



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

(11) PI 0811915-5 B1



(22) Data do Depósito: 07/05/2008

(45) Data de Concessão: 09/10/2018

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE POLÍMERO DE PROPILENO LEVES

(51) Int.Cl.: C08F 210/06; C08F 2/34

(30) Prioridade Unionista: 22/05/2007 EP 07 108668.0, 23/05/2007 US 60/931,342

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

(72) Inventor(es): CAMILLO CAGNANI; ENRICO BECCARINI; CLAUDIO CAVALIERI

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/11/2009

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE
POLÍMERO DE PROPILENO LEVES".**

[001] A presente invenção refere-se a um processo de polimerização para a preparação de composições de polímero de propileno leve. As composições obtidas com esse processo são particularmente apropriadas para a fabricação de películas e itens de moldagem por injeção. Em particular, os ditos artigos têm boa flexibilidade, propriedades de impacto excelentes, mesmo em temperaturas baixas, e liberação muito baixa de substâncias químicas. Por isso, os ditos artigos são particularmente apropriados para serem usados em contato com aplicações em alimentos e biomédicas.

[002] É bem-conhecido, a partir da técnica anterior, que a presença de uma porção solúvel de xileno na água é desejável para a produção de composições de polímero de propileno leve. Entretanto, valores altos de porção de xileno solúvel resultam em grandes quantidades de hexano extraíveis, de tal modo que as composições leves muitas vezes se tornam inadequadas para o campo de embalagens de alimentos.

[003] O pedido de patente europeu WO03/046021 descreve composições de poliolefinas termoplásticas que têm boas propriedades de impacto em temperaturas baixas, e também que mostram porção extraível de hexano baixa. As ditas composições compreendem um copolímero de propileno tendo fração insolúvel em xileno de não menos do que 85 % em peso, e um copolímero de propileno com 8-40 % em peso de alfa-olefina e tem uma Taxa de Fluxo de Fusão (MFR) determinada de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg de 3-30 g/10 min. Os valores de MFR mencionados acima são obtidos submetendo à degradação peroxídica uma composição de precursor que tem um MFR mais baixo.

[004] As composições mencionadas acima mostram um conteúdo baixo de frações de hexano extraíveis, mas não são inteiramente satisfatórias em termos de amolecimento (módulo flexural de taxa relativamente alta/MFR) e propriedades de impacto a temperaturas baixas e muito baixas. Por outro lado, é possível ver que a fração solúvel em hexano determinada em placas aumenta de 5,5 % a 7,4 % em peso, quando a composição se torna mais leve (Módulo flexural de 370MPa no exemplo 3) e os aumentos de conteúdo de etileno total (de 8% no Exemplo 1 para 9,3 % no Exemplo 3). As ditas composições são preparadas por um processo de polimerização sequencial, compreendendo a preparação de componente (A) em um aparelho de polimerização de primeira fase de gás compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas, e uma segunda etapa (B) em que o copolímero de propileno, que atinge o etileno é preparado pela polimerização de monômeros em um reator de leito fluidizado separado.

[005] O requerente agora descobriu um processo para a preparação de composição de polímero de propileno leve tendo ainda um equilíbrio melhorado entre a porção solúvel de hexano e o módulo flexural baixo. Dessa maneira, é objeto da presente invenção um processo para a preparação de uma composição de polímero de propileno tendo um módulo Flexural inferior a 500 MPa, um conteúdo total de etileno maior do que 9% e uma fração solúvel em Xileno a temperatura ambiente maior do que 20 %, compreendendo pelo menos uma etapa de polimerização realizada em um reator de polimerização de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, o dito processo sendo caracterizado pelo fato de que pelo menos 30% em peso da dita fração solúvel em xileno é produzida na etapa de polimerização realizada no dito reator de polimerização de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas.

[006] De fato, foi surpreendentemente descoberto que as composições assim preparadas são caracterizadas por um valor muito baixo de fração extraível em hexano muito embora elas sejam extremamente leves.

[007] Preferivelmente, as composições preparadas de acordo com o processo da invenção têm um módulo flexural mais baixo do que 500 MPa, preferivelmente mais baixo do que 450 MPa, mais preferivelmente inferior a 400 MPa.

[008] A fração solúvel em xileno a temperatura ambiente é maior do que 20 % em peso, preferivelmente maior do que 25 % e mais preferivelmente maior do que 30 % em peso especificamente se estendendo de 30 a 40 % em peso.

[009] O conteúdo total de etileno é maior do que 9%, preferivelmente maior do que 10 % e mais preferivelmente se estendendo de 10 a 30% em peso.

[0010] O valor da viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno, determinada na composição do polímero de grau do reator, varia de 0,5 dl/g a 5,0 dl/g, preferivelmente entre 1,0 a 4,0 dl/g e mais preferivelmente de 2,0 a 4,0 dl/g.

[0011] As composições obtidas, de acordo com o processo da invenção, podem ser obtidas como grau de reator com um valor de Taxa de Fluxo de Fusão de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg) se estendendo de 0,1 a 50 g/10 min.

[0012] Preferivelmente, elas são obtidas com um MFR de menos do que 5 e mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 4 g/10 min. Depois, se desejado elas podem ser viscorreduzidas de acordo com a técnica conhecida a fim de alcançar o valor final de MFR apropriado para a aplicação selecionada. A degradação química do polímero (viscoredução) é realizada na presença de iniciadores de radical livre, tais como peróxidos. Exemplos de iniciadores de radicais que podem

ser usados para esta finalidade são 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)-hexano e peróxido de dicumila. O tratamento por degradação é realizado usando as quantidades apropriadas de iniciadores de radicais livres, e preferivelmente acontece em uma atmosfera inerte, tal como nitrogênio. Métodos, aparelhos, e condições operacionais conhecidas na técnica podem ser usadas para realizar esse processo.

[0013] O MFR depois da viscorredução pode estar na faixa de 2 a 40 g/10 min e preferivelmente de 4 a 30 g/10 min.

[0014] Os copolímeros de propileno assim obtidos são caracterizados por uma Resistência de Impacto IZOD excelente. As amostras, quando testadas de acordo com o ISO 180/1A resultam não sendo quebradas a 23°C. Quando testadas a 0° C, a resistência de impacto varia de 10 a 40 KJ/m² enquanto que a -20°C ela é compreendida a partir de 5 a 10 KJ/m² dessa maneira mostrando uma resiliência alta, mesmo em temperatura baixa. Vale à pena notar que o amolecimento e a resistência ao impacto são mostrados na presença de extratibilidade de hexano muito baixa, que determinada sobre a placa, é mais baixa do que 8 % e preferivelmente mais baixa do que 7% em peso. Quando a extratibilidade de hexano é determinada na película (100µm), o valor é ainda mais baixo do que 6 % em peso.

[0015] Tipicamente, a relação de peso entre a porção solúvel em xileno e a porção extraível em hexano (determinada na película) é mais do que 4, preferivelmente mais do que 5 e mais preferivelmente mais do que 6, mesmo em correspondência com uma quantidade de fração solúvel em xileno maior do que 30 % em peso, e um conteúdo total de etileno maior do que 10%. Essa característica garante o uso de composições leves mesmo em aplicações de contato com alimento.

[0016] Como explicado acima, as composições de copolímero de propileno são produzidas com um processo compreendendo pelo

menos uma etapa de polimerização realizada em um reator de polimerização de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, o dito processo sendo caracterizado pelo fato de que pelo menos 30% em peso da dita fração solúvel em xileno é produzida na etapa de polimerização realizada no reator de polimerização de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas. Preferivelmente, pelo menos 50%, e mais preferivelmente pelo menos 70% em peso da dita fração solúvel em xileno, é produzida na dita etapa de polimerização realizada no reator de polimerização de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas.

[0017] Embora seja possível preparar a composição de copolímero de propileno descrita acima em um processo sequencial, em que pelo menos uma etapa de polimerização é realizada em um reator de fase de gás compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, e outra etapa de polimerização realizada em um reator de polimerização líquida convencional ou fluidizada convencional, ou reator de fase de gás de leito agitado, é preferido que a composição toda seja preparada por uma ou mais etapas de polimerização todas elas sendo realizadas em um reator de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas. Em particular, é preferido que toda a fração solúvel em xileno, da composição de polímero, seja preparada em tal tipo de reator. Um processo de polimerização realizado em um reator de fase de gás, compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas é descrito na patente europeia EP 782587.

[0018] O processo é realizado em uma primeira e em uma segunda zona de polimerização interconectadas, às quais propileno e etileno ou propileno e alfa-olefinas são alimentadas na presença de um sistema de catalisador, e a partir das quais o polímero produzido é

descarregado. O fluxo de partículas de polímero crescente através da primeira das ditas zonas de polimerização (tubo de elevação) sob condições de fluidização rápida, deixa a dita primeira zona de polimerização e entra na segunda das ditas zonas de polimerização (tubo de descida) através do qual eles fluem uma forma densificada sob a ação da gravidade, deixam a dita segunda zona de polimerização, e são reintroduzidos na dita primeira zona de polimerização, dessa maneira estabelecendo uma circulação do polímero entre as duas zonas de polimerização. Geralmente, as condições de fluidização rápida, na primeira zona de polimerização, são estabelecidas através de alimentação da mistura de gás de monômeros abaixo do ponto de reintrodução do polímero crescente na dita primeira zona de polimerização. A velocidade do transporte de gás para dentro da primeira zona de polimerização é maior do que a velocidade de transporte sob as condições operacionais, e é normalmente entre 2 e 15 m/s. Na segunda zona de polimerização, em que o polímero flui em forma densificada sob a ação da gravidade, valores altos de densidade do sólido são alcançados, os quais se aproximam da densidade de massa do polímero; um ganho positivo em pressão pode dessa maneira ser obtido junto com a direção do fluxo, de tal modo que torna possível reintroduzir o polímero na primeira zona de reação sem a etapa de ajuda de meios mecânicos. Dessa maneira, uma circulação de "loop" é estabelecida, a qual é definida pelo equilíbrio de pressões entre as duas zonas de polimerização e pela perda do cabeçote introduzido 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 é preferivelmente entre 5 e 80% da pressão total dos gases. Os parâmetros operacionais tais como, por exemplo a temperatura, são aqueles que são usuais nos processos de

polimerização de olefina de fase de gás, por exemplo entre 50°C e 120°C. O processo pode ser realizado sob pressão operacional de entre 0,5 e 10 MPa, preferivelmente entre 1,5 e 6 MPa. Preferivelmente, os vários componentes do catalisador são alimentados para a primeira zona de polimerização, em qualquer ponto da dita primeira zona de polimerização. Entretanto, eles também podem ser alimentados em qualquer ponto da segunda zona de polimerização. Os reguladores do peso molecular conhecidos na técnica, particularmente hidrogênio, podem ser usados para regular o peso molecular do polímero em crescimento.

[0019] Através do uso dos meios descritos em WO00/02929 é possível, totalmente ou parcialmente, evitar que a mistura de gás presente no tubo de elevação entre no tubo de descida; em particular, isso é preferivelmente obtido introduzindo no tubo de descida uma mistura de gás e/ou de líquido, tendo uma composição diferente da mistura de gás presente no tubo de elevação. De acordo com uma modalidade particularmente vantajosa da presente invenção, a introdução no tubo de descida da dita mistura de gás e/ou de líquido, que tem uma composição diferente da mistura de gás presente no tubo de elevação, é eficaz para prevenir que a última mistura entre no tubo de descida. Dessa maneira, é possível obter duas zonas de polimerização interconectadas que têm composições de monômero diferentes e dessa maneira capazes de produzir polímeros com propriedades diferentes.

[0020] A característica acima é particularmente importante para produzir o copolímero de propileno da invenção, porque ela permite manter quantidades diferentes de etileno, nas duas zonas, o que, por sua vez, permite produzir na zona de menor alcance em etileno uma substancial quantidade do copolímero da fração de propileno insolúvel em xileno, e na zona de alcance de etileno uma quantidade substancial

do copolímero de fração de propileno solúvel em xileno.

[0021] Tipicamente, a zona de polimerização de alcance de etileno é o tubo de elevação em que a concentração molar de etileno (expressa como proporção molar entre etileno e a quantidade molar total de monômeros), quando a composição de copolímero de propileno toda é produzida no reator de polimerização de fase de gás, compreendendo as duas polimerização interconectadas, varia de 0,1 a 0,3 e preferivelmente de 0,12 a 0,20; no tubo de descida, em virtude do efeito de barreira provido pela alimentação de gás e/ou de líquido descrita acima, a composição da fase de gás é de menor alcance em etileno e geralmente na faixa de 0,01-0,05 preferivelmente de 0,02 a 0,04. A proporção entre o conteúdo de etileno no tubo de elevação e aquele no tubo de descida, é tipicamente maior do que 5 e mais tipicamente maior do que 6.

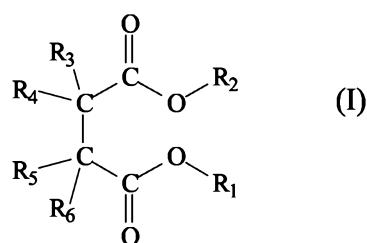
[0022] Se uma etapa adicional em um tipo diferente de reator for realizada, será particularmente preferido realizá-la em um reator de fase de gás de leito fluidizado convencional. Preferivelmente, essa etapa será realizada como uma segunda etapa. A mistura de polimerização será descarregada a partir do tubo de descida para o separador de gás-sólido e, subsequentemente, alimentado para o reator de fase de gás de leito fluidizado operando sob condições convencionais de temperatura e pressão.

[0023] Cada etapa de polimerização é realizada na presença de um catalisador altamente estereospecífico baseado em um composto de metal de transição. Preferivelmente, é um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo. O catalisador Ziegler-Natta apropriado para produzir composições de polímero de propileno da invenção compreende um componente de catalisador compreendendo pelo menos um composto de titânio, que tem pelo menos uma ligação titânio-halogênio e pelo menos um composto doador de elétrons (doador interno), ambos

apoados em cloreto de magnésio. Os sistemas de catalisadores Ziegler-Natta ainda compreendem um composto organoalumínio como cocatalisador essencial, e opcionalmente um composto doador de elétrons externo.

[0024] Os sistemas de catalisador apropriados são descritos nas patentes europeias EP45977, EP361494, EP728769, EP 1272533 e no pedido de patente internacional WO00/63261.

[0025] Preferivelmente, o componente de catalisador sólido compreende Mg, Ti, halogênio e um doador de elétron selecionado de succinatos de fórmula (I):



[0026] em que os radicais R_1 e R_2 , iguais ou diferentes um do outro, são um grupo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais R_3 a R_6 iguais ou diferentes um do outro, são hidrogênio ou um grupo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais R_3 a R_6 que estão juntos ao mesmo átomo de carbono podem ser ligados em conjunto para formar um ciclo.

[0027] R_1 e R_2 são preferivelmente grupos $\text{C}_1\text{-C}_8$ alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila. Particularmente preferidos são os compostos em que R_1 e R_2 são selecionados a partir de alquilas primárias, e em particular alquilas primárias ramificadas. Exemplos de grupos R_1 e R_2 apropriados são metila, etila, n-propila, n-butila, isobutila, neopentila, 2-etilexila. Particularmente preferidos são etila, isobutila, e neopentila.

[0028] Um dos grupos de compostos preferidos descritos pela

fórmula (I) é aquele em que R₃ a R₅ são hidrogênio e R₆ é um radical de alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila ramificado que tem de 3 a 10 átomos de carbono. Outro grupo de compostos preferido, dentro daqueles de fórmula (I), é aquele em que pelo menos dois radicais de R₃ a R₆ são diferentes de hidrogênio e são selecionados a partir de um grupo C₁-C₂₀ alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado, opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são os compostos em que dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados ao mesmo átomo de carbono. Além do mais, também os compostos em que pelo menos dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados a diferentes átomos de carbono, isto é R₃ e R₅ ou R₄ e R₆ são particularmente preferidos.

[0029] Um catalisador particularmente preferido compreende em adição ao Mg, Ti, e halogênio, um doador de elétron selecionado de ésteres de ácidos ftálicos descritos em EP45977 e em particular de di-isobutilftalato ou diexilftalato ou dietilftalato e misturas dos mesmos.

[0030] De acordo com um método preferido, o componente do catalisador sólido pode ser preparado através da reação de um composto de titânio de fórmula Ti(OR)_{n-y}X_y, em que n é a valência de titânio e y é um número entre 1 e n, preferivelmente TiCl₄, com um cloreto de magnésio derivado de um produto de adição de fórmula MgCl₂ pROH, em que p é um número entre 0,1 e 6, preferivelmente de 2 a 3,5, e R é um radical de hidrocarboneto que tem 1 a 18 átomos de carbono. O produto de adição pode ser preparado apropriadamente em forma esférica misturando álcool e cloreto de magnésio na presença de um hidrocarboneto inerte imiscível com o produto de adição, operando sob condições de agitação à temperatura de fusão do produto de adição (100-130 °C). Depois, a emulsão é rapidamente resfriada, dessa maneira causando a solidificação do produto de adição em forma de partículas esféricas. Exemplos de produtos de adição esféricos,

preparados de acordo com esse procedimento, estão descritos em US 4.399.054 e US 4.469.648. O produto de adição assim obtido pode reagir diretamente com o composto de Ti, ou ele pode previamente ser submetido à remoção de alcoolização controlada termicamente (80-130 °C) de tal maneira a obter um produto de adição em que o número de mols de álcool é geralmente menos do que 3, preferivelmente entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto de Ti pode ser realizada por suspensão do produto de adição (remoção de alcoolização ou como tal) em $TiCl_4$ frio (geralmente 0 °C); a mistura é aquecida até 80 a 130 °C e mantida a essa temperatura por 0,5-2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser realizado uma ou mais vezes. O doador interno pode ser adicionado durante o tratamento com $TiCl_4$, e o tratamento com o composto do doador de elétron pode ser repetido uma ou mais vezes. Geralmente, o composto doador de elétron interno, e também o succinato de fórmula (I) específico, é usado em proporção molar com respeito ao $MgCl_2$ a partir de 0,01 a 1 preferivelmente de 0,05 a 0,5. A preparação de componentes do catalisador em forma esférica é descrito por exemplo no pedido de patente europeu EP-A-395083, e no pedido de patente Internacional WO98/44001. Os componentes do catalisador sólido, obtidos de acordo com o método acima, mostram uma área de superfície (pelo método B.E.T.) geralmente entre 20 e 500 m^2/g e preferivelmente entre 50 e 400 m^2/g , e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) maior do que 0,2 cm^3/g preferivelmente entre 0,2 e 0,6 cm^3/g . A porosidade (método Hg) devido aos poros com radio até 10.000 \AA geralmente varia de 0,3 a 1,5 cm^3/g e preferivelmente de 0,45 a 1 cm^3/g .

[0031] O composto organoalumínio é preferivelmente um alquil-Al selecionado dos compostos de trialquila alumínio tais como por exemplo trietilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. É também possível usar misturas de trialquilaluminio

com haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como AlEt_2Cl e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

[0032] Compostos doadores de elétron externos preferidos incluem compostos de silicone, éteres, ésteres tais como 4-etoxibenzoato de etila, aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina, cetonas e os 1,3-diéteres. Outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela dos compostos de silicone de fórmula $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, em que a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 3 e a soma (a+b+c) é 4; R^5 , R^6 , e R^7 , são radicais de alquila, cicloalquila ou arila com 1 a 18 átomos de carbono, opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são metilcicloexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano, 2-etylpiridinil-2-t-butildimetoxissilano e 1,1,1, trifluoropropil-2-etylpiridinil-dimetoxissilano e 1,1,1, trifluoropropil-metil-dimetoxissilano. O composto doador de elétron externo é usado em quantidade tal para dar uma relação molar entre o composto organo-alumínio e o dito composto doador de elétron de 0,1 a 500.

[0033] O sistema catalítico pode ser formado diretamente no reator alimentando os componentes separados do componente do catalisador sólido, alquila de alumínio como cocatalisador, e doador externo como ativador), ou ele pode ser formado antes, misturando os componentes em um frasco separado (pré-contato) e depois alimentando o sistema de catalisador assim obtido no reator. De acordo com outra opção preferida, o sistema de catalisador pré-formado entra em contato com pequenas quantidades de olefinas a fim de preparar um catalisador pré-polimerizado que depois é enviado para o reator de polimerização principal. O peso molecular da composição de polímero de propileno pode ser regulado usando os reguladores conhecidos, tais como hidrogênio.

[0034] As composições de copolímero de propileno, obtidas pelo processo da presente invenção, podem então ser adicionadas com os aditivos comumente empregados no campo da poliolefina, tais como antioxidantes, estabilizadores leves, agentes de nucleação, antiácidos, corantes e agentes de enchimento.

[0035] A principal aplicação de composições de polímero de propileno da invenção é a produção de películas, particularmente películas porosas leves, e artigos moldados, particularmente itens moldados por injeção. Os artigos moldados por injeção compreendendo as composições de polímero de propileno da invenção têm boa flexibilidade, e propriedades de impacto excelentes em temperatura baixa. Devido a baixa fração precipitável de hexano das composições de poliolefinas da invenção, as películas e artigos moldados por injeção obtidos a partir das mesmas, são particularmente apropriadas para aplicações em alimentos. Os exemplos a seguir são dados para ilustrar e não para limitar a presente invenção.

Exemplos

[0036] Os dados dos materiais de polímeros de propileno foram obtidos de acordo com os métodos a seguir:

Fração solúvel em xileno

[0037] 2,5 g de polímero e 250 mL de o-xileno são introduzidos em um frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução assim obtida é depois mantida sob refluxo e agitada durante 30 minutos adicionais. O frasco fechado e depois mantido por 30 minutos em um banho de gelo e água e também em banho de água termostática a 25°C durante 30 minutos. O sólido assim obtido é filtrado em papel de filtragem rápida e o líquido filtrado é dividido em duas alíquotas de 100 ml. Uma alíquota de 100 ml do líquido filtrado é despejada em um recipiente de alumínio previamente pesado,

que é aquecido em uma placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é depois mantido em um forno a 80°C sob vácuo até um peso constante ser obtido. O resíduo é pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Conteúdo de comonômero (C2)

[0038] Por espectroscopia de IR.

[0039] O conteúdo do comonômero do Componente B é determinado a partir da fração "amorfa" precipitada do polímero. A fração "amorfa" precipitada é obtida como a seguir: a uma alíquota de 100 ml do líquido filtrado, obtido como descrito acima, 200 ml de acetona são adicionados sob agitação vigorosa. A precipitação deve ser completa como evidenciado por uma separação de solução sólida clara. O sólido obtido dessa maneira é filtrado em uma peneira de metal e seco em um forno a vácuo a 70°C até um peso constante ser alcançado.

Proporção molar de gases de alimentação

[0040] Determinada por cromatografia a gás

Taxa de fluxo de fusão (MFR)

[0041] Determinada de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg)

Viscosidade intrínseca

[0042] Determinado em tetra-hidronaftaleno a 135°C

Módulo flexural

[0043] Determinado de acordo com ISO 178

Tensão de escoamento na ruptura

[0044] Determinada de acordo com ISO 527

Alongamento de escoamento e na ruptura

[0045] Determinado de acordo com ISO 527

Resistência ao Impacto IZOD

[0046] Determinada de acordo com ISO 180/1A

Temperatura de transição flexível/Frágil (D/B)

[0047] De acordo com esse método, a resistência de impacto biaxial é determinada através de impacto com um martelo de golpe automático, computadorizado.

[0048] As espécies de teste circular são obtidas com um furador manual circular (38 mm de diâmetro). Elas são acondicionadas durante pelo menos 12 horas a 23°C e 50 RH e depois colocadas em um banho termostático, em temperatura de teste, durante 1 hora. A curva do tempo de força é detectada durante o impacto de um martelo de golpe (5,3 kg, furador hemisférico com um diâmetro de $\frac{1}{2}$ ") em uma espécie circular remanescente em um suporte de anel. A máquina usada é uma do tipo CEAST 6758/000 modelo nº 2.

[0049] A temperatura de transição D/B é a temperatura na qual 50% das amostras sofrem quebra frágil quando submetidas ao teste de impacto mencionado acima.

[0050] As placas para medidas de D/B, tendo dimensões de 127×127×1,5 mm são preparadas de acordo com o método a seguir.

[0051] A pressão da injeção é um tipo Negri Bossi® (NB 90) com uma força de retenção de 90 toneladas. O molde é uma placa retangular (127×127×1,5mm).

[0052] Os principais parâmetros do processo são reportados abaixo:

Pressão de retorno (bar):	20
Vez(es) da injeção:	3
Pressão máxima da injeção (MPa):	14
Pressão hidráulica da injeção (MPa):	6-3
Primeira tomada da pressão hidráulica (MPa):	4±2
Primeiro tempo de tomada(s):	3
Segunda tomada da pressão hidráulica (MPa):	3±2
Segundo tempo (s) de tomada:	7
Tempo(s) de tomada(s):	20

Temperatura de moldagem (°C): 60

[0053] A temperatura de fusão é entre 220 e 280°C.

Hexano extraível

[0054] A fração de hexano extraível é determinada de acordo com o método FDA modificado (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, seção 1520, s. Anexo B) em polímero formado em placa ou película de 100 µm de espessura. A placa é preparada pela moldagem por compressão, enquanto a película é preparada por extrusão.

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

[0055] Determinado por DSC com uma variação de temperatura de 20°C por minuto

Exemplos 1 a 5

[0056] O catalisador Ziegler-Natta foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48 a 55 da Patente Europeia EP728769. O Trietilalumínio (TEAL) foi usado como cocatalisador e diciclopentildimetoxissilano como doador externo, com as variações de peso indicadas na Tabela 1.

[0057] As composições de copolímero de propileno dos exemplos foram preparadas em um reator de polimerização de fase de gás única, compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas, um tubo de elevação e um tubo de descida, como descrito na Patente europeia EP782587 e WO00/02929. Trietilalumínio (TEAI) foi usado como cocatalisador e diciclopentildimetoxissilano como doador externo, com proporções de peso indicadas na Tabela 1. As condições operacionais são indicadas na Tabela 1.

[0058] As partículas de polímero que saem da etapa de polimerização foram submetidas a um tratamento de vapor para remover os monômeros não-reagidos e secos.

[0059] As composições de polímero de propileno foram adicionadas com os aditivos indicados na Tabela 3, e estrudadas em um estrusor

Berstorff (L/D=33) sob as condições operacionais a seguir:

Temperatura da seção de alimentação:	190-210°C
Temperatura de fusão:	240°C
Temperatura da seção de moldagem:	230°C
Taxa de fluxo:	16 Kg/h
Velocidade rotativa:	250 rpm

[0060] As propriedades medidas nas amostras estão reunidas na Tabela 3.

Exemplo 6

[0061] O processo de acordo com exemplos 4 é repetido com a diferença de que a composição de polímero que sai do reator de polimerização compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas é enviada para dentro de um reator de leito fluidizado convencional em que um copolímero de etileno-propileno adicional foi produzido.

[0062] As partículas de polímero que saíram da etapa de polimerização foram submetidas a um tratamento por vapor para remover os monômeros não reagidos e secos.

[0063] As condições usadas no dito reator de leito fluidizado convencional e a caracterização da composição do grau de reator final são reportadas na tabela 2. A caracterização da composição viscorreduzida é relatada na tabela 3.

Tabela 1

EXEMPLO		1	2	3	4	5
TEA/Doador	g/g	4	5	4	5	4,1
TEA/Catalisador	g/g	5,7	5	5	7,2	6,2
Temperatura	°C	65	65	65	65	65
Pressão	barg	22	22	22	22	22

EXEMPLO		1	2	3	4	5
H2/C3 Tubo de Elevação	mol/mol	0,01 0,002	0,016 0,004	0,016 0,004	0,018 0,003	0,017 0,003
H2/C3 Tudo de Descida						
C2/C2 ⁻ +C3 ⁻ Tubo de Elevação	mol/mol	0,14 0,028	0,14 0,027	0,11 0,018	0,141 0,026	0,145 0,029
Ruptura do Tubo de Elevação/de Descida	Peso/peso	30/70	35/65		30/70	30/70
MFR	g/10'	0,2	0,43	0,41	0,66	0,68
C2(A)	% em peso	11	11,4	11,4	9,70	10,3
X.S.	% em peso	34,7	36,9	35,7	33,7	36,6
IV XS	dl/gr	3,28	2,76	2,65	2,49	2,53

Tabela 2

EXEMPLO		6
Temperatura	°C	85
C2/C2 ⁻ +C3 ⁻	mol/mol	0,15
MFR	g/10'	0,15
C2 (total)	% em peso	10,8
X.S.	% em peso	39,7
IV XS	dl/gr	3,7

Tabela 3

EXEMPLO		1	2	3	4	5	6
Formulação de peletes							
A.O. B215 0	% em peso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Estarato de Cálcio	% em peso	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Luperox 101	% em peso	a,n	a,n	a,n	a,n	a,n	a,n
Caracterização							

EXEMPLO		1	2	3	4	5	6
Taxa de Fluxo de Fusão		8,1	5,3	11,6	6,5	5,5	6,2
Módulo flexural	MPa	260	260	304	293	300	210
Tensão em rendimento	MPa	11,1	11	11,2	12,4	12,1-	10,5
Alongamento no Rendimento	%	22,5	23	22	21,3	21,1	25,4
Tensão na ruptura	MPa	>9,9	>20, 3	>22, 9	>21, 7	19,6-	23
Alongamento na ruptura	%	>600	>595	>600	>600	520	>650
IZOD 23°C	kJ/m ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB
IZOD 0°C	kJ/m ²	34,7	32	14,5	13,5	14,2	38
IZOD -20°C	kJ/m ²	6,7	8,4	7,7	4,4	5,1	9,5
Transição de D/B temperature	°C	1,1		-41,4	5		-7
Hexano extraível na placa sobre a película	%	-	-	6 5 4	6 5 4	-5 4	7 6
Temperatura de Fusão	°C	141	139	141	141	138	140
Entalpia de fusão	J/g	50	45	53	50	46	-
Temp. de Cristalização	°C	90	88	91	88	90	-

[0064] A.O. B215 – 2:1 mixture de Irgafos 168 e Irganox 1010

[0065] CaSt Estearato de cálcio

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma composição de copolímero de propileno tendo um módulo flexural inferior a 500 MPa, um teor total de etileno maior do que 9% em peso e uma fração solúvel em xileno à temperatura ambiente maior do que 30% em peso, compreendendo pelo menos uma etapa de polimerização realizada em um reator de polimerização de fase gasosa compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, o dito processo sendo caracterizado pelo fato de que pelo menos 30% em peso da dita fração de xileno solúvel é produzida na etapa de polimerização realizada em um reator de polimerização de fase gasosa compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas.

2. Processo para a preparação de uma composição de polímero de propileno de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 50% em peso da dita fração solúvel em xileno é produzida em uma etapa de polimerização realizada em um reator de polimerização de fase gasosa compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas.

3. Processo para a preparação de uma composição de polímero de propileno de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição toda é preparada por uma ou mais etapas de polimerização, realizadas em um reator de fase gasosa compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de copolímero de propileno tem um módulo flexural inferior a 400 MPa.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de copolímero de propileno tem um teor de etileno maior do que 10% em peso.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de copolímero de propileno tem extratibilidade de hexano determinada na película (100µm) menor do que 6% em peso.