



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

(21) **PI0615488-3 A2**

(22) Data de Depósito: 26/06/2006
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



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

(54) Título: **POLÍMEROS DE PROPILENO TENDO DISTRIBUIÇÃO LARGA DE PESO MOLECULAR**

(30) Prioridade Unionista: 01/07/2005 EP 05106024.2,
08/07/2005 US 60/697,488

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

(72) Inventor(es): Camillo Cagnani, Cees Besem, Piet Roose

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063535 de 26/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/003523 de 11/01/2007

(57) Resumo: Polimeros de propileno tendo distribuição larga de peso molecular. O presente invento descreve homopolímeros ou copolímeros de propileno contendo até 5,0% em peso de unidades de x-olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno, em que ditos homopolímeros ou copolímeros de propileno têm valor de Índice de Polidispersidade maior que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido (norma ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 mm.

Polímeros de propileno tendo distribuição larga de peso molecular.

Refere-se o presente invento a polímeros de propileno tendo larga distribuição de peso molecular e alta resistência em fundido.

É conhecido do estado da técnica que a processabilidade no estado fundido de homopolímeros e copolímeros de propileno é principalmente influenciada pelo peso molecular, normalmente expresso em termos de taxas de fluxo de fundido (MFR) e da distribuição de peso molecular (MWD). A distribuição de peso molecular pode ser expressa ou como a razão do peso molecular ponderal médio Mw para o peso molecular numérico médio, ou como o Índice de Polidispersidade (P.I.). Os polímeros de propileno tendo distribuição larga de peso molecular ou alto Índice de Polidispersidade têm uma viscosidade em fundido mais baixa que os polímeros tendo uma distribuição estreita de peso molecular. Como resultado, ditos polímeros de propileno de larga MWD fluem mais facilmente na termoformação, moldagem por injeção, moldagem por sopro ou moldagem por sopro com estiramento, revestimento e conversão em filme.

Entretanto, para certas aplicações, tais como espumas de polímeros, são particularmente desejáveis produtos tendo fluidez diferentes em combinação com alta resistência em fundido. É conhecida do estado da técnica a produção de ditos polímeros por mistura em fundido de frações poliméricas de propileno tendo diferentes pesos moleculares, ou a produção de misturas em reator de ditas frações em processos de polimerização multi-etapas.

Por exemplo, o pedido de patente internacional WO99/16797 descreve um polímero de propileno de alta resistência em fundido compreendendo uma porção de alto peso molecular e uma porção de baixo peso molecular, tendo MFR de 0,1 a 20 g/10 min., dito polímero de propileno sendo obtível em pelo menos duas etapas de polimerização. Ditos polímeros de propileno têm MWD maior que 6, o maior valor da MWD descrita nele sendo 10.

A patente européia EP 573862 descreve polímeros de propileno com larga MWD tendo alta MWD, MFR maior que 2 g/10 min. e alta resistência em fundido, obtíveis em duas ou mais etapas de polimerização. A resistência em fundido dos polímeros de propileno descritos aumenta quando a MWD aumenta. Entretanto, para valores muito altos de MWD as propriedades mecânicas dos polímeros pioram e os polímeros tendem a ser muito quebradiços, como ilustrado nos exemplos comparativos 1 e 2.

É portanto um objetivo do presente invento prover homo- e copolímeros de propileno prontamente processáveis que tenham boas propriedades de fluxo no estado fundido e alta resistência em fundido mantendo boas propriedades mecânicas, em particular alta rigidez, alta tensão na deformação, alta resistência ao

arrasto e alta resistência a distorção pelo calor.

O presente invento provê homopolímeros de propileno ou copolímeros de propileno contendo até 5,0% em peso de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferentes de propileno, caracterizado pelo fato que ditos homopolímeros ou copolímeros de propileno têm valores de Índice de Polidispersidade (P.I.) maiores que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido (ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 min.

Os homo- ou copolímeros de propileno do presente invento são caracterizados por uma distribuição muito larga de pesos moleculares (VBMWD a seguir) como indicado pelos altos valores de P.I. Preferencialmente, os valores de P.I. variam de 15 a 50, mais preferencialmente de 20 a 45, particularmente preferencialmente de 20 a 35. Graças a seus altos valores de P.I., a processabilidade dos homo- ou copolímeros de propileno do presente invento é consideravelmente aperfeiçoada com relação as homo- ou copolímeros de propileno convencionais. O Índice de Polidispersidade (P.I.) é reologicamente medido sob as condições indicadas abaixo.

O valor de resistência em fundido é uma medida da força linear aplicada necessária para quebrar o fundido polimérico. A resistência em fundido, medida a 230°C, dos homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento é maior que 1,50 cN, preferencialmente o valor da resistência em fundido varia de 2,00 a 12 cN, mais preferencialmente de 2,00 a 8,00 cN, particularmente preferencialmente de 2,50 a 5,00 cN.

A MFR (medida de acordo com a norma ISO 1133, 230°C/2,16 kg) dos homo- ou copolímeros VBMWD do presente invento varia de 0,01 a 20 g /10 min., preferencialmente de 0,01 a 4,00 g/10 min., particularmente preferencialmente de 0,5 a menos de 2,0 g/10 min.

Para a preparação dos copolímeros de propileno VBMWD do presente invento, as unidades de propileno são polimerizadas na presença de pelo menos uma α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno. As α -olefinas preferidas são os alcenos C_2 - C_8 . São particularmente preferidos o etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, em particular etileno ou hexeno-1. Os copolímeros de propileno VBMWD do presente invento preferencialmente compreendem de 0,5 a 3,0% em peso de unidades de α -olefina, mais preferencialmente de 1,2 a 1,8% em peso. O copolímero de propileno pode opcionalmente compreender um dieno conjugado ou não, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno e etilideno-norborneno-1. Quando presente, o dieno está tipicamente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso.

Os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento preferencialmente também podem ter pelo menos uma propriedade do seguinte

conjunto:

- fração solúvel em xileno, medida de acordo com o método descrito abaixo, de menos de 6% em peso, preferencialmente de menos de 4% em peso; e/ou
- módulo flexional (medido de acordo com a norma ISO 178) de 1100 a 2500 MPa, preferencialmente de 1500 a 2000 MPa; e/ou
- valor de resistência a impacto IZOD a 23°C (medido de acordo com a norma ISO 180/1A) de menos de 50 kJ/m², preferencialmente de menos de 15 kJ/m², mais preferencialmente menos de 10,0 kJ/m², particularmente preferencialmente de 3,0 a 5,0 kJ/m²; e/ou
- tensão na deformação (medida de acordo com a norma ISO 527) maior que 21 MPa, preferencialmente na faixa de 25 a 45 MPa, mais preferencialmente de 30 a 40 MPa.

De acordo com uma forma preferida de realização, os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento são adicionalmente caracterizados por um número de géis No ($\geq 0,2$ mm) de menos de 400, preferencialmente por um número de géis No ($\geq 0,1$ mm) de menos de 400. O número de géis é indicativo da homogeneidade do produto: quanto menor o número de géis, maior a homogeneidade do polímero. A homogeneidade do material é particularmente crítica para uso na moldagem por sopro e na produção de filmes finos, em que a presença de quantidades mesmo pequenas de material não homogêneo é manifestada pela presença de partículas não fundidas.

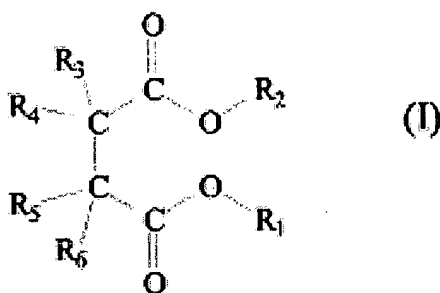
Os homo- ou copolímeros VBMWD do presente invento podem adicionalmente compreender aditivos freqüentemente empregados no campo das poliolefinas, tais como antioxidantes, estabilizantes de luz, agentes nucleantes, antiácidos, corantes, cargas e melhoradores de processamento tais como politerpenos. Em particular, a adição de agentes nucleantes produz uma melhoria considerável em propriedades físico-mecânicas importantes. Exemplos típicos de agentes nucleantes adequados são micro-talco, sais de ácidos mono- ou policarboxílicos, p.ex., benzoato de sódio ou t-butilbenzoato de alumínio, dibenzilidenosorbitol ou seus derivados substituídos por alquila C₁-C₈ tais como metil-dibenzilidenosorbitol, etil-dibenzilidenosorbitol ou dimetil-dibenzilidenosorbitol ou sais de diésteres de ácido fosfórico, p.ex., 2,2'-metilenobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sódio. Normalmente, os agentes nucleantes são adicionados aos homo- ou copolímeros de propileno VBMWD numa quantidade variando de 0,05 a 2% em peso, preferencialmente de 0,1 a 1,0% em peso, com relação ao polímero.

Os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento podem ser preparados na presença de sistemas catalíticos Ziegler-Natta heterogêneos estereoespecíficos capazes de catalisar a produção de polímeros de propileno de alto peso molecular, bem como de polímeros de propileno de médio e baixo peso molecular.

Os catalisadores Ziegler-Natta adequados para produzir os homo- ou copolímeros de propileno VBMW 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_1 e R_2 , iguais ou diferentes um do outro, 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 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 (desalcoolizado ou como tal) em $TiCl_4$ frio (geralmente a 0°C); a mistura é aquecida a até de 80 a 130°C e mantida nesta temperatura por de 0,5 a 2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser executado uma ou mais vezes. O doador interno pode ser adicionado durante o tratamento com $TiCl_4$ 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 $MgCl_2$ de 0,01 a 1, preferencialmente de 0,05 a 0,5. A preparação de componentes catalíticos na forma esférica é descrita por exemplo no pedido de patente européia EP-A-395083 e no pedido de patente internacional WO 98/44001. 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 m²/g e preferencialmente de entre 50 e 400 m²/g, e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) maior que 0,2 cm³/g, preferencialmente entre 0,2 e 0,6 cm³/g. A porosidade (método do Hg) devida a poros com raios de até 10.000 Å varia geralmente de 0,3 a 1,5 cm³/g, preferencialmente de 0,45 a 1 cm³/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 trialquilalumínios com haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como AlEt_2Cl e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

Os compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem compostos de silício, éteres, ésteres tais como 4-etoxibenzoato de etila, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e cetonas. Uma outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela dos compostos de silício de fórmula $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, 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) é 4; R^5 , R^6 e R^7 são radicais alquila, cicloalquila ou arila com de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos o metilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, 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 homo- ou copolímero de propileno VBMWD pode ser preferencialmente 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 europeia EP 782587 e no pedido de patente internacional WO00/02929.

O processo é executado numa primeira e numa segunda zonas de polimerização interconectadas, nas quais propileno e etileno ou propileno e α -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, preferencialmente de 70 a 90°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.

No processo de polimerização, são providos meios que são capazes de evitar totalmente ou parcialmente que a mistura gasosa e/ou líquida presente na zona elevadora entre na zona abaixadora e uma mistura gasosa e/ou líquida tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na zona elevadora é introduzida na zona abaixadora. De acordo com uma forma de realização preferida, a introdução na zona abaixadora, através de uma ou mais linhas de introdução, de dita mistura gasosa e/ou líquida tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na zona elevadora é efetiva em evitar que esta última entre na zona abaixadora. A mistura gasosa e/ou líquida de composição diferente a ser alimentada à zona abaixadora pode opcionalmente se alimentada na forma parcialmente ou totalmente liquefeita. A distribuição de peso molecular e assim o valor P.I. dos polímeros em crescimento pode ser convenientemente ajustada executando-se o processo de polimerização num reator representado diagramaticamente na fig. 4 do pedido de patente internacional WO00/02929 e pela medição independente dos comonomeros e reguladores comuns de peso molecular, particularmente hidrogênio, em proporção diferente em pelo menos uma zona de polimerização, preferencialmente na zona elevadora.

Os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento podem ser opcionalmente misturados com polímeros tendo estruturas cristalinas diferentes. Por exemplo, os polímeros de propileno VBMWD do presente invento podem ser misturados com polietileno tendo de baixa a alta densidade, com copolímeros SEBS (estireno-etileno/butadieno-estireno) ou copolímeros ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), ou com politerpenos.

A fim de melhorar o balanço de propriedades mecânicas diferentes (por exemplo o balanço entre o módulo flexional e a resistência a impacto), os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento também podem compreender quantidades oportunas de elastômeros. Tais elastômeros podem ser preparados separadamente e adicionados aos homo- ou copolímeros VBMWD definidos acima por meio de mistura no estado fundido (misturas secas abertas), ou podem ser "misturas de reator", i.e., podem ser preparadas diretamente em síntese usando um estágio adicional de polimerização. Em geral, os elastômeros adequados são aqueles freqüentemente usados para conferir uma melhor resistência a impacto às poliolefinas. Exemplos de elastômeros olefínicos são copolímeros de etileno-propileno contendo de 30 a 85% molar de etileno (borrachas EPR), e opcionalmente de 5 a 15% molar de α -olefinas C_4-C_8 , em particular são buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1. Outros exemplos de elastômeros adequados são terpolímeros de etileno-propileno-dieno (borrachas EPDM) contendo de 30 a 85% molar de etileno, de 0,5 a 10% molar de um dieno, opcionalmente contendo de 5 a 15% molar de α -olefinas C_4-C_8 , em particular são buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1. Exemplos preferidos de dienos para as borrachas EPDM são: 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno, 2-etilideno-5-norborneno.

Falando geralmente, os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento podem compreender de 2 a 50% em peso, com relação ao peso de ditos polímeros e copolímeros, preferencialmente de 5 a 20% em peso, mais preferencialmente de 5 a 15% em peso, dos elastômeros olefínicos mencionados acima.

Os polímeros de propileno VBMWD do presente invento podem ser usados para a fabricação de artigos espumados, tais como folhas laminadas e não laminadas, bolhas e perfis. As espumas tendo densidades na faixa de 30 a 700 kg/m³, em particular de 100 a 600 kg/m³, podem ser obtidas a partir dos polímeros de propileno VBMWD do presente invento, encontrando aplicação para isolamento térmico e elétrico, para amortecimento de ruído e de vibração, absorção de choque e redução de peso. Em particular eles encontram aplicação no campo automotivo para interiores de pára-choques e painéis de impacto, no campo marítimo como dispositivos flutuadores ou no isolamento de cabos elétricos. Os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento podem ser fabricados num artigo espumado pelos métodos convencionais. Eles podem ser extrusados na presença de pelo menos um agente espumante em extrusoras convencionais de rosca simples ou dupla, tanto em construções única e multicamadas. Os agentes espumantes podem ser agentes espumantes físicos, tais como CO₂, hidrocarbonetos gasosos, H₂O, CFCs ou suas misturas, ou agentes espumantes químicos, tais como carbonatos inorgânicos, ácido cítrico ou suas misturas. Alternativamente, os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD podem ser primeiramente peletizados e espumados e subsequente

moldados para a fabricação de contas de polipropileno espumado de acordo com processos bem conhecidos do estado da técnica. Os artigos espumados tais como tubos espumados revestidos ou não e embalagens espumadas para alimentos podem ser fabricados usando os polímeros de propileno VBMWD do presente invento.

As composições heterofásicas de polipropileno compreendendo os polímeros de propileno VBMWD do presente invento como fase matriz são particularmente adequados para a fabricação de artigos espumados. Assim, um outro objetivo do presente invento é uma composição heterofásica de polipropileno compreendendo (percentagem baseada na composição global):

- (1) de 65 a 95% em peso, preferencialmente de 70 a 95% em peso, mais preferencialmente de 80 a 92% em peso de um homopolímero ou copolímero de propileno contendo até 5,0% em peso (com base no componente (1)) de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono, diferente de propileno, dito homopolímero ou copolímero de propileno tendo valor de P.I. maior que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido (norma ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 min.; e
- (2) de 5 a 35% em peso, preferencialmente de 5 a 30% em peso, mais preferencialmente de 8 a 20% em peso, de um copolímero de propileno contendo de 35 a 95% em peso, preferencialmente de 50 a 90% em peso, mais preferencialmente de 60 a 85% em peso (com base no componente (2)), de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono, diferente de propileno.

O componente (1) pode ter qualquer uma das propriedades dos homopolímeros ou copolímeros de propileno VBMWD descrita anteriormente. O componente (2) opcionalmente tem uma viscosidade intrínseca medida em tetraidronaftaleno a 135°C variando de 1,80 a 3,00 dL/g, preferencialmente de 2,10 a 2,80 dL/g e uma fração solúvel em xileno maior que 35% em peso, preferencialmente maior que 50% em peso, mais preferencialmente maior que 65% em peso. As α -olefinas preferidas são etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 e 4-metilpenteno-1, sendo particularmente preferido o etileno.

Dita composição heterofásica de polipropileno é preferencialmente uma mistura de reator preparada num processo de polimerização de duas etapas, em que o componente (1) é preparado na primeira etapa de polimerização como descrito anteriormente, e subseqüentemente, o polímero em crescimento juntamente com o sistema catalítico e opcionalmente com o regulador de peso molecular é transferido para um segundo reator preferencialmente de fase gasosa, operado em condições padrão de temperatura e pressão, em que o componente (2) é produzido. As condições padrão de temperatura e pressão são as mesmas indicadas anteriormente.

Quando usadas para produzir artigos espumados, ditas

composições heterofásicas de polipropileno podem opcionalmente compreender quantidades costumeiras de aditivos como descrito anteriormente.

Dita composição heterofásica de polipropileno pode opcionalmente ser misturada com até 35% em peso (com base na composição resultante), preferencialmente de 5 a 35% em peso, mais preferencialmente de 10 a 25% em peso, de polietileno de baixa ou de média densidade, i.e., com um polietileno, preferencialmente um homopolímero de etileno, tendo densidade variando de 0,915 a 0,940 g/cm³ (medida de acordo com a norma ISO 1133). Os polietilenos adequados de baixa ou média densidade têm uma taxa de fluxo de fundido variando de 0,5 a 2,5 g/10 min. (medida de acordo com a norma ISO 1133, a 190°C/2,16 kg).

Os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento encontram aplicações adicionais, sozinhos ou em misturas como misturas de reator ou como misturas de extrusora, com outras poliolefinas adequadas, na produção de artigos moldados, tais como termoformação, moldagem por injeção, moldagem por sopro, em particular em grande moldagem por sopro, ou moldagem por sopro com estiramento. Ditos polímeros de propileno VBMWD também podem ser usados para revestimento, em particular revestimento por extrusão, e na fabricação de filmes para aplicações de embalagem de alimentos e de não alimentos, bem como no campo das tubulações, preferencialmente para a fabricação de tubos corrugados. Além disso, os homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento, opcionalmente misturados com outras poliolefinas adequadas, pode ser usado para a fabricação de grandes folhas extrusadas, fibras, filamentos e cabos.

Foi surpreendentemente descoberto que os polímeros de propileno VBMWD do presente invento podem ser usados num processo para produzir artigos moldados por injeção para reduzir as faixas de tigre dos artigos moldados por injeção, em particular em artigos grandes moldados por injeção tais como pára-choques automotivos. As faixas de tigre se referem às variações de cor e/ou de brilho na superfície de artigos moldados por injeção e é fortemente influenciada pelas propriedades de fluxo dos polímeros fundidos. Foi descoberto que as composições poliolefínicas termoplásticas compreendendo até 25% em peso, preferencialmente de 5 a 25% em peso, mais preferencialmente de 5 a 20% em peso de homopolímeros ou de copolímeros de propileno (A) contendo até 5,0% em peso (com relação ao componente (A)) de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferentes de propileno, ditos homopolímeros ou copolímeros de propileno tendo valor de P.I. maior que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido (norma ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 min. são particularmente adequados para uso num processo para produzir artigos moldados por injeção exibindo um mínimo de faixas de tigre. Ditas composições poliolefínicas termoplásticas podem compreender quaisquer

poliolefinas adequadas ou misturas de poliolefinas convencionalmente usadas para produzir artigos moldados por injeção.

De acordo com uma forma de realização particularmente vantajosa, a composição poliolefínica termoplástica compreende:

- 5 (A) de 5 a 25% em peso, preferencialmente de 10 a 20% em peso, de homopolímeros ou copolímeros de propileno contendo até 5,0% em peso (com base no componente (A)) de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferentes de propileno, ditos homopolímeros ou copolímeros de propileno tendo valor de P.I. maior que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido
10 (ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 min;
- (B) de 15 a 35% em peso, preferencialmente de 20 a 30% em peso de um copolímero elastomérico de etileno contendo de 15 a 70% em peso, preferencialmente de 20 a 40% em peso (com base no componente (B)), de unidades de α -olefinas tendo de 3 a 10 átomos de carbono, dito copolímero elastomérico de etileno tendo
15 preferencialmente uma densidade menor que 0,89 g/cm³ e/ou Mw/Mn menor que 4, mais preferencialmente menor que 3 e/ou dureza Shore A (de acordo com a norma ASTM D2240) menor que 90 pontos, mais preferencialmente menor que 75 pontos, dito copolímero elastomérico de etileno opcionalmente contendo de 0,5 a 10% em peso de unidades derivadas de um dieno;
- 20 (C) de 10 a 30% em peso, preferencialmente de 15 a 25% em peso, de um homopolímero ou copolímero de propileno contendo até 5,0% em peso, preferencialmente de 0,01 a 2,5% em peso (com base no componente (C)), de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno e tendo MFR (ISO 1133, 230°C/2,16 kg) maior que 1500 g/10 min., preferencialmente
25 de 1700 a 2800 g/10 min., e opcionalmente tendo Mw/Mn menor que 3,5, preferencialmente menor que 2,0, e/ou uma fração solúvel em xileno menor que 10% em peso; e
- (D) de 15 a 35%, preferencialmente de 20 a 30%, de uma composição heterofásica de polipropileno compreendendo (com base no componente (D)):
30 (i) de 40 a 95% em peso, preferencialmente de 60 a 90% em peso, de um homopolímero de propileno tendo fração solúvel em xileno menor que 10% em peso, preferencialmente menor que 5% em peso, de um copolímero de propileno contendo até 15% em peso, preferencialmente de 0,5 a 10% em peso (com base no componente (i)) de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno, dito copolímero (ii) tendo uma fração solúvel em xileno
35 menor que 15% em peso, preferencialmente menor que 10% em peso;
- (ii) de 5 a 60% em peso, preferencialmente de 10 a 40% em peso, de um copolímero de propileno contendo de 15 a 60% em peso (com base no

componente (ii)), de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno, dito copolímero tendo uma fração solúvel em xileno maior que 80% em peso, mais preferencialmente sendo completamente solúvel em xileno;

5 dita composição heterofásica de polipropileno (D) opcionalmente tendo uma MFR (ISO 1133, 230°C/2,16 kg) maior que 80 g/10 min.

10 As composições poliolefínicas termoplásticas exibindo um mínimo de faixas de tigre podem ser convenientemente preparadas pelos métodos conhecidos tais como mistura em fundido dos componentes de (A) a (D) e opcionalmente uma quantidade costumeira dos aditivos mencionados anteriormente.

15 A resistência em fundido dos homo- ou copolímeros de propileno VBMWD do presente invento pode ser adicionalmente aumentada submetendo-se ditos polímeros de propileno VBMWD a uma reticulação pelo menos parcial de acordo com processos conhecidos do estado da técnica, por exemplo submetendo-os a um processo de irradiação como o descrito na patente US 4 916 198, ou a reticulação parcial na presença de peróxidos como descrito na patente US 5 047 485.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar e não para limitar o presente invento.

Exemplos

20 Os dados foram obtidos de acordo com os seguintes métodos:

Índice de polidispersidade (P.I.)

25 Determinado a uma temperatura de 200°C usando um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (USA), operando numa frequência de oscilação que aumentava de 0,1 rad/s a 100 rad/s. A partir do módulo de cruzamento, pode-se derivar o P.I. por meio da equação:

$$P.I. = 10^5/G_c$$

em que G_c é o módulo de cruzamento que é definido como o valor (expresso em Pa) em que $G' = G''$, em que G' é o módulo de armazenamento e G'' é o módulo de perda.

30 Resistência em fundido

O aparelho usado foi um testador de tensão em fundido Toyo-Sieki Seisakusho Ltd. provido de um computador para processamento de dados. O método consiste em medir a resistência tênsil de uma corda de polímero fundido estirada a uma velocidade de estiramento específica. Em particular, o polímero a ser testado é extrusado a 230°C a 0,2 mm/min. através de uma fieira com um furo capilar de 8 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. A corda que sai é então estirada, usando um sistema de polias de tração, a uma aceleração constante de 0,0006 m/s², medindo a tensão até o ponto de ruptura. O aparelho registra os valores de tensão da corda como uma função do

estiramento. A resistência em fundido corresponde à tensão do fundido na ruptura do polímero.

Taxa de fluxo de fundido (MFR)

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

5 kg).

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 com 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 agitada por mais 30 minutos. O frasco foi fechado e então mantido por 30 minutos num banho de gelo e água e também no banho de água termostatzada a 25°C por 30 minutos. O sólido assim obtido foi filtrado em papel filtro rápido e 100 mL do líquido filtrado foram vertidos num recipiente de alumínio previamente pesado, que foi aquecido numa placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio para remover o solvente por evaporação. O recipiente foi então mantido em um forno a 80°C sob vácuo até obter peso constante. O resíduo foi pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Número de géis (contagem de olhos de peixe)

A determinação do número de géis por m² foi executada pela detecção visual do número de géis de uma amostra de filme projetada por meio de um projetor sobre um gráfico de parede branco com uma escala ampliada. Amostras de filme de 130 x 7,5 cm foram cortadas a partir de um filme moldado em pelo menos 30 minutos após a extrusão (temperatura da fieira na faixa de 250 a 290°C, temperatura dos rolos de esfriamento de 20°C). A espessura do filme era de 0,1 mm para homopolímeros de propileno e de 0,05 mm para copolímeros de propileno. A contagem foi feita em 5 peças diferentes do mesmo filme e um número final foi dado pela expressão $N_o = A/S$ em que N_o é o número de géis por m², A é o número de géis contados em 5 peças de filme e S é a superfície global em m² das 5 peças de filme examinadas. Os géis de formato irregular foram medidos no ponto de máxima extensão.

Módulo flexional

Determinado de acordo com a norma ISO 178.

Resistência a impacto IZOD

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

Tensão e alongamento na deformação e na ruptura

35 Determinados de acordo com a norma ISO 527.

Teor de comonômero (C2)

Determinado por espectroscopia IR.

Razão molar dos gases alimentados

Determinada por cromatografia gasosa.

Viscosidade intrínseca

Determinada em tetraidronaftaleno a 135°C.

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

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

Faixas de tigre

10 O polímero fundido foi injetado num molde espiral oco sob condições especificadas de temperatura (controlada por um banho termostático de água), em pressões de injeção de 180 bar. O fluxo espiral, i.e., o comprimento total de material polimérico solidificado foi registrado e o ponto de partida das faixas de tigre foi visualmente determinado. Foram usadas as seguintes condições de processamento:

<i>Temperatura do cilindro</i>		
Zona 1	°C	200
Zona 1	°C	210
Zona 1	°C	220
Zona 1	°C	230
Bocal	°C	230
Velocidade de injeção	mm/s	10
Pressão de fundo	bar	10
Pressão de transferência	bar	100
Pressão de recalque	bar	28
Tempo de recalque	s	15
Tempo de resfriamento	s	20

As faixas de tigre são expressas como a razão do ponto de início das faixas de tigre para o fluxo espiral total.

15 **Exemplos de 1 a 4**

O catalisador sólido usado nos exemplos seguintes foi preparado de acordo com o Exemplo 10 do pedido de patente internacional WO 00/63261. O trietilalumínio (TEAL) foi usado como co-catalisador e o dicitlopentildimetoxisilano como doador externo, com as razões em peso indicadas na Tabela 1.

20

As composições poliméricas de propileno dos exemplos foram preparadas numa única etapa de polimerização alimentando os monômeros e o sistema catalítico a um reator de fase gasosa compreendendo duas zonas de

polimerização interconectadas, uma elevadora e uma abaixadora, como descrito no pedido de patente internacional WO 00/02929. As quantidades indicadas de comonômero dos exemplos de 2 a 4 foram alimentadas exclusivamente na primeira zona de polimerização (elevadora); no exemplo 5, o comonômero foi alimentado à zona elevadora e à zona abaixadora. O regulador de peso molecular, i.e., o hidrogênio, foi alimentado somente à zona elevadora em todos os exemplos. As condições de polimerização são indicadas na Tabela 1.

As partículas poliméricas obtidas foram submetidas a um tratamento de corrente para remover os monômeros não reagidos e foram secadas. Os aditivos foram adicionados aos polímeros durante a extrusão numa extrusora Werner 53 operando em condições padrão. As propriedades mecânicas dos homo- e copolímeros VBMWD assim obtidos estão coletadas na Tabela 2.

TABELA 1

Exemplo	1	2	3	4	5
TEAL/Doador (g/g)	5	3	5	2,5	2,5
TEAL/Catalisador (g/g)	5	6	6	5	5
Temperatura (°C)	80	85	85	80	80
Pressão (MPa)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
H ₂ /C ₃ (mol/mol)		0,25	0,25	0,041	0,00765
P.I.	39,4	42,6	31,5	25,0	30,0
MFR (g/10')	2,0	2,7	3,3	1,5	1,0
C ₂ (% p)	/	1,65	1,60	1,3	1,8
X.S. (% p)	1,8	5,2	4,7	3,1	3,4

TABELA 2

Exemplo	1	2	3	4	5
Benzoato de sódio (% p)	0,020	/	0,020	/	0,020
HP 2225 (% p)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Estearato de cálcio (% p)	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
GMS 90 (% p)	/	1,00	/	/	/
Módulo flexional (MPa)	2253	1624	1771	1770	1767
Tensão na deformação (MPa)	39,4	/	37,5	40,0	38,7
Alongamento na deformação (%)	5,9	/	7,7	7,0	7,6
Tensão na ruptura (MPa)	32,6	/	25,2	25,0	24,1
Alongamento na ruptura (%)	14,0	/	21,0	18,0	54,0
IZOD 23°C (kJ/m ²)	4,2	3,7	3,3	5,2	5,0
Temperatura de fusão (°C)	164	157	158	156	156
Entalpia de fusão (J/g)	114	93	99	88	91
Temperatura de cristalização (°C)	115	106	113	106	108
No ($\geq 0,2$ mm) (n°/m ²)	20	/	/	/	/
No ($\geq 0,1$ mm) (n°/m ²)	/	40	40	350	/
Resistência em fundido (cN)	2,82	2,71	2,37	4,66	3,53

GMS 90 - agente antiestático fornecido por Ciba Specialty Chemicals S.p.A.

HP 2225 - Irganox HP 2225 fornecido por Ciba Specialty Chemicals S.p.A.

Exemplos 6 e 7

- 5 O catalisador sólido foi preparado de acordo com o Exemplo 10 do pedido de patente internacional WO 00/63261. O trietilalumínio (TEAL) foi usado como co-catalisador e o dicitlopentildimetoxisilano como doador externo, com as razões em peso indicadas na Tabela 3. Os polímeros de propileno foram preparados em uma única etapa de polimerização alimentando propileno, hexeno-1, o regulador de peso molecular, i.e. hidrogênio, e o sistema catalítico a um reator de polimerização em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização, uma elevadora e uma abaixadora, como descrito no pedido de patente internacional WO 00/02929. O hidrogênio e o comonômero foram alimentados exclusivamente na zona elevadora. As condições de polimerização são indicadas na Tabela 3. As partículas poliméricas obtidas foram submetidas a um tratamento de corrente para remover os monômeros não reagidos e foram secadas. Os aditivos (estearato de cálcio e Irganox B215 comercializado por Ciba Specialty Chemicals) foram adicionados aos polímeros durante a extrusão numa extrusora Werner 53 operando em condições padrão. As propriedades mecânicas dos

copolímeros de propileno/hexeno-1 VBMWD assim obtidos estão coletadas na Tabela 4.

TABELA 3

Exemplo	6	7
TEAL/Doador (g/g)	48	48
TEAL/Catalisador (g/g)	6	6
Temperatura (°C)	78	78
Pressão (MPa)	2,5	2,5
H ₂ /C ₃ (mol/mol)	0,63	/
P.I.	17,5	17
MFR (g/10')	1,8	4,2
C6 (% p)	1,9	2,4
X.S. (% p)	7,0	7,4

TABELA 4

Exemplo	6	7
Irganox B215 (ppm)	1500	1500
Estearato de cálcio (ppm)	500	500
Módulo flexional (MPa)	1370	1303
Tensão na deformação (MPa)	33,6	32,4
Alongamento na deformação (%)	9,4	10,2
Tensão na ruptura (MPa)	24,1	22
Alongamento na ruptura (%)	430	670
IZOD 23°C (kJ/m ²)	5,7	4,6
Temperatura de fusão (°C)	149,7	146,6
Temperatura de cristalização (°C)	101,5	100,6
Resistência em fundido (cN)	2,16	1,71

5

Exemplo 8

Uma composição heterofásica de polipropileno foi preparada usando o mesmo catalisador sólido, cocatalisador e doador externo usados no Exemplo 1, com as razões em peso indicadas na Tabela 5. A composição foi preparada em duas etapas de polimerização seqüencial, em que a matriz de polipropileno VBMWD foi preparada numa primeira etapa única de polimerização alimentando os monômeros e o sistema catalítico a um reator de polimerização em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização, uma elevadora e uma abaixadora, como descrito no pedido de

10

patente internacional WO 00/02929. As quantidades indicadas de hidrogênio foram alimentados exclusivamente na zona elevadora. As partículas poliméricas em crescimento juntamente com o sistema catalítico foram continuamente transferidos para um segundo reator convencional de fase gasosa e leito fluidizado onde o copolímero de propileno/etileno rico em C2 foi produzido. As condições de polimerização são indicadas na Tabela 5. As partículas poliméricas obtidas foram submetidas a um tratamento de corrente para remover os monômeros não reagidos e foram secadas.

TABELA 5

Exemplo	8
TEAL/Doador (g/g)	4,2
TEAL/Catalisador (g/g)	6,3
<i>Primeiro reator</i>	
Temperatura (°C)	84
Pressão (MPa)	2,6
H ₂ /C ₃ (mol/mol)	0,352
P.I.	30,3
<i>Segundo reator</i>	
Fração (% p)	18,0
Temperatura (°C)	80
Pressão (MPa)	1,8
H ₂ /C ₂ (mol/mol)	0,064
C ₂ /(C ₂ +C ₃) (mol/mol)	0,615
C ₂ (no componente (2)) (% p)	66,6
XS (% p)	67,2
XSIV (dL/g)	2,64
<i>Caracterização</i>	
MFR (g/10 min.)	2,4
Módulo flexional (MPa)	1555
Alongamento na ruptura (%)	29,5
IZOD 23°C (kJ/m ²)	6,7
Temperatura de fusão (°C)	162,6
Temperatura de cristalização (°C)	109,8

Exemplos 9 e 10

Foram produzidos tubos espumados em uma extrusora de rosca simples Berstorff Shaumex de 90 mm (tendo uma razão L/D de 40:1). O agente espumante, butano gasoso, foi injetado na extrusora e incorporado no material polimérico, seguido de subsequente esfriamento do material espumado. A taxa de saída

do polímero foi de 40 kg/h, e a do butano de 0,5 a 3,0 kg/h.

Os seguintes materiais poliméricos foram usados:

Exemplo 9: a composição heterofásica de polipropileno preparada no Exemplo 8.

Exemplo 10: uma mistura de 80% em peso da composição heterofásica de polipropileno preparada no Exemplo 8 com 20% em peso de um LDPE tendo densidade de 0,925 g/cm³ e MFR (ISO 1133, 190°C/2,16 kg) de 1,9 g/10 min.

O desempenho dos materiais poliméricos foi avaliado, ordenando o desempenho de acordo com os seguintes critérios:

0 : mesmo desempenho da referência;

+ : desempenho melhorado com relação à referência;

++: desempenho significativamente melhorado com relação à referência.

O copolímero de propileno VBMWD do Exemplo 3, espumado sob as mesmas condições, foi tomado como referência. Os resultados da avaliação estão resumidos na Tabela 6.

TABELA 6

Exemplos	9	10
Estabilidade do tubo após saída da fieira	+	++
Consistência do parison (áreas sem bolhas ou não espumada)	+	+
Nenhum colapso de célula	+	++
Estirabilidade da espuma na saída da fieira	+	+
Tamanho de bolha	++	++
Estrutura da espuma	++	++
Densidade mínima	+	+

Exemplo 11

Foi preparada uma composição poliolefínica termoplástica por mistura em fundido (percentagens relativas à composição final):

(A) 17,3% em peso de copolímero de propileno VBMWD do Exemplo 3;

(B) 23,4% em peso de copolímero de etileno/octeno-1 contendo 25% em peso de unidades derivadas de octeno-1, comercializado por The Dow Chemical Company sob o nome de Engage 8150;

(C) 21,8% em peso de um homopolímero de propileno tendo MFR de 2200 g/10 min. e fração solúvel em xileno de menos de 1,5% em peso;

(D) 22,6% em peso de uma composição poliolefínica heterofásica compreendendo 90% em peso de um homopolímero de propileno tendo solubilidade em xileno de 2,0% em peso e 10% em peso de um copolímero de propileno/etileno contendo 53% em peso

de unidades derivadas de etileno, dita poliolefina heterofásica tendo MFR de 100 g/10 min.;

11,9% em peso de talco e

3,0% em peso de uma composição de concentrado compreendendo um homopolímero de propileno como resina de base, dita composição de concentrado contendo (com relação à composição final) 0,050% em peso de estearato de cálcio, 0,200% em peso de estearato de magnésio e 0,200% de Irganox B225 (comercializado por Ciba Specialty Chemicals).

98% em peso da composição poliolefínica termoplástica foram misturados em fundido com 2% em peso de um concentrado negro antes de sofrer o teste de faixas de tigre. Os resultados do teste de faixa de tigre estão coletados na Tabela 8.

Exemplo 12

O exemplo 11 foi repetido substituindo o copolímero de propileno VBMWD do Exemplo 3 com um polímero heterofásico de propileno em que a matriz copolimérica é um copolímero de propileno VBMWD.

Para a produção do polímero heterofásico de propileno, foram usados o mesmo catalisador sólido, cocatalisador e doador externo do Exemplo 1, com as razões em peso indicadas na Tabela 7. O polímero heterofásico de propileno foi preparado em duas etapas de polimerização seqüenciais, em que a matriz copolimérica de propileno VBMWD foi preparada numa primeira etapa única de polimerização alimentando os monômeros e o sistema catalítico a um reator de polimerização em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização, uma elevadora e uma abaixadora, como descrito no pedido de patente internacional WO 00/02929. As quantidades indicadas de comonômero foram alimentadas exclusivamente na zona elevadora. As partículas poliméricas em crescimento juntamente com o sistema catalítico foram continuamente transferidos para um segundo reator convencional de fase gasosa e leito fluidizado onde o copolímero de propileno/etileno rico em C2 foi produzido. As condições de polimerização são indicadas na Tabela 7. As partículas poliméricas obtidas foram submetidas a um tratamento de corrente para remover os monômeros não reagidos e foram secadas. Os aditivos foram adicionados ao polímero durante a extrusão numa extrusora Werner 53 operando em condições padrão.

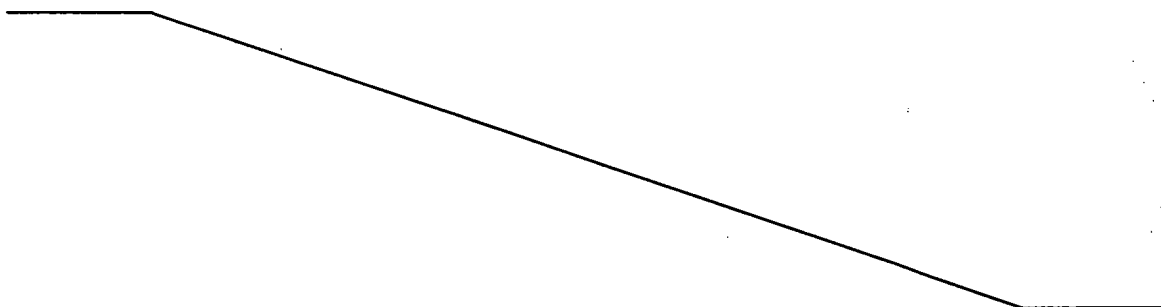


TABELA 7

Exemplo	12
TEAL/Doador (g/g)	3
TEAL/Catalisador (g/g)	6
<i>Primeiro reator</i>	
Temperatura (°C)	80
Pressão (MPa)	2,7
P.I.	17
C2 (%p)	1,8
<i>Segundo reator</i>	
Fração (% p)	16
Temperatura (°C)	75
Pressão (MPa)	1,9
C2/(C2+C3) (mol/mol)	0,25
C2 (no biopolímero) (% p)	39
MFR (g/10 min.)	3,2
<i>Aditivos</i>	
Irganox 1010 ^(*) (% p)	0,050
Irgafos 168 ^(*) (% p)	0,100
Talco (% p)	0,850
Estearato de Ca (% p)	0,050
<i>Caracterização</i>	
MFR (g/10 min.)	4,5
Módulo flexional (MPa)	1370
IZOD 23°C (kJ/m ²)	10,3
IZOD 0°C (kJ/m ²)	6,9
IZOD -20°C (kJ/m ²)	4,3

(*) Comercializado por Ciba Specialty Chemicals

98% em peso da composição poliolefínica termoplástica do Exemplo 12 foram misturados em fundido com 2% em peso de um concentrado negro antes de sofrer o teste de faixas de tigre. Os resultados do teste de faixa de tigre estão coletados na Tabela 8.

5

TABELA 8

Exemplos	11	12
Comprimento do fluxo espiral (cm)	66,1	64,4
Ponto de partida (cm)	66,1	64,4
Razão TS	1,0	1,0

As amostras moldadas por injeção não mostraram faixas de

tigre, i.e., o ponto de partida das faixas de tigre foi assumido como sendo igual ao comprimento do fluxo espiral total.

Reivindicações

1. "Homopolímeros ou copolímeros de propileno", contendo até 5,0% em peso de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno, **caracterizados** pelo fato que ditos homopolímeros ou copolímeros de propileno têm valor de Índice de Polidispersidade maior que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido (norma ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 min.

2. "Copolímeros de propileno", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato que a α -olefina é etileno ou hexeno-1.

3. "Homopolímeros ou copolímeros de propileno", de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizados** pelo fato que a fração solúvel em xileno é de menos de 6% em peso.

4. "Homopolímeros ou copolímeros de propileno", de acordo com as reivindicações 1 a 3, **caracterizados** pelo fato de terem módulo flexional (norma ISO 178) de 1100 a 2500 MPa.

5. "Homopolímeros ou copolímeros de propileno", de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizados** pelo fato de terem valor de Impacto IZOD a 23°C (norma ISO 180/1A) de menos de 50,0 kJ/m².

6. "Homopolímeros ou copolímeros de propileno", de acordo com as reivindicações 1 a 5, **caracterizados** pelo fato de terem tensão na deformação (norma ISO 527) maior que 21 MPa.

7. "Homopolímeros ou copolímeros de propileno", de acordo com as reivindicações 1 a 6, **caracterizados** pelo fato de terem um número de géis No ($\geq$ 0,2 mm) de menos de 400.

8. "Composição heterofásica de polipropileno", **caracterizada** pelo fato de compreender (percentagem baseada na composição global):

(1) de 65 a 95% em peso de homopolímeros ou copolímeros de propileno como descrito em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7; e

(2) de 5 a 35% em peso de um copolímero de propileno contendo de 35 a 95% em peso (com base no componente (2)) de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno.

9. "Composição", de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de compreender adicionalmente até 35% em peso (com base na composição resultante) de polietileno de baixa ou média densidade.

10. "Processo de polimerização em fase gasosa", para preparar homopolímeros ou copolímeros de propileno de acordo com as reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de ser executado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, em que são providos meios que são capazes de impedir

totalmente ou parcialmente que a mistura gasosa e/ou líquida presente na primeira de ditas zonas de polimerização entre na segunda de ditas zonas de polimerização e uma mistura gasosa e/ou líquida tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na primeira de ditas zonas de polimerização é introduzida na segunda de ditas zonas de polimerização.

11. "Artigo", **caracterizado** pelo fato de compreender um polímero de propileno escolhido dentre os homopolímeros ou copolímeros de propileno de acordo com as reivindicações de 1 a 7 e as composições heterofásicas de polipropileno de acordo com as reivindicações 8 ou 9.

12. "Artigo espumado", **caracterizado** pelo fato de ser de acordo com a reivindicação 11.

13. "Composição poliolefínica termoplástica", **caracterizada** pelo fato de compreender até 25% em peso dos homopolímeros ou copolímeros de propileno de acordo com as reivindicações de 1 a 7.

14. "Processo para produzir artigos moldados por injeção", **caracterizado** pelo fato de compreender o uso dos homopolímeros ou copolímeros de propileno de acordo com as reivindicações de 1 a 7 ou da composição poliolefínica termoplástica de acordo com a reivindicação 13.

15. "Artigo moldado por injeção", **caracterizado** pelo fato de compreender até 25% em peso dos homopolímeros ou copolímeros de propileno de acordo com as reivindicações de 1 a 7.

Resumo**Polímeros de propileno tendo distribuição larga de peso molecular.**

O presente invento descreve homopolímeros ou copolímeros de propileno contendo até 5,0% em peso de unidades de α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno, em que ditos homopolímeros ou copolímeros de propileno têm valor de Índice de Polidispersidade maior que 15, resistência em fundido maior que 1,50 cN a 230°C e taxa de fluxo de fundido (norma ISO 1133, 230°C/2,16 kg) de 0,01 a 20 g/10 min.