidos orgânicos mono- ou dicarboxílicos tais como benzoatos, malonatos, ftalatos e certos succinatos. Eles são descritos na patente US 4 522 930 e na patente EP 45977, por exemplo. São particularmente adequados os ésteres de ácido ftálico. Os ftalatos de alquila são preferidos, tais como ftalato de diisobutila, de dioctila e de difenila, e o ftalato de benzil-butila.

O teste de extração é executado como segue:

A - Preparação do componente catalítico sólido

Num frasco de vidro de 500 mL de fundo redondo e quatro gargalos, purgado com nitrogênio, 250 mL de $TiCl_4$ foram introduzidos a $0^\circ C$. Sob agitação, foram introduzidos 10,0 g de $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$ (preparado de acordo com o

método descrito no exemplo 2 da patente US 4 399 054, porém operando a 3.000 rpm em vez de 10.000). Também foram adicionados 4,4 mmoles do composto doador de elétrons escolhido.

A temperatura foi elevada até 100°C e mantida por 120 min.

5 Então a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar e o líquido sobrenadante foi sifonado.

Foram adicionados 250 mL de TiCl₄ fresco. A mistura reagiu a 120°C por 60 min. sob agitação e, então, o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido (A) foi lavado seis vezes com hexano anidro (6 x 100 mL) a 60°C, secado sob vácuo e
10 analisado para a determinação quantitativa de Mg e de composto doador de elétrons. Foi assim determinada a razão do composto doador de elétrons para o Mg (razão A).

B - Tratamento de sólido (A)

Num reator de vidro de 250 mL com jaqueta, agitador mecânico e septo de filtração, foram introduzidos sob atmosfera de nitrogênio 190 mL de
15 hexano anidro, 19 mmoles de AlEt₃ e 2 g de componente catalítico preparado como descrito em A. A mistura foi aquecida a 60°C por 1 hora sob agitação (velocidade de agitação a 400 rpm). Após tal tempo, a mistura foi filtrada, lavada quatro vezes com n-hexano a 60°C e finalmente secada sob vácuo por 4 horas a 30°C. O sólido foi então
20 analisado para a determinação quantitativa de Mg e do composto doador de elétrons. Foi então determinada a razão molar do composto doador de elétrons para o Mg (razão B).

A extratibilidade do composto doador de elétrons é calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\% \text{ de ED extraído} = (\text{Razão A} - \text{Razão B}) / \text{Razão A}$$

Exemplos preferidos dos succinatos não extraíveis
25 mencionados acima são as formas (S,R) (S,R) pura ou em mistura, opcionalmente na forma racêmica, exemplos de succinatos a serem usados nos ditos componentes catalíticos acima são 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietila, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de dietila, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de dietila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de
30 dietila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dietila, 2,3-dibenzilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietila, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietila, 2,3-diisobutilsuccinato de dietila, 2,3-dineopentilsuccinato de dietila, 2,3-diisopentilsuccinato de dietila, 2,3-(1-trifluorometiletil)succinato de dietila, 2,3-(9-fluorenil)succinato de dietila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dietila, 2-t-butil-3-
35 isopropilsuccinato de dietila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dietila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dietila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de dietila, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-

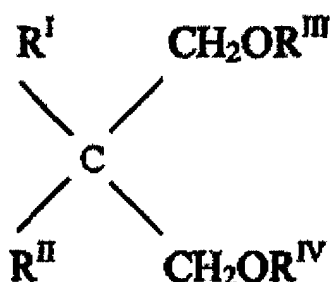
bis(trimetilsilil)succinato de diisobutila, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de diisobutila, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de diisobutila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de diisobutila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de diisobutila, 2,3-dibenzilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2,3-di-t-butilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisobutilsuccinato de diisobutila, 2,3-dineopentilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopentilsuccinato de diisobutila, 2,3-(1,1,1-trifluoro-2-propil)succinato de diisobutila, 2,3-n-propilsuccinato de diisobutila, 2,3-(9-fluorenil)succinato de diisobutila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de diisobutila, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de diisobutila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutila, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de diisobutila, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dineopentila, 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato de dineopentila, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dineopentila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-dibenzilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2,3-di-t-butilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisobutilsuccinato de dineopentila, 2,3-dineopentilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopentilsuccinato de dineopentila, 2,3-(1,1,1-trifluoro-2-propil)succinato de dineopentila, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentila, 2,3-(9-fluorenil)succinato de dineopentila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dineopentila, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de dineopentila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentila, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetrapropilsuccinato de dineopentila, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dineopentila.

São particularmente preferidos o 2,3-dibenzilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietila, 2,3-diisobutilsuccinato de dietila, 2,3-(1-trifluorometil-etil)succinato de dietila, 2,3-dibenzilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2,3-n-propilsuccinato de diisobutila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dineopentila, 2,3-dibenzilsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropilsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2,3-diisobutilsuccinato de dineopentila, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentila, 2-isopropil-3-

ciclohexilsuccinato de dineopentila.

O composto alquil-Al (b) é preferencialmente 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 compostos trialquilalumínio com haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio, tais como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$.

O doador externo (c) pode ser do mesmo tipo ou pode ser diferente dos succinatos de fórmulas (I) e (II). Compostos doadores de elétrons externos adequados incluem compostos de silício, éteres, ésteres tais como ftalatos, benzoatos, succinatos também tendo uma estrutura diferente daquelas de fórmulas (I) e (II), aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas e os 1,3-diéteres de fórmula geral (III):



em que R^I e R^{II} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1-C_{18} , cicloalquila C_3-C_{18} ou arila C_7-C_{18} ; R^{III} e R^{IV} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1-C_4 ; ou são os 1,3-diéteres em que o átomo de carbono na posição 2 pertence a uma estrutura cíclica ou policíclica composta de 5, 6 ou 7 átomos de carbono e contendo duas ou três insaturações.

Ésteres deste tipo são descritos nos pedidos de patente européia publicados 361493 e 728769.

Uma classe particularmente preferida de compostos doadores externos de elétrons é a dos compostos de silício de fórmula $R_a^7R_b^8Si(OR^9)_c$, 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^7 , R^8 e R^9 são grupos hidrocarboneto C_1-C_{18} opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos os compostos de silício em que a é 1, b é 1 e c é 2, pelo menos um de R^7 e R^8 é escolhido dentre grupos alquila ramificada, alcenila, alquileno, cicloalquila ou arila com de 3 a 10 átomos de carbono, opcionalmente contendo heteroátomos, e R^9 é um grupo alquila C_1-C_{10} , em particular metila. Exemplos de tais compostos preferidos de silício são ciclohexilmetildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e (1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-etilpiperidinildimetoxissilano, 3,3,3-

trifluoropropil-2-etilpiperidil-dimetoxisilano e (1,1,1-trifluoro-2-propil)-metildimetoxisilano. Além disso, são também preferidos os compostos de silício em que a é 0, c é 3, R^8 é um grupo alquila ramificada ou cicloalquila, opcionalmente contendo heteroátomos, e R^9 é metila. Exemplos de tais compostos preferidos de silício são ciclohexiltrimetoxisilano, t-

5

butiltrimetoxisilano e t-hexiltrimetoxisilano.

Exemplos específicos particularmente preferidos de compostos de silício são ciclohexilmetildimetoxisilano e dicitlopentildimetoxisilano.

10

Preferencialmente, o composto doador de elétrons (c) é usado numa quantidade tal que resulte numa razão molar entre o composto organoalumínio e dito composto doador de elétrons (c) de 0,1 a 500, mais preferencialmente de 1 a 300 e em particular de 3 a 100.

15

Como explicado acima, o componente catalítico sólido compreende, em adição aos doadores de elétrons acima, Ti, Mg e halogênio. Em particular, o componente catalítico compreende um composto de titânio, tendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio e os compostos doadores de elétrons mencionados acima suportados num haleto de Mg. O haleto de magnésio é preferencialmente $MgCl_2$ na forma ativa, que é largamente conhecido da literatura de patentes como suporte para catalisadores Ziegler-Natta. As patentes US 4 298 718 e US 4 495 338 foram as primeiras a descrever o uso destes compostos em catalisadores Ziegler-Natta. É sabido a partir destas patentes que os dihaletos de magnésio na forma ativa usados como suporte ou co-suporte em componentes de catalisadores para a polimerização de olefinas são caracterizados por espectros de raios-X em que a linha de difração mais intensa que aparece no espectro do haleto não ativo é diminuída em intensidade e é substituída por um halo cuja intensidade máxima é deslocada em direção a ângulos menores com relação àquele da linha mais intensa.

25

Os compostos de titânio preferidos são $TiCl_3$ e $TiCl_4$; além disso, também podem ser usados os haloalcoólatos de Ti de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, em que n é a valência do titânio, y é um número entre 1 e n , X é halogênio e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono.

30

A preparação do componente catalítico sólido pode ser executada de acordo com vários métodos, bem conhecidos e descritos no estado da técnica.

35

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

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 reagido diretamente com o composto de Ti ou pode ser previamente submetido a desalcoolização térmica controlada (de 80 a 130°C) para 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 suspendendo-se o aduto (desalcoolizado ou como tal) em TiCl_4 frio (geralmente 0°C); a mistura é aquecida até 80 a 130°C e mantida nesta temperatura por 0,5 a 2 horas. O tratamento com TiCl_4 pode ser executado uma ou mais vezes. O(s) composto(s) doador(es) de elétrons pode(m) ser adicionado(s) durante o tratamento com TiCl_4 .

Sem considerar o método de preparação usado, a quantidade final do(s) composto(s) doador(es) de elétrons é preferencialmente tal que a razão molar com relação ao MgCl_2 é de 0,01 a 1, mais preferencialmente de 0,05 a 0,5.

Os ditos componentes catalíticos e catalisadores são descritos nos pedidos de patente WO 00/63261, WO 01/57099 e WO 02/30998.

Outros catalisadores que podem ser usados no processo de acordo com o presente invento são catalisadores do tipo metalocênico, como descrito nas patentes US 5 324 800 e EP-A 0 129 368; são particularmente vantajosos os metalocenos bis-indenila ligados em ponte, por exemplo como descrito nas patentes US 5 145 819 e EP-A 0 485 823. Uma outra classe de catalisadores adequados é a dos assim chamados catalisadores de geometria restrita, como descrito nas patentes EP-A 0 416 815 (Dow), EP-A 0 420 436 (Exxon), EP-A 0 671 404, EP-A 0 643 066 e WO 91/04257.

Os catalisadores podem ser pré-contactados com pequenas quantidades de olefinas (prepolimerização).

As composições de acordo com o presente invento também podem conter aditivos comumente empregados no estado da técnica, tais como antioxidantes, estabilizantes de luz, estabilizantes de calor, agentes nucleantes, corantes e cargas.

Em particular, a adição de agentes nucleantes faz uma melhoria considerável em propriedades físico-mecânicas importantes, tais como o módulo flexional, temperatura de distorção por calor (HDT), resistência tênsil na deformação e transparência.

Exemplos típicos de agentes nucleantes são p-t-butilbenzoato e 1,3- e 2,4-dibenzilidenosorbitol.

Os agentes nucleantes são preferencialmente adicionados às composições do presente invento em quantidades variando de 0,05 a 2% em peso, mais preferencialmente de 0,1 a 1% em peso com respeito ao peso total.

A adição de cargas inorgânicas, tais como talco, carbonato de cálcio e fibras minerais, também produz melhorias em algumas propriedades mecânicas, tais como módulo flexional e HDT. O talco também tem um efeito nucleante.

Os particulares são dados nos seguintes exemplos, que são fornecidos para ilustrar sem limitar o presente invento.

Os dados relativos aos materiais poliméricos dos exemplos são determinados por meio dos métodos relatados abaixo.

- MFR: determinada de acordo com o método ISO 1133 (230°C, 2,16 kg);
- Viscosidade intrínseca $[\eta]$: medida em tetrahidronaftaleno a 135°C;
- \overline{Mn} (peso molecular numérico médio), \overline{Mw} (peso molecular ponderal médio) e \overline{Mz} (amplitude de peso molecular médio): medidos por meio de cromatografia de permeação a gel (GPC) em 1,2,4-triclorobenzeno; em detalhes, as amostras são preparadas a uma concentração de 70 mg/50 mL de BHT (CAS reg. nr. 128-37-0) estabilizada com 1,2,4-triclorobenzeno (250 $\mu\text{g/mL}$); as amostras são então aquecidas em 170°C por 2,5 horas para solubilizar; as medidas são tomadas num aparelho Waters GPCV2000 a 145°C a uma taxa de fluxo de 1,0 mL/min. usando o mesmo solvente estabilizado; foram usadas três colunas Polymer Lab em série (PIgel, 20 μm misturado com ALS, 300 x 7,5 mm);
- teor de etileno: por espectroscopia IR;
- Determinação do teor de pântades isotáticas: 50 mg de cada fração insolúvel em xileno foram dissolvidos em 0,5 mL de C_2Cl_4 . Os espectros RMN ^{13}C foram obtidos num espectrômetro Bruker DPX 400 (100,61 MHz, pulso de 90°C, 12 s de intervalo entre pulsos). Foram armazenados cerca de 3000 transientes 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, Inoue Y. et. al. e *Polymer*, 1994, 35, 339, Chujo R. et. al.).
- Índice de polidispersão (P.I.): medida da distribuição de pesos moleculares do polímero. Para determinar o valor de P.I., o módulo de separação em baixos valores de módulo, p.ex. 500 Pa, foi determinado a uma temperatura de 200°C pelo uso de um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por Rheometrics (USA), operando numa frequência de oscilação que aumenta de 0,1 rad/s a 100 rad/s. A partir do valor do módulo de separação, pode-se derivar o P.I. por meio da equação:

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

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

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

em que G' é o módulo de armazenagem e G'' é o módulo de perda.

- 5 - Frações solúvel e insolúvel em xileno: 2,5 g de polímero são dissolvidos em 250 cm³ de xileno a 135°C sob agitação. Após 20 minutos a solução é deixada a resfriar até 25°C, ainda sob agitação, e então é deixada a decantar por 30 minutos. O precipitado é filtrado com papel de filtro, a solução é evaporada em fluxo de nitrogênio, e o resíduo é secado sob vácuo a 80°C até atingir peso constante. Assim, calcula-se o percentual em peso de polímero solúvel e insolúvel à temperatura ambiente (25°C).
- 10 - Módulo flexional: determinado de acordo com o método ISO 178;
- IZOD: medida de acordo com o método ISO 180/1A;
- Determinação da temperatura de transição dúctil/quebradiço: Determinado de acordo com o método interno MA 17324, disponível sob solicitação.

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

15 As amostras circulares de teste são obtidas por corte com punção circular (38 mm de diâmetro). Elas são condicionadas por pelo menos 12 horas a 23°C e 50% de umidade relativa e então são colocados num banho termostático em temperatura de teste por 1 hora.

20 A curva força-tempo é detectada durante impacto de um martelo (5,3 kg, punção hemisférico com um diâmetro de 1,27 cm) em uma amostra circular repousando num anel de suporte. A máquina usada foi uma CEAST 6758/000 modelo no. 2.

A temperatura de transição dúctil/quebradiço significa a temperatura em que 50% das amostras sofrem quebra frágil quando submetidas ao dito teste de impacto.

25 As placas para medição de transição dúctil/quebradiço, tendo dimensões de 127 x 127 x 1,5 mm, são preparadas de acordo com o seguinte método.

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

Os principais parâmetros de processo são relatados abaixo:

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

Temperatura do molde (°C):

60

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

- Alongamento na ruptura e alongamento na deformação: Determinado de acordo com o método ISO 527.

5

Exemplo 1

Preparação do componente catalítico sólido

Em um frasco de fundo redondo de quatro gargalos de 500 mL, purgado com nitrogênio, são introduzidos 250 mL de $TiCl_4$ a 0°C. Sob agitação, 10,0 g de $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$ microesferoidal (preparado de acordo com o método descrito no exemplo 2 da patente US 4 399 054 porém operando a 3000 rpm em vez de 10000 rpm), e os seguintes compostos doadores de elétrons foram adicionados: 1,67 mmol de 2,3-diisopropilsuccinato de dietila na forma racêmica como succinato não extraível, e 1,37 mmol de 2,3-diisopropilsuccinato de dietila na forma meso e 4,56 mmol de ftalato de diisobutila. A temperatura foi elevada a 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, foram adicionados 250 mL de $TiCl_4$ fresco. 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.

10

15

Sistema catalítico e tratamento de prepolimerização

20

Antes de introduzi-lo nos reatores de polimerização, o componente catalítico sólido descrito acima é contatado a 12°C por 24 minutos com trietilalumínio (TEAL) e dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) numa quantidade tal que a razão em peso de TEAL para o componente catalítico sólido seja igual a 11, e a razão em peso de TEAL/DCPMS seja igual a 3.

25

O sistema catalítico é 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

30

A polimerização é conduzida em modo contínuo numa 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; o segundo e o terceiro são reatores de fase gasosa de leito fluido. O componente (A) é preparado no primeiro reator em fase líquida, enquanto o componente (B) é preparado em ditos dois reatores em fase gasosa.

35

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.

As condições principais de polimerização e os dados analíticos relativos aos polímeros produzidos nos três reatores são relatados na Tabela 1.

5 Então as partículas poliméricas são introduzidas num tambor rotatório, em que elas são misturadas com 0,15% em peso de Irganox B 225 (feito de cerca de 50% de Irganox 1010 e 50% de Irgafos 168, por Ciba Specialty Chemicals), e 0,05% em peso de estearato de cálcio, para obter uma composição nucleada. O Irganox 1010 previamente mencionado é tetraquis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propanoato de pentaeritritila, enquanto Irgafos 168 é tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito.

10 Também são adicionadas 8500 ppm de talco como agente nucleante.

Então, as partículas poliméricas são extrusadas sob atmosfera de nitrogênio numa extrusora de rosca dupla, a uma velocidade de rotação de 15 250 rpm e a uma temperatura de fundido de 200 a 250°C.

As propriedades do polímero assim obtido são relatadas na Tabela 2.

Exemplo comparativo 1

20 A composição polimérica comparativa do Exemplo comparativo 1 é feita de (todas as quantidades em peso):

A) 68% de um homopolímero cristalino isotático de propileno tendo uma MFRL de 80 g/10 min.;

B) 32% de um copolímero de propileno/etileno contendo 42% de etileno.

25 O processo de polimerização é executado como no exemplo 1, exceto que o componente catalítico não contém o composto doador de elétrons extraível e o composto doador de elétrons não extraível, mas somente um composto doador de elétrons, o 2,3-diisopropilsuccinato de dietila na forma racêmica. A quantidade molar de 2,3-diisopropilsuccinato de dietila na forma racêmica presente no componente catalítico é igual à quantidade total dos compostos doadores de elétrons internos do Exemplo 1. A preparação do sistema catalítico e o tratamento de prepolimerização são executados como no Exemplo 1. O homopolímero de propileno é preparado em dois reatores em fase líquida em vez de um reator. As condições de polimerização são 30 relatadas na Tabela 1.

Exemplo comparativo 2

35 A composição polimérica comparativa do Exemplo comparativo 2 é feita de (todas as quantidades em peso):

A) 68% de um homopolímero cristalino isotático de propileno;

B) 32% de um copolímero de propileno/etileno contendo 47% de etileno.

O processo de polimerização é executado como no exemplo 1, exceto que o componente catalítico não contém o composto doador de elétrons extraível e o composto doador de elétrons não extraível, mas somente um composto doador de elétrons, que é 9,1 mmol de ftalato de diisobutila e a razão em peso TEAL/DCPMS é igual a 5.

As condições de polimerização são relatadas na Tabela 1.

As tabelas 2 e 3 relatam as propriedades das duas composições poliméricas comparativas dos Exemplos comparativos 1 e 2, ditas composições sendo estabilizadas e nucleadas como a composição do Exemplo 1.

TABELA 1

POLIMERIZAÇÃO	Exemplo 1	Exemplos comparativos	
		1	2
1o. reator em fase líquida - homopolímero de propileno			
Temperatura, °C	70	67	70
Pressão, bar	40	41	39,5
Tempo de residência, min.	72	32	62
Volume de H ₂ , mol ppm	12700	10000	15000
Fração, % em peso	70	-	68
2o. reator em fase líquida			
Temperatura, °C	-	67	-
Pressão, bar	-	41	-
Tempo de residência, min.	-	26	-
Volume de H ₂ , mol ppm	-	10000	-
Fração, % em peso	-	68	-
1o. reator em fase gasosa - copolímero elastomérico de etileno/propileno			
Temperatura, °C	80	80	80
Pressão, bar	15	16	15
Tempo de residência, min.	13	13	15
C ₂ ⁻ / C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻ , %	0,25	0,23	0,36
H ₂ ⁻ / C ₂ ⁻ , %	0,054	0,055	0,053
Fração, % em peso	22	-	-
2o. reator em fase gasosa - copolímero elastomérico de etileno/propileno			
Temperatura, °C	80	80	80
Pressão, bar	16	20	20,8
Tempo de residência, min.	18	23	27
C ₂ ⁻ / C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻ , %	0,25	0,23	0,36
H ₂ ⁻ / C ₂ ⁻ , %	0,05	0,053	0,050

Fração, % em peso (total)	8	32	32
---------------------------	---	----	----

Notas: volume de H₂ = concentração de hidrogênio no monômero líquido; C₂ = etileno; C₃ = propileno; Fração = quantidade de polímero preparada no reator em questão, com referência ao peso total;

TABELA 2

Análise do Polímero	Exemplo 1	Exemplos comparativos	
		1	2
MFR do componente (A), dg/min	72	80	69
MFR (total), dg/min	13	15	19,1
P.I. do componente (A)	5,4	5,7	5,0
C ₂ copolimerizado (total), % peso	12,9	12,5	15,1
C ₂ copolimerizado no componente (B), % peso	43	42	47
I.V. solúveis em xileno (total), dL/g	3,05	2,96	2,98
Fração solúvel em xileno (total), % peso	28,2	28,1	28,7
X.I. (mmmm) no componente (A), %	98,3	98,0	98,6
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ do componente (A)	7,7	13,5	7,7
$\overline{M}_z / \overline{M}_w$ do componente (A)	3,5	8,6	3,5

- 5 Notas: total = com referência à composição polimérica total; I.V. = viscosidade intrínseca; X.I. (mmmm) = teor de pântades isotáticas na fração insolúvel em xileno de (A) a 25°C.

TABELA 3

Propriedades do Polímero	Exemplo 1 (nucleado)	Exemplos comparativos (nucleados)	
		1	2
Alongamento na ruptura, %	378	82	7,4
Alongamento na deformação, %	5,5	5,3	4,8
Módulo flexional, MPa	1010	1150	988
Izod a 23°C, kJ/m ²	49,2	13	17,2
Izod a 0°C, kJ/m ²	10,3	9,3	11,5
Izod a -20°C, kJ/m ²	6,3	7,5	9,2
Temperatura de transição D/B, °C	< -50	< -50	< -50

Notas: D/B = temperatura de transição dúctil/quebradiço.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica olefínica, caracterizada pelo fato de compreender (em peso):

A) de 65 a 85% de um homopolímero cristalino de propileno ou de um copolímero cristalino de propileno contendo 3% ou menos de etileno ou de α -olefinas C4-C10 ou suas combinações, dito homopolímero ou copolímero tendo um valor de Índice de Polidispersidade (P.I.) de 4,5 a 6 e um teor de pêntades isotáticas (mmmm), medido por RMN ^{13}C na fração insolúvel em xileno a 25°C , maior que 96%; e uma distribuição de pesos moleculares, expressa pela razão M_w/M_n medida por GPC, variando de 6 a 9;

B) de 15 a 40% de um copolímero parcialmente amorfo de etileno contendo de 35 a 70% de propileno, e opcionalmente proporções menores de um dieno;

dita composição polimérica olefínica apresenta um valor de alongamento na ruptura variando de 150 a 600%, de acordo como método ISO 527, uma resistência a impacto Izod acima de 12 kJ/m^2 a 23°C e acima de 7 kJ/m^2 a 0°C de acordo com o método ISO 180/1A.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato que o homopolímero ou copolímero cristalino está numa quantidade de 65 a 80% em peso e o copolímero amorfo está numa quantidade de 20 a 35% em peso.

3. Processo de polimerização, para preparar a composição polimérica olefínica de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos duas etapas sequenciais, em que os componentes (A) e (B) são preparados em etapas subsequentes separadas, operando em cada etapa, exceto na primeira etapa, na presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente, e na presença de um catalisador de polimerização Ziegler-Natta compreendendo um componente catalítico sólido compreenden-

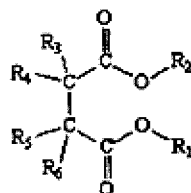
do:

a) Mg, Ti e halogênio e pelo menos dois compostos doadores de elétrons, dito componente catalítico sendo caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos compostos doadores de elétrons, que está presente numa quantidade de 15 a 50% molar com relação à quantidade total de doadores, é escolhido dentre os ésteres do ácido succínico que não são extraíveis, sob as condições descritas acima, em mais de 20% molar e pelo menos um outro composto doador de elétrons que é extraível, sob as mesmas condições, em mais de 30% molar, sendo que o composto doador de elétrons extraível é selecionado dentre ftalato de diisobutila, de dioctila e de difenila, e o ftalato de benzil-butila;

b) um composto alquilalumínio e, opcionalmente,

c) um ou mais compostos doadores de elétrons.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato que no componente catalítico sólido, o doador de elétrons não extraível é escolhido dentre os succinatos de fórmula (1) abaixo:



em que os radicais R1 e R2, iguais ou diferentes entre si, são grupos C1-C20, lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais de R3 a R6, iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou grupos C1-C20, lineares ou ramificados, alquila, alcenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais de R3 a R6 que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem ser unidos para formar um ciclo; com a condição de que quando de R3 a R5 são ao mesmo tempo hidrogênio, R6 é um radical escolhido dentre grupos alquila primária ramificada, secundária

dária ou terciária, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila tendo de 3 a 20 átomos de carbono, ou um grupo alquila linear tendo pelo menos quatro átomos de carbono, opcionalmente contendo heteroátomos.