



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

(21) **PI 1100229-8 A2**

(22) Data de Depósito: 23/02/2011
(43) Data da Publicação: 31/07/2012
(RPI 2169)



* B R P I 1 1 0 0 2 2 9 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08L 23/16
C08F 10/06
C08F 210/06

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE OLEFINA RESISTENTE AO IMPACTO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 24/02/2010 US 12/711616

(73) **Titular(es):** Braskem America, Inc

(72) **Inventor(es):** Antonios K. Doufas, Carol R. Barvinchak, Edward Catalina

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE OLEFINA RESISTENTE AO IMPACTO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO. A presente invenção refere-se a uma composição de polímero de olefina resistente ao impacto incluindo uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, a composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de solúveis em xileno, e a fração de solúveis em xileno da composição contendo menos do que cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina no copolímero. A presente invenção adicionalmente se refere às composições de copolímero de impacto com uma vazão em fusão maior do que cerca de 8 que atendem ou ultrapassam todas as exigências de teste de paleta. As composições têm desempenho superior de equilíbrio de inflexibilidade-impacto e brilho excelente e são úteis para numerosas aplicações, incluindo, mas não limitadas a, paletes, câmaras de tempestade de água, composição automotiva, tanques sépticos, caixas, estacas, engradados, paletes-caixa, e recipientes plásticos.

“COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE OLEFINA RESISTENTE AO IMPACTO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se às composições de copolímero de impacto (ICP) de polipropileno de equilíbrio superior de inflexibilidade/impacto, brilho intensificado (para aparência de superfície) e tempo de ciclo reduzido em processos de moldagem por injeção.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Em aplicações industriais tais como a manufatura de paletes de polipropileno (PP), é requerido um equilíbrio elevadamente exigente de inflexibilidade (rigidez) e resistência ao impacto. Por exemplo, os paletes necessitam responder em um modo dúctil (i.e., sem falhas quebradiças) quando impactados por um objeto pesado, e.g., três ordens de magnitude mais pesados do que o palete (empilhadeira) em uma velocidade definida (chamada de “teste de impacto de empilhadeira”) de modo que o palete possa ser reutilizado. Ao mesmo tempo, não é aceitável nenhum fendilhamento (falha quebradiça), quando o palete cai de uma altura relativamente alta (e.g., 1,5-6,1 metros) sobre uns de seus cantos (chamado de “teste de impacto de queda de quina”). Em adição, a composição de ICP necessita possuir resistência ao escoamento, de modo que o palete tendo um peso de e.g., cerca de duas ordens de magnitude maiores do que o peso do palete de camadas em cima dele por um período de tempo prolongado (e.g., 20-40 dias) em uma temperatura relativamente alta (e.g., 40-50°C) não deflita acima de um certo nível de deformação (e.g., deflexão menor do que uma certa quantidade pré-definida).

O último pode ser chamado de “teste de deflexão de palete”. Alternativamente, os testes de palete relacionados conceitualmente aos testes observados acima estão descritos em ASTM D1185-98A. ASTM D1185-98A não revela valores / exigências específicos(as) para deflexão por escoamento,

porque podem ser dependentes da aplicação.

Em adição, a reologia de massa fundida do material deve ser tal que tempos de ciclo reduzidos e pressões de injeção reduzidas possam ser alcançados(as) durante o processo de moldagem por injeção. Portanto, um ICP de vazão em fusão (MFR) mais alta é desejado a partir de um ponto de vista de desempenho de processo para induzir tempo de ciclo e produtividade alta.

Com o propósito de atender a tais requerimentos exigentes de produto, um planejamento molecular apropriado do material de ICP é importante. Tipicamente, quando o material tem rigidez aumentada (e.g., passa pelo teste de deflexão), ele diminui em resistência ao impacto (e.g., falha nos testes de impacto de empilhadeira e/ou de impacto de queda), porque rigidez e resistência ao impacto normalmente funcionam uma contra a outra. Embora um material de MFR mais alta (i.e., um com um peso molecular mais baixo) favoreça a processabilidade, ele piora a resistência ao impacto acarretando falhas quebradiças associadas com os testes de impacto de empilhadeira e/ou de impacto de queda. Portanto, o planejamento da arquitetura molecular de um ICP de MFR alta que atenda a ambos os requerimentos de impacto e de rigidez é inesperado por natureza.

Patente U.S. de Nº 6.284.833 revela composições de polímero de olefina de reator compreendendo polipropileno isotático como uma fase contínua e um copolímero de borracha de etileno-propileno (EPR) como uma fase descontínua tendo boa capacidade de pintura, e que são particularmente atrativos para uso na produção de painel de instrumentos e adorno automotivos. Contudo, a composição de EPR revelada é rica em C2 (etileno), compreendendo 40-55% em peso de C2. Uma tal composição pode ser prejudicial para passar pelas situações de impacto intenso tais como o teste de impacto de empilhadeira para os paletes (e.g., veja o exemplo comparativo IV em Tabelas 1 e 2, abaixo). As composições da presente invenção são

vastamente diferentes destas composições, pelo fato de que a borracha é rica em C3 (propileno) (como uma aproximação por cento de C2 em fração solúvel em xileno (XS) de menor do que cerca de 39%); isto é um elemento importante em combinação com outras características de planejamento molecular na obtenção do equilíbrio ótimo de inflexibilidade-impacto, especialmente no caso da aplicação de palete e câmaras de tempestade de água.

Patente U.S. de Nº 7.482.406 refere-se à composição do tipo copolímero de impacto de polipropileno, que exige matriz elevadamente isotática / cristalina com percentual de mmmm (unidades meso-quinquevalentes) em insolúveis em xileno (XIS) em homopolipropileno (HPP) de maior do que 98% para alcançar bom equilíbrio de inflexibilidade-impacto. Isto está em contraste com a presente invenção, que preferivelmente e surpreendentemente utiliza matriz menos isotática (e.g., % de mmmm em XIS de cerca de 96,4-97,8%) para alcançar desempenho superior de equilíbrio de inflexibilidade-impacto.

Patente U.S. de Nº 5.929.147 revela uma composição de poliolefina resistente à perda de ductilidade que é uma mistura de pelo menos 80% em peso de um polímero cristalino, compreendendo quer um homopolímero de propileno quer um copolímero aleatório de propileno e quer de etileno quer 1-olefinas C₄-C₁₀ e menos do que 20% de um copolímero elastomérico. Isto está em contraste com as composições da presente invenção que contêm pelo menos 20% de componente elastomérico e são opacas (turvação é tipicamente maior do que cerca de 70%).

Patente U.S. de Nº 7.348.381 refere-se às composições compreendendo uma porção de homopolímero de polipropileno e uma porção de borracha de etileno-propileno (EPR) entressachadas uma na outra. A referência afirma que o peso molecular reduzido (com viscosidade intrínseca baixa) do modificador elastomérico afeta prejudicialmente a resistência ao

impacto da composição de olefina termoplástica (coluna 3, linhas 3-8), contrário à presente invenção.

Patente U.S. de Nº 6.300.415 revela composições de propileno compreendendo propileno (PP) e um copolímero de propileno-etileno (RC) no qual a razão de viscosidade intrínseca do RC para aquela do PP está dentro da faixa de 0,7 a 1,2. A composição desta invenção compreende uma razão de viscosidade intrínseca maior do que 1,2. Esta referência também revela que a quantidade matemática definida como o produto da razão de percentual em peso de PP para percentual em peso de RC vezes a razão de viscosidade intrínseca de RC para a viscosidade intrínseca de PP está dentro da faixa de 1-3; esta quantidade ultrapassa um valor de 3 para a composição desta invenção (Tabela 1). As composições de Patente U.S. de Nº 6.300.415 exibem transparência, enquanto que as composições da presente invenção tipicamente são opacas com valores de turvação tipicamente bem acima de 70%.

Composições de Patente U.S. de Nº 5.973.078 são misturas de polímeros de olefina, onde um componente é um polímero ramificado de peso molecular alto e o outro componente pode compreender um polímero baseado em propileno heterofásico. Tais composições são adequadas para produzir fibras de tenacidade alta e não estão relacionadas com a preparação de artigos moldados com equilíbrio aumentado de inflexibilidade-impacto, tais como paletes e câmaras de tempestade de água. Isto está em contraste com a presente invenção, onde nenhum polímero ramificado é usado como um componente de mistura, com a estrutura polimérica sendo substancialmente linear.

Patente U.S. de Nº 6.943.215 refere-se a uma mistura de polímero resistente ao impacto compreendendo (a) uma matriz de polipropileno cristalino tendo um peso molecular ponderal médio (b) um modificador de impacto pelo menos parcialmente cristalino tendo um peso molecular menor do que o peso molecular ponderal médio da matriz de

polipropileno cristalino, o modificador de impacto compreendendo propileno e etileno e/ou um ou mais co-monômeros insaturados, o modificador preparado usando um catalisador ligante heteroarilado, metal-centrado, de não-metaloceno. Tais composições estão em contraste com a presente
5 invenção na qual o peso molecular ponderal médio da fase de EPR é maior do que aquele da matriz de HPP, como refletido na restrição $M_w \text{ XS} / M_w \text{ XIS}$ de 1,05-1,5, como descrita abaixo.

O aumento da MFR da resina de ICP para reduzir o tempo de ciclo do processo de moldagem por injeção normalmente tem um efeito
10 negativo sobre o equilíbrio de inflexibilidade-impacto do material fazendo com que ele não atenda às exigências do produto final. Portanto, o aumento da MFR tipicamente prejudica a resistência ao impacto, levando a falhas quebradiças indesejáveis.

Produtos convencionais para aplicações de palete são ICPs de
15 MFR menor do que cerca de 7,5, tolerando tempo de ciclo alto e pressões de injeção elevadas que são prejudiciais para as ferramentas de moldagem por injeção de um ponto de vista mecânico. Portanto, os ICPs de MFR baixa (menor do que cerca de 7,5) usados na arte anterior para aplicações de palete têm um impacto negativo sobre o tempo de ciclo e a eficiência do processo,
20 devido à sua elevada viscosidade de massa fundida.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma composição de polímero de olefina resistente ao impacto compreendendo uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e um polímero contendo etileno
25 incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, dita composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de solúveis em xileno, e dito copolímero de etileno-propileno (definido como a fração total de solúvel em xileno da composição) contendo menos do que cerca de 39 por cento em peso

de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina em dito copolímero.

A presente invenção adicionalmente se refere às composições de ICP com uma vazão em fusão (unidades em g/10 min.) maior do que cerca de 8,5 que atendem ou ultrapassam todas as exigências de teste de paleta. Extrusão (composição) e pelletização das composições da invenção para preparar pelotas podem ser mais adiante usadas para moldagem e composição adicional. Uso de antioxidantes, removedores de ácido, nucleantes, agentes deslizantes, clarificadores, modificadores de impacto, polietileno, cargas, e modificadores químicos (e.g., peróxido) etc. é possível durante a(s) etapa(s) de extrusão / composição.

As composições da presente invenção são úteis em numerosas outras aplicações tais como câmaras de tempestade de água, composição automotiva, tanques sépticos, caixas, estacas, engradados, paletes-caixa, recipientes plásticos etc., nas quais exigências conceitualmente similares à aplicação de paleta são necessárias (e.g., rigidez alta, resistência ao impacto elevada, e MFR alta para processabilidade favorável). No caso de artigos moldados, uma superfície elevadamente brilhante é algumas vezes desejada; as presentes composições podem ser planejadas para fornecerem excelente brilho.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em modalidades preferidas, as composições da presente invenção compreendem um ICP com as seguintes características aditivas e estruturais: uma MFR (copolímero total) maior do que cerca de 8,5-9 até cerca de 25-30; percentagem de solúveis em xileno (XS) de acordo com ASTM D5492 de cerca de 20-35%, com 20-30% preferido; percentagem em peso de C2 na fração de XS (ASTM D5492) de cerca de 25-39% (por ¹³C-NMR), com cerca de 30-38% preferido; Mw XS / Mw XIS de cerca de 1,05-1,5 (peso molecular ponderal médio Mw de frações de copolímero de impacto

medito por HSEC e aproximando da razão de Mw entre a fase EPR e a matriz de homopolipropileno (HPP); XIS é a fração de insolúveis em xileno da composição calculada como 100 - percentagem de XS), com uma razão de cerca de 1,06-1,25 preferida; percentagem de unidades quinquivalentes isotáticas (mmmm) em XIS na matriz de HPP de cerca de 96-98% (preferivelmente de cerca de 96,4-97,8%); índice de polidispersão (reologia, 200°C) da matriz de HPP (polímero total) menor do que cerca de 4,6; Mw/Mn da matriz de HPP menor do que cerca de 6; e uma Mz/Mw da matriz de HPP menor do que cerca de 3. Em Tabela 1 (abaixo), W_{HPP} é definida como a percentagem em peso de matriz de HPP na composição e W_{EPR} representa a percentagem em peso de copolímero de etileno-propileno na composição, assim $W_{HPP} + W_{EPR} = 100\%$. W_{HPP} e W_{EPR} foram calculadas da taxa de produção de matriz de HPP e da taxa de produção de copolímero de impacto final.

De acordo com a presente invenção, uma deflexão de escoamento mínima após um período de 4 semanas a 43°C foi detectada. Brilho 60 graus é maior do que cerca de 85% para as composições exemplares da invenção, contudo de brilho menor for desejado a composição poderá ser modificada para controlar o brilho (e.g., brilho a 60 graus de 45-85% é também factível). As composições exemplares da invenção (Tabela 2) surpreendentemente exibem mais do que cerca de 46 joules de energia total ou mais do que cerca de 50% de ductilidade a -40°C, conforme medida por impacto instrumentado em velocidade alta. Isto é para ser comparado com 0% de ductilidade a -40°C para as resinas de ICP convencionais (MFR baixa) usadas em paletes (e.g. composições V e VI de Tabelas 1 e 2). Ductilidade percentual é definida aqui como a percentagem de espécimes de disco redondo (tipicamente é testado um total de 10 espécimes) exibindo falha dúctil de acordo com a definição de ASTM D3763-08 / X1.8.1 (i.e., espécime é deformado plasticamente antes de fraturar e o espécime está sem fendas se radiando mais do que 10 mm além do centro do ponto de impacto). Os modos

de falha de dúctil-para-quebradiça (uma sequência contínua entre falha dúctil e quebradiça que pode ser dura a separada) são considerados como falhas quebradiças em nossa definição. Adicionalmente, as composições exibem módulo flexural secante de 1% a 23°C de maior do que cerca de 1.061,79 MPa (mais preferivelmente maior do que cerca de 1.103,16 MPa), módulo flexural secante de 1% a 43°C de maior do que cerca de 682,58 MPa, resistência ao impacto (Notched) Izod a 23°C de maior do que cerca de 213,5 m-N/m, e uma redução em tempo de ciclo para processos de moldagem por injeção (e.g., paletes).

10 As composições da presente invenção podem ser preparadas de acordo com procedimentos conhecidos na arte. Mais especificamente, as composições da invenção podem ser preparadas em um processo de polimerização sequencial no qual um polímero de propileno (matriz de ICP) é preparado primeiro, seguido pela preparação do copolímero. A composição
15 aqui descrita pode ser preparada usando um catalisador de Ziegler-Natta, um co-catalisador tal como trietil-alumínio ("TEA"), e um doador de elétrons tal como diciclo-pentil-dimetóxi-silano ("DPCMS"), ciclo-hexil-metil-dimetóxi-silano ("CMDMS"), diisopropil-dimetóxi-silano ("DIPDMS"), ou outro doador de elétrons conhecido na arte. O sistema de catalisador é introduzido
20 no início da polimerização do polímero de propileno e é transferido com o polímero de propileno produto para o reator de copolimerização onde ele serve para catalisar a copolimerização em fase gasosa de propileno e etileno.

O polímero de propileno pode ser preparado usando pelo menos um reator e pode ser preparado utilizando uma pluralidade de reatores
25 paralelos ou reatores em série. Preferivelmente, o processo de homopolimerização utiliza um ou dois reatores de circuito cheio de líquido em série. Apesar de uma preferência por reatores de circuito cheio de líquido, o polímero de propileno também pode ser preparado em um reator de fase líquida.

Logo que estiver completa a formação do polímero de propileno (i.e., matriz de ICP), o pó resultante é passado através de um vaso de desgaseificação de modo que propileno em excesso e outros gases possam ser removidos da resina nova. Após a desgaseificação, o polímero de propileno é passado para um ou mais reatores de fase gasosa (preferivelmente dois), nos quais propileno é copolimerizado com etileno na presença do polímero de propileno previamente produzido e o catalisador é transferido com o mesmo.

Isotaticidade e cristalinidade do polímero de propileno podem ser controladas pela razão de co-catalisador para doador de elétrons e pelo tipo de sistema de doador / co-catalisador. A razão apropriada de co-catalisador para doador de elétrons é dependente do catalisador e do doador selecionado. Está dentro da capacidade do técnico ordinariamente experiente na arte determinar a razão apropriada para obter um produto tendo as propriedades presentemente descritas.

A quantidade de hidrogênio necessária para preparar o componente homopolímero da presente invenção é dependente em grande parte do sistema de catalisador e doador usado. Está dentro da capacidade do técnico ordinariamente experiente na arte selecionar a quantidade apropriada de hidrogênio para um dado sistema de catalisador / doador para preparar um polímero de propileno tendo a combinação de propriedades aqui reveladas sem experimentação indevida.

Para copolimerização, a composição da fase gasosa do(s) reator(es) é mantida de tal modo que a razão de mols de etileno na fase gasosa para os mols totais de etileno e propileno seja mantida constante. Com o propósito de manter a razão molar desejada, alimentações de monômero de propileno e etileno são ajustadas conforme o caso.

Hidrogênio pode ser adicionado no(s) reator(es) de fase gasosa para controlar o peso molecular (deste modo a viscosidade intrínseca) do

copolímero). A composição da fase gasosa é mantida de tal modo que a razão de hidrogênio para etileno (mol/mol) seja mantida constante. Com a completitude do processo de polimerização, o pó de polímero produzido de acordo com o procedimento descrito acima pode ser alimentado para dentro
5 de uma extrusora. Quando uma extrusora é utilizada, tipicamente, uma extrusora de fuso rosqueado duplo é preferida com o propósito de obter as melhores misturação e dispersão da massa fundida. Apesar de a preferência ser por uma extrusora de fuso rosqueado duplo, outras extrusoras conhecidas na arte, tal como uma extrusora de fuso rosqueado único, podem ser usadas
10 para realizar a misturação da massa fundida desejada.

Aditivos incluindo, mas não limitados a, antioxidantes, removedores de ácido, nucleantes, agentes antiestáticos, agentes térmicos de longa duração, agentes deslizantes, pigmentos, auxiliares de processamento, cargas, polietileno, modificadores de impacto, compatibilizadores, bem como
15 combinação de quaisquer dos aditivos anteriormente mencionados, podem ser adicionados na extrusora para preparar as composições tendo propriedades específicas. As fitas de polímero extrudadas são subsequentemente pelotizadas.

Em uma modalidade exemplar, a presente invenção refere-se a
20 um processo para produzir uma composição incluindo: (i) uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e (ii) um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, dita composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de
25 solúveis em xileno, sendo que dita fração de solúveis em xileno contendo menos do que cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina em dito copolímero, e dita composição tem uma vazão em fusão maior do que cerca de 8,5; dito processo compreendendo:

(a) alimentar propileno e hidrogênio em um primeiro estágio incluindo pelo menos um reator de homopolimerização;

(b) polimerizar dito propileno em dito primeiro estágio em uma primeira temperatura e uma primeira pressão na presença de um catalisador, um co-catalisador, e um doador de elétrons para produzir um primeiro produto;

(c) transferir ditos primeiro produto, catalisador, co-catalisador, e doador de elétrons para um segundo estágio incluindo pelo menos um reator de copolimerização; e

(d) copolimerizar propileno e etileno em uma segunda temperatura e uma segunda pressão na presença do primeiro produto para formar dita composição.

A presente invenção é adiante descrita nos seguintes exemplos não-limitante, abaixo.

Exemplos

Exemplos de características estruturais das composições da invenção versus as composições comparativas são apresentados em Tabela 1. Em Tabela 2, é demonstrada uma comparação de propriedades mecânicas (equilíbrio de inflexibilidade-impacto) e propriedades ópticas (brilho) das composições da invenção versus as composições convencionais (comparativas). Resultados de passa / falha em teste de palete foram baseados em testes de aplicação no campo. Foram desenvolvidos testes locais (Tabela 2) que adequadamente tendem e são preditivos destes testes. Estes incluem o teste de impacto de queda a -40°C , módulo flexural a 43°C e os testes de deflexão de escoamento de barra por tração.

Composições de MFR de cerca de 10-12 demonstraram resposta dúctil e foram reutilizáveis em impacto de empilhadeira, enquanto que composição convencional de palete V de MFR mais baixa (7,5) demonstrou falhas quebradiças que tornaram o palete não reutilizável. Isto é

inesperado, visto que é esperado que uma MFR mais alta (peso molecular menor) tenha desempenho de impacto menor em relação a uma MFR mais baixa (peso molecular mais alto).

5 Foi verificado que os resultados de teste de deflexão de palete no campo correlacionaram-se muito favoravelmente com módulo flexural secante de 1% a 43°C e os dados de teste de deflexão de escoamento de barra por tração local (Tabela 2).

Tabela 1: Características das composições ICP da invenção versus composições comparativas**

ID da Composição	I (Invenção)	II (Invenção)	III (Comparativa)	IV (Comparativa)	V (Comparativa)	VI (Comparativa)	VII (Comparativa)
Vazão em fusão (MFR) (g/10 min.)	11	11,5	9,5	10,5	7,5	7,2	13
% de Solúveis em Xileno (XS)	28	27,7	24,8	22,3	26,7	20,1	17,1
% em peso de C2 (total)	10,6	10,5	13,4	14,9	13,1	9,6	9
% em peso de C2 em XS	34,9	35,9	39,9	45,6	42,7	37,5	37,5
IV _{XS} /IV _{HPP}	1,32	1,33	3,74	1,99	N/A	N/A	N/A
(W _{HPP} /W _{EPR})*(IV _{XS} /IV _{HPP})	3,4	3,5	5,3	6,9	N/A	N/A	N/A
Mw XS / Mw XS	1,12	1,13	1,43	1,47	1,50	1,61	0,9
% em peso de Cristalinidade	51	51,4	47,8	45,8	52,6	54,4	47,3
Temperatura de cristalização, T _c (°C)	133,6	133,6	131,7	127,7	134,8	131,7	131,5
% de mmmm em matriz de HPP	97,3	97,3	96,5	96,3	N/A	N/A	N/A
% de mmmm em matriz de HPP	95,5	95,5	95,3	95,1	N/A	N/A	N/A
% de XS em matriz de HPP	1,7	1,7	1,9	2,1	N/A	N/A	N/A
Mw/Mn de matriz de HPP	5,8	5,8	4,9	4,8	N/A	N/A	N/A
Mz/Mw de matriz de HPP	2,9	2,9	2,8	2,4	N/A	N/A	N/A
Polidispersão de matriz de HPP a 20°C	4,6	4,6	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

** Composições comparativas V e VI são materiais convencionais (MFR menor do que cerca de 7,5) correntemente usados na indústria de palete.

Tabela 2: Propriedades mecânicas e ópticas de composições ICP da invenção e comparativas*

ID da Composição	I (Invenção)	II (Invenção)	III (Comparativa)	IV (Comparativa)	V (Comparativa)	VI (Comparativa)	VII (Comparativa)
Vazão em fusão (MFR) (g/10 min.)	11	11,5	5,5	10,5	7,5	7,2	13
Impacto de Queda de Palete	Passa	Passa	Passa	Falha	Passa	Falha	Falha
Impacto de Empilhadeira de Palete	Passa	Passa	Marginal	Falha	Falha	Falha	Falha
Deflexão de palete (milímetro)	Passa	Passa	N/A	Passa	Passa	Passa	N/A
Deflexão de escoamento de barra por tração (milímetro)	14,5	14,7	N/A	13,0	12,7	12,4	N/A
Módulo flexural secante de 1% a 23°C (MPa)	1.143,84	1.145,91	1.061,79	1.082,48	1.130,74	1.265,19	1.103,16
Módulo flexural secante de 1% a 43°C (MPa)	705,334	703,955	686,03	712,228	725,328	806,687	N/A
Brilho a 60 Graus	87,8	87,9	49,3	N/A	32,8	64,8	N/A
Limite de Escoamento (MPa)	22,96	23,10	20,89	21,30	21,37	24,82	26,20
% Deformação em Ponto de Escoamento	7,7	7,7	6,2	5,2	5,6	5,6	7
Módulo de Tração (Tangente) (MPa)	1.270,01	1.314,83	1.143,15	1.318,28	1.266,57	1.505,13	N/A
Impacto Notched Izod a 23°C (m-N/m)	100% NB	100% KB	100% NB	100% NB	100% NB	100% NB	5
Energia total de IIMP a -40°C, ft-lb _f (Joule)	34,8 (47,2)	38,5 (52,2)	37,4 (50,7)	N/A	32,7 (44,3)	20,7 (28,1)	N/A
Ductibilidade a -40°C	50	50	40	N/A	0	0	N/A

* Composições comparativas V e VI são materiais convencionais (MFR menor do que cerca de 8) correntemente usados na indústria de palete.

NB = Sem-Fratura Izod

As frações percentuais de solúveis em xileno (XS) das composições e de sua matriz de HPP foram determinadas de acordo com ASTM D5492. As frações percentuais de insolúveis em xileno (XIS) das composições e da matriz de HPP foram determinadas das respectivas frações XS como 100-XS. Teor percentual de meso-quinquevalente da matriz de HPP foi medido por ^{13}C NMR de acordo com Zambelli *et al.*, *Macromolecules*, volume 6, no. 6, 1973, p. 925-926. Amostras de matriz de HPP foram recebidas dos reatores de circuito antes da ocorrência da reação de copolimerização..

O índice de polidispersão para a matriz de HPP foi medido via reologia a 200°C de acordo com o método de módulo de cruzamento. O método do módulo de cruzamento é descrito em Zeichner, G. R., e Patel, P.D., "Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Engineering", Montreal, Vol. 6, p. 373, Montreal, Canadá, 1981, bem como em equação 6 como representada em Shroff, R. *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 57, 1605-1626, 1995. Para a matriz de HPP, o índice de polidispersão foi medido via dados de cisalhamento oscilatório de varredura de frequência a 200°C. Estes dados foram gerados usando um reômetro de deformação controlada Anton Paar utilizando placas paralelas de 25 mm com uma faixa de frequência de 0,1 a 500 rad/s. Para o MFR de HPP maior do que 40, pode ser utilizada uma técnica de separação de módulo padrão, e.g., como descrita em Yoo, H.J., *Advances in Polymer Technology*, Vol. 13, 201-205, 1994.

Pesos moleculares (e.g. Mw (peso molecular ponderal médio), Mz (peso molecular médio-z)) e distribuição de pesos moleculares (Mw/Mn (peso molecular numérico médio)) da matriz de HPP foram determinados por cromatografia de exclusão de tamanho em temperatura alta (HSEC) a 150°C em 1,2,4 tricloro-benzeno em uma concentração de 4 mg de polímero em 2,5 ml de solvente. Uma calibração de PP Broad Hamielec foi usada com dois padrões PP internos bem caracterizados (MFR de 2 e 18). Teor total de etileno

foi medido por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) calibrada com ^{13}C -NMR de acordo com as orientações de ASTM D5576.

5 A viscosidade intrínseca da fração de XS das composições, bem como a viscosidade intrínseca da matriz de polipropileno foram medidas em tetralina a 135°C usando um viscosímetro de diluição Desreux-Bischoff (tipo-Ubbelohde) em soluções com uma concentração de fração de XS da composição (ou polímero total no caso da matriz de polipropileno) em tetralina de $1,5\text{ g/L}$ (concentração a 23°C).

10 A cristalinidade percentual em peso e a temperatura de cristalização T_c foram medidas via calorimetria diferencial de varredura (DSC) de acordo com as orientações de ASTM D3414. Filmes foram prensados dos paletes a 200°C por 3 minutos. Estes filmes foram subsequentemente usados em um TA Q200 Robotics DSC com sistema de esfriamento refrigerado. No DSC, polímero foi fundido a 200°C e equilibrado por 5 minutos. A amostra foi então esfriada para 0°C em uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. enquanto que se registrava a exoterma de recristalização (curva de esfriamento). A cristalinidade percentual foi determinada pela integração da área sob o pico de recristalização sobre a curva de esfriamento e dividindo-se
15
20 por 165 J/g .

Os Fluxos de Massa Fundida (MFR, unidades em $\text{g}/10\text{ min.}$) das composições foram medidos de acordo com ASTM 1238 usando uma carga de $2,16\text{ kg}$ a 230°C . Módulo flexural de um por cento é medido de acordo com ASTM D790. Medições foram realizadas tanto a 23°C quanto a
25 43°C . Resistência ao impacto Notched Izod foi medida de acordo com ASTM D256. Propriedades de tração incluindo deformação % em ponto de escoamento, limite de escoamento e módulo de tração (tangente), foram determinadas de acordo com ASTM D638-08. Propriedades instrumentadas em velocidade alta (IIMP) foram medidas de acordo com ASTM D3763-08,

usando discos de impacto circulares com um diâmetro de 10,2 centímetros e uma espessura de 0,318 centímetro (10 repetições foram medidas para cada teste). Os discos foram produzidos via moldagem por injeção de acordo com ASTM D4001. Uma massa percussora de 22,49 kg foi usada. Altura de impacto foi 0,3888 m e a velocidade de impacto foi 2,76 m/s. Medições a -40°C foram conduzidas usando uma máquina medidora de impacto Ceast. As unidades de energia total IIMP nos exemplos revelados são fornecidas em ft-lb_f (1,36 Joules) (Tabela 2) conforme relatado pela máquina de impacto Ceast, contudo podem ser convertidas para unidades rigorosas de energia tal como Joule (J) ou ft-lb_f em uma maneira direta. Brilho foi medido sobre discos circulares (iguais àqueles usados para IIMP) de acordo com ASTM D523-08.

Um teste de deflexão local, a deflexão de escoamento de barra por tração, foi desenvolvido para fornecer uma medição da deflexão de escoamento de longa duração. Foi verificado que isto mostra uma boa tendência com os resultados de teste de deflexão de paleta. Uma carga de 453,6 gramas (tipicamente consistindo de discos metálicos circulares) é posicionada no meio de um espécime de Tipo I (barra de tração de acordo com ASTM D638-08), que está livre para defletir com o decorrer do tempo sob a carga aplicada. O sistema é posicionado dentro de um forno a 40°C e a deflexão de escoamento é medida no meio do espécime durante o tempo via um medidor de deformação (com indicador) por um período de 14 dias. Quatro espécimes foram tipicamente testados por material simultaneamente dando uma reprodutibilidade dentro de 6%.

Misturas de extrusora e/ou misturas de reator heterofásicas (e.g., homopolipropileno (HPP) e borracha de copolímero de etileno-propileno) com composições descritas acima são factíveis. Misturas de extrusora de misturas de reator heterofásica com HPP também são factíveis para otimizar o equilíbrio de inflexibilidade-impacto, se desejado.

O uso eficaz de uma matriz de HPP de cristalinidade moderada

ou relativamente alta em combinação com os outros atributos de polímero listados acima foi surpreendente, porque uma matriz de cristalinidade relativamente alta tem o risco de tornar o material quebradiço, interferindo nas propriedades de impacto devido à incompatibilidade entre a matriz cristalina e a fase de borracha de etileno-propileno. Uma pessoa tendo experiência ordinária na arte teria evitado o uso de uma matriz de cristalinidade alta devido ao risco de falhar o desempenho do impacto de empilhadeira. Contudo, foi surpreendentemente verificado que a matriz de HPP de cristalinidade relativamente alta não teve efeito adverso sobre o desempenho de impacto (e.g. impacto de queda, impacto de empilhadeira ou impacto instrumentado em temperatura fria); na verdade, comportamento dúctil superior foi surpreendentemente observado com o teste de impacto de empilhadeira. Também foi surpreendentemente verificado que uma matriz de isotaticidade muito alta (e.g. mmmm em XIS da matriz > 98%) não foi exigida para atender às exigências de deflexão de escoamento.

O uso eficaz de uma viscosidade intrínseca (VI) de XS relativamente baixo (Mw de borracha baixo) na composição também foi surpreendente, porque tradicionalmente acredita-se que borracha de VI alta (Mw alto) resulta em propriedades mecânicas melhoradas tal como resistência ao impacto Izod e desempenho de soldadura de palete (ou outro artigo moldado). Uma borracha de VI mais alta (Mw) normalmente levaria ao desempenho de soldadora melhorado (resistência de solda) devido à densidade mais alta dos emaranhamentos poliméricos interfaciais, que tenderiam a ligarem (soldarem) melhor as superfícies de peças superior e inferior do palete. A conexão dos emaranhamentos poliméricos interfaciais altos com excelente resistência de junção de solda tem sido relatada na literatura (e.g., Chaffin *et al.*, *Science*, Vol. 288, p. 2187, 2000). Tem sido descoberto que, ao contrário da arte anterior, o uso de uma borracha com VI mais baixa resultou em resistência ao impacto aumentada (e.g., resposta dúctil

no teste do impacto de empilhadeira) e desempenho de soldadura (resistência de solda) dos paletes (e.g., soldadora das peças superior e inferior do palete via uma variedade de técnicas de soldadura tal como um processo de aquecimento / prensagem ou via uma técnica de soldagem com vibração conhecida na arte).

O uso de borracha rica em propileno (rica em C3) para passar no teste de impacto de empilhadeira também não foi intuitivo, porque é comum na prática a utilização de borracha rica em etileno (rica em C2) (e.g., maios do que cerca de 40% em peso na fração de XS) para obter resistência ao impacto em temperatura mais baixa. Isto é devido à temperatura de transição vítrea mais baixa do polímero baseado em C2 em relação ao polímero baseado em C3. Adicionalmente, teores mais altos de borracha são mais facilmente obtidos porque a reatividade de C2 é muito mais alta do que aquela de C3. Assim, foi surpreendentemente descoberto que a borracha rica em C3 da composição contribuiu para aumentar a ductibilidade em temperatura baixa (e.g., -40°C).

Em uma modalidade particularmente preferida, a presente invenção refere-se a uma composição de polímero de olefina resistente ao impacto com uma MFR maior do que 10 compreendendo (a) uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e (b) um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, dita composição contendo cerca de 26 a 30 por cento de solúveis em xileno, e dita tração de solúveis em xileno contendo menos do que cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina em dito copolímero.

É particularmente preferido produzir misturas heterofásicas em reator *in situ* com composições descritas acima com o propósito de gerar ótima aderência entre as matrizes de EPR e HPP, resultando em propriedades

mecânicas aperfeiçoadas. Misturação dos componentes individuais (EPR e HPP) preparados separadamente no reator em uma extrusora (de fuso rosqueado único e/ou duplo) também é possível. Em adição, misturas de misturas heterofásicas de reator *in situ* com HPP e/ou copolímeros aleatórios de propileno-etileno ou suas combinações em uma extrusora também são possíveis para otimizar o equilíbrio de inflexibilidade-impacto para as necessidades específicas da aplicação perto. Um copolímero de impacto (ICP) de polipropileno de MFR alta, a saber dentro da faixa de 8-30, é especialmente útil para aplicações de moldagem por injeção de paletes bem como câmaras de tempestade de água, composição automotiva, tanques sépticos, caixas, estacas, engradados, paletes-caixa, recipientes plásticos etc.

Assim e como descrito acima, a presente invenção fornece: processabilidade melhorada, i.e., economia em tempo de ciclo e pressões de injeção mais baixas devido à fusão mais baixa / MFR mais alta, viscosidade, inflexibilidade/rigidez melhoradas e resistência ao escoamento (e.g., passa no teste de deflexão); impacto melhorado instrumentado em temperatura alta (temperatura tanto ambiente quanto fria) e desempenho de impacto de empilhadeira em relação ao ICPs de MFR mais baixa (M_w mais alto); e brilho intensificado e aparência de superfície melhorada. Composições podem ser usadas como resinas sozinhas sem a necessidade de uma etapa extra de misturação no caso de aplicações de paletes e câmaras de tempestade de água. Tais composições podem ser adicionalmente usadas como blocos de construção em aplicações de composição.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com respeito às suas modalidades específicas, é evidente que numerosas outras formas e modificações da invenção serão óbvias para aquelas pessoas experientes na arte. As reivindicações anexadas e a presente invenção geralmente devem ser entendidas como incluindo todas tais formas e modificações óbvias que estejam dentro dos verdadeiros espírito e escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero de olefina resistente ao impacto, caracterizada pelo fato de compreender: (a) uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e (b) um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, dita composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de solúveis em xileno, sendo que dita fração de solúveis em xileno contém menos do que cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina em dito copolímero, e dita composição tem uma vazão em fusão maior do que cerca de 8,5 g/10 minutos.

2. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita composição tem um módulo flexural a 43°C (secante de 1%) de maior do que 682,58 MPa, uma energia total de impacto instrumentada a -40°C de maior do que cerca de 46 joules ou uma ductibilidade percentual maior do que cerca de 50% a -40°C.

3. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita fração solúvel em xileno da composição compreende cerca de 25 a cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno.

4. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a matriz de polipropileno é uma matriz de homopolipropileno (HPP).

5. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita composição tem uma vazão em fusão de cerca de 8,5 a cerca de 30 g/10 minutos.

6. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de peso molecular ponderal médio de solúveis em xileno para peso molecular ponderal médio de

insolúveis em xileno é cerca de 1,05 a cerca de 1,5.

7. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a razão de peso molecular ponderal médio para peso molecular numérico médio da matriz de HPP é menor do que cerca de 6.

8. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o índice de polidispersão da matriz de HPP é cerca de 4,6 ou menor.

9. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita composição tem uma vazão em fusão maior do que 10 g/10 minutos, e cerca de 26 a 30 por cento de solúveis em xileno.

10. Composição de polímero de olefina resistente ao impacto, caracterizada pelo fato de compreender: (a) uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e (b) um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, dita composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de solúveis em xileno, na qual cerca de 96-98 por cento de unidades quinquivalentes isotáticas (mmmm) de insolúveis em xileno estão presentes na matriz de polipropileno, e dita composição tem uma vazão em fusão maior do que cerca de 8,5 g/10 minutos.

11. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que dita fração de solúveis em xileno da composição compreende até cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno.

12. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que dita composição compreende um módulo flexural a 43°C (secante de 1%) de maior do que 682,58 MPa,

uma energia total de impacto instrumentada a -40°C de maior do que cerca de 46 joules ou uma ductibilidade percentual mais elevada do que cerca de 50% a -40°C .

5 13. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a matriz de polipropileno é uma matriz de homopolipropileno (HPP).

10 14. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que dita composição tem uma vazão em fusão de cerca de 8,5 a cerca de 30 g/10 minutos.

15 15. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a razão de peso molecular ponderal médio de solúveis em xileno para peso molecular ponderal médio de insolúveis em xileno é cerca de 1,05 a cerca de 1,5.

15 16. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que a razão de peso molecular ponderal médio para peso molecular numérico médio da matriz de HPP é menor do que cerca de 6.

20 17. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o índice de polidispersão da matriz de HPP é cerca de 4,6 ou menor.

25 18. Composição de polímero de olefina de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que dita composição tem uma vazão em fusão maior do que 10 g/10 minutos, e cerca de 26 a 30 por cento de solúveis em xileno.

19. Processo para produzir uma composição incluindo: (i) uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e (ii) um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio

da matriz de polipropileno, dita composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de solúveis em xileno, sendo que dita fração de solúveis em xileno contém menos do que cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina em dito copolímero, e dita composição tem uma vazão em fusão maior do que cerca de 8,5 g/10 minutos; dito processo caracterizado pelo fato de compreender: (a) alimentar propileno e hidrogênio em um primeiro estágio incluindo pelo menos um reator de homopolimerização; (b) polimerizar dito propileno em dito primeiro estágio em uma primeira temperatura e uma primeira pressão na presença de um catalisador, um co-catalisador, e um doador de elétrons para produzir um primeiro produto; (c) transferir ditos primeiro produto, catalisador, co-catalisador, e doador de elétrons para um segundo estágio incluindo pelo menos um reator de copolimerização; e (d) copolimerizar propileno e etileno em uma segunda temperatura e uma segunda pressão na presença do primeiro produto para formar dita composição.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que dita composição é moldada em artigos incluindo paletes, câmaras de tempestade de água, composição automotiva, tanques sépticos, caixas, estacas, engradados, paletes-caixa, e recipientes plásticos.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE OLEFINA RESISTENTE AO IMPACTO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO”

5 A presente invenção refere-se a uma composição de polímero de olefina resistente ao impacto incluindo uma matriz de polipropileno tendo um peso molecular ponderal médio e um polímero contendo etileno incluindo um copolímero de etileno-propileno tendo um peso molecular mais alto do que o peso molecular ponderal médio da matriz de polipropileno, a composição contendo cerca de 20 a 35 por cento de solúveis em xileno, e a
10 fração de solúveis em xileno da composição contendo menos do que cerca de 39 por cento em peso de unidades de etileno, baseado no peso combinado de monômeros de olefina no copolímero. A presente invenção adicionalmente se refere às composições de copolímero de impacto com uma vazão em fusão maior do que cerca de 8 que atendem ou ultrapassam todas as exigências de
15 teste de palete. As composições têm desempenho superior de equilíbrio de inflexibilidade-impacto e brilho excelente e são úteis para numerosas aplicações, incluindo, mas não limitadas a, paletes, câmaras de tempestade de água, composição automotiva, tanques sépticos, caixas, estacas, engradados, paletes-caixa, e recipientes plásticos.