República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015029506-1 B1

(22) Data do Depósito: 06/05/2014

(45) Data de Concessão: 21/09/2021

(54) Título: RECIPIENTE MOLDADO POR INJEÇÃO COMPREENDENDO UM TERPOLÍMERO DE PROPILENO, ETILENO E 1-HEXENO

(51) Int.Cl.: B65D 1/02; C08F 210/06.

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2013 EP 13170720.0.

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

(72) Inventor(es): MARA DESTRO; MARCO CIARAFONI; PAOLA MASSARI; TIZIANA CAPUTO; THOMAS BÖHM.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014059198 de 06/05/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/195073 de 11/12/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/11/2015

(57) Resumo: TERPOLÍMERO A BASE DE PROPILENO PARA RECIPIENTES. Um recipiente compreendendo um terpolímero de propileno, etileno, 1-hexeno, caracterizado pelo fato de no terpolímero: (i) o teor das unidades derivadas de etileno variar de 0,5% em peso até 2,0% em peso; (ii) o teor das unidades derivadas de 1-hexeno variar de 1,5% em peso até 5,5% em peso; (iii) o teor das unidades derivadas de etileno satisfazer a seguinte equação (I); C2 10 min.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"RECIPIENTE MOLDADO POR INJEÇÃO COMPREENDENDO UM TERPOLÍMERO DE PROPILENO, ETILENO E 1-HEXENO".**

[0001] A presente invenção refere-se a recipientes, especialmente recipientes para alimentos contendo um equilíbrio particular de propriedades óticas e mecânicas. Os ditos recipientes compreendem um terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno contendo propriedades particulares.

[0002] Os terpolímeros de propileno/etileno/1-hexeno já são conhecidos na técnica principalmente para a produção de tubos ou filmes.

[0003] Por exemplo, a Patente WO2006/002778 refere-se a um sistema de tubo que compreende um terpolímero de propileno/etileno e alfa olefina, no qual o teor de etileno é de 0% a 9% por mol, preferencialmente de 1 a 7% por mol e os o teor de 1-hexeno varia de 0,2 a 5% em peso.

[0004] A Patente dos EUA nr. 6.365.682 refere-se a terpolímeros a base de propileno a serem usados para filmes. O teor de etileno varia geralmente de 1 a 10% em peso e a alfa olefina varia de 5 a 25 % em peso para a preparação de filmes de terpolímeros contendo um teor de etileno que varia de 0,9 a 3% em peso e um teor de alfa olefina variando de 1 a 15% em peso é indicado. Apenas os terpolímeros de propileno/etileno e 1-buteno são exemplificados.

[0005] O requerente descobriu que recipientes, preferencialmente um recipiente para alimentos, podem ser obtido usando um terpolímero de propileno-etileno-1-hexeno contendo uma composição específica.

[0006] Portanto um objeto da presente invenção é um recipiente, preferencialmente um recipiente para alimentos que compreende um terpolímero de propileno, etileno, 1-hexeno onde no terpolímero:

[0007] i) o teor das unidades derivadas do etileno varia de 0,5 % em

peso até 2,0 % em peso; preferencialmente a partir de 0,7 % em peso até 1,5 % em peso; mais preferencialmente de 0,9 % em peso até 1,3 % em peso;

[0008] ii) o teor das unidades derivadas do etileno varia de 1,5 % em peso até 5,5 % em peso; preferencialmente a partir de 1,8 % em peso até 5,0 % em peso; mais preferencialmente de 2,0 % em peso até 4,5 % em peso;

[0009] iii) o teor das unidades de etileno derivado satisfaz a seguinte equação (I);

C2<C6*0,65 (I);

[00010] Preferencialmente a equação (I) é C2<C6*0,55; mais preferencialmente C2<C6*0,50; ainda mais preferencialmente C2<C6*0,40;

[00011] onde C2 são as unidades derivadas de etileno e C6 são as unidades derivadas do 1-hexeno ;

[00012] iv) o índice de fluidez MFR medido de acordo com a norma ISO 1133, a 230°C, 2,16 kg varia de 15 até 80 g/10 minutos; preferencialmente de 20 até 50 g/10 minutos; mais preferencialmente de 25 a 45 g/10 minutos.

[00013] O terpolímero contém apenas propileno, etileno e 1-hexeno, a soma destes três teores de unidades derivadas de comonômeros sendo 100% em peso.

[00014] Para alcançar o MFR do terpolímero também é possível fazer uma conversão térmica de um polímero contendo de um índice MFR mais baixo. A fim de realizar a conversão térmica do polímero o agente de conversão térmica conhecido pode ser usado como peróxidos. Com a conversão térmica é possível ajustar o índice MFR do produto.

[00015] Os terpolímeros possuem um estereoregularidade do tipo isotático das sequências propilênicas o que é claro pelo baixo valor dos

extraíveis de xileno que são inferiores a 15 % em peso.

[00016] Os recipientes objeto da presente invenção são ainda dotados de um nível baixo de extraível de hexano que os torna particularmente adequados para conter alimentos. Os extraíveis de hexano medidos de acordo com a norma FDA 21 77:1520 são inferiores a 2 % em peso; preferencialmente inferiores a 1,9 % em peso; mais preferencialmente iguais ou inferiores a 1,87 % em peso.

[00017] Além disto, o recipiente da presente invenção é dotado preferencialmente de um valor baixo de opacidade. A opacidade é inferior a 20,0% (medida em placa de 2 mm); preferencialmente inferior 17,0%; mais preferencialmente inferior a 16,0%, ainda mais preferencialmente inferior a 15,5%.

[00018] Os recipientes da presente invenção apresentam preferencialmente altos valores de propriedades de impacto. Em um recipiente contendo uma parede de 0,4 mm de espessura, o teste de impacto do recipiente a 23°C mostra valores superiores a 4,5 J; preferencialmente superior a 5,0 J, ainda mais preferencialmente superiores a 5,2 J. Além disso, os recipientes da presente invenção mostram preferencialmente bons valores de carga superior. A carga superior de um recipiente contendo parede de 0,4 mm de espessura é superior a 200 N; preferencialmente superior a 220 N;

[00019] O recipiente da presente invenção pode ser obtido com o método mais conhecido na técnica como a moldagem por injeção.

[00020] O terpolímero para o recipiente da presente invenção pode ser preparado pela polimerização em uma ou mais etapas de polimerização. Essa polimerização pode ser realizada na presença de catalisadores Ziegler-Natta. Um componente essencial dos ditos catalisadores é um componente de catalisador sólido que compreende um composto de titânio contendo pelo menos uma ligação de titânio-halogênio e um composto doador de elétrons, ambos com suporte em

um haleto de magnésio na forma ativa. Um outro componente essencial (cocatalisador) é um composto de organoalumínio, como um composto de alquil alumínio.

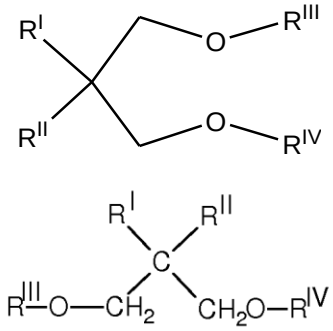
[00021] Um doador externo é opcionalmente adicionado.

[00022] Os catalisadores geralmente utilizados no processo da invenção são capazes de produzir polipropileno com um valor de insolubilidade em xileno à temperatura ambiente superior a 90 %, preferencialmente superior a 95 %.

[00023] Catalisadores contendo as características acima mencionadas são bem conhecidos na literatura de patentes; são particularmente vantajosos os catalisadores descritos na Patente dos EUA nr. 4.399.054 e Patente Europeia nr. 45977. Outros exemplos podem ser encontrados em na Patente dos EUA nr. 4.472.524.

[00024] Os componentes do catalisador sólido usados nos ditos catalisadores compreendem, como doadores de elétrons (doadores internos), compostos selecionados do grupo que consiste de éteres, cetonas, lactonas, compostos contendo átomos de N, P e/ou S e ésteres de ácidos mono e dicarboxílicos.

[00025] Compostos doadores de elétrons particularmente adequados são ésteres do ácido ftálico e 1,3-diéteres de fórmula:



onde R^I e R^{II} são os mesmos ou diferentes e são radicais C_1- C_{18} alquila, C_3- C_{18} cicloalquila ou C_7- C_{18} arila; R^{III} e R^{IV} são os mesmos ou diferentes e são radicais C_1- C_4 alquila; ou são os 1,3-diéteres nos quais o átomo de carbono na posição 2 pertence a uma estrutura cíclica ou policíclica composta de 5, 6 ou 7 átomos de carbono, ou de 5-n ou 6-n'

átomos de carbono e respectivamente n átomos de nitrogênio e n' heteroátomos selecionados do grupo que consiste de N, O, S e Si, onde n é 1 ou 2 e n' é 1, 2 ou 3, a dita estrutura contendo duas ou três insaturações (estrutura ciclopoliênica) e, opcionalmente sendo condensada com outras estruturas cíclicas, ou substituída com um ou mais substituintes selecionados do grupo que consiste de radicais alquil lineares ou ramificados; radicais cicloalquila, arila, aralquila, alquarila e halogênios, ou sendo condensada com outras estruturas cíclicas e substituída com um ou mais dos substituintes acima mencionados que também podem ser ligados às estruturas cíclicas condensadas; um ou mais dos radicais acima mencionados de alquila, cicloalquila, arila, aralquila ou alquarila e as estruturas cíclicas condensadas opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos como substitutos para os átomos de carbono ou hidrogênio, ou ambos.

[00026] Éteres deste tipo são descritos nos pedidos de patente européia publicados nr. 361493 e 728769.

[00027] Exemplos representativos dos ditos diéteres são 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano 2,2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.

[00028] Outros compostos doadores de elétrons são ésteres de ácido ftálico, como ftalato de isobutila, dioctila, difenila e benzilbutila.

[00029] Também é possível usar a mistura de pelo menos dois compostos doadores de elétrons, um dos quais estando presente em uma quantidade de 30 até 90 % por mol em relação à quantidade total dos doadores e selecionado de sucinatos e o outro sendo selecionado de 1,3 diéteres.

[00030] A preparação do componente catalisador acima mencionado é realizada de acordo com vários métodos.

[00031] Por exemplo, um aduto $MgCl_2 \cdot nROH$ (em particular na forma

de partículas esferoidais) onde n é geralmente de 1 até 3 e ROH é etanol, butanol ou isobutanol, é reagido com um excesso de $TiCl_4$ contendo o composto doador de elétrons. A temperatura de reação é geralmente 80 até 120°C. O sólido é então isolado e reagido novamente com $TiCl_4$, na presença ou ausência do composto doador de elétrons, após o que é separado e lavado com alíquotas de um hidrocarboneto até que todos os íons de cloro terem desaparecido.

[00032] No componente do catalisador sólido, o composto de titânio expresso como Ti, está geralmente presente em uma quantidade de 0,5 até 10% em peso. A quantidade do composto doador de elétrons que permanece fixo no componente do catalisador sólido geralmente é de 5 até 20% em moldes com relação ao dihaleto de magnésio.

[00033] Os compostos de titânio, que podem ser usados para a preparação do componente do catalisador sólido, são os haletos e os alcoolatos de halogênio de titânio. Tetracloreto de titânio é o composto preferido.

[00034] As reações descritas acima resultam na formação de um haleto de magnésio na forma ativa. Outras reações são conhecidas na literatura, que causam a formação de um haleto de magnésio na forma ativa a partir de compostos de magnésio outros além dos haletos, tais como carboxilatos de magnésio.

[00035] Os compostos de Al-alquil utilizados como catalisadores compreendem Al-trialquilas, como Al-trietila, Al-tri-isobutila, Al-tri-n-butil e compostos de Al-alquila lineares ou cíclicos contendo dois ou mais átomos de Al ligados entre si por meio de átomos de O ou N, ou grupos SO_4 ou SO_3.

[00036] O composto de Al-alquila é geralmente usado numa quantidade tal que a proporção de Al/Ti é de 1 até 1000.

[00037] Os compostos doadores de elétrons que podem ser usados como doadores externos incluem ésteres de ácido aromático como

benzoatos de alquila, e em particular os compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, onde R é um radical de hidrocarboneto.

[00038] Exemplos de compostos de silício são (terc-butil)$_2$Si(OCH$_3$)$_2$, (ciclohexil)(metil)Si (OCH$_3$)$_2$, (ciclopentil)$_2$Si(OCH$_3$)$_2$ e (fenil)$_2$Si (OCH$_3$)$_2$ e (1,1,2-trimetilpropil)Si(OCH$_3$)$_3$.

[00039] 1,3-diéteres contendo as fórmulas acima descritas também podem ser usados vantajosamente. Se o doador interno é um destes diéteres, os doadores externos podem ser omitidos.

[00040] Em particular, mesmo se muitas outras combinações dos componentes do catalisador anteriormente mencionadas podem permitir obter composições de polímero de propileno de acordo com a presente invenção, os terpolímeros são preparados preferencialmente usando catalisadores contendo um ftalato como doador interno e (ciclopentil)$_2$Si (OCH$_3$)$_2$ como doador externo, ou os ditos 1,3-diéteres como doadores internos.

[00041] Os ditos polímeros de propileno-etileno-1-hexeno são produzidos com um processo de polimerização ilustrado no Pedido de Patente EP 1 012 195.

[00042] No detalhe, o dito processo compreende alimentar os monômeros para as ditas zonas de polimerização na presença do catalisador sob condições de reação e recolher o produto de polímero a partir das ditas zonas de polimerização. No dito processo as partículas de polímero crescentes fluem para cima através de uma (primeira) das ditas zonas de polimerização (elevador) sob condições de fluidização rápida, deixa o dito elevador e entra em outra (segunda) zona de polimerização (tubo de descida) através do qual fluem para baixo em uma forma densificada sob a ação da gravidade, deixam o dito tubo de descida e são reintroduzidas no elevador, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre o tubo elevador e o tubo de descida.

[00043] No tubo elevador altos valores de densidade de um sólido

são atingidos, que aproximam-se da densidade aparente do polímero. Um ganho positivo na pressão pode, portanto, ser obtido na direção do fluxo, de modo que torna possível reintroduzir o polímero no tubo de elevação sem a ajuda de meios mecânicos especiais. Desta maneira, uma circulação de "circuito" é configurada, que é definida pelo equilíbrio das pressões entre as duas zonas de polimerização e a perda de coluna introduzida no sistema.

[00044] Em geral, a condição de fluidificação rápida no tubo de elevação é estabelecida ao alimentar uma mistura de gases compreendendo os monômeros relevantes para o dito tubo de elevação. É preferível que a alimentação da mistura de gás seja efetuada abaixo do ponto de reintrodução do polímero no dito tubo de elevação pelo uso, onde apropriado, dos meios do distribuidor de gás. A velocidade do gás de transporte no tubo de elevação é mais elevada do que a velocidade de transporte sob as condições de operação, preferencialmente a partir de 2 a 15 m/s.

[00045] Geralmente, o polímero e a mistura gasosa saindo do tubo de elevação são transportados para uma zona de separação sólido/gás. A separação sólido/gás pode ser realizada usando meios convencionais de separação. Da zona de separação, o polímero entra no tubo de descida. A mistura gasosa saindo da zona de separação é comprimida, resfriada e transferida, se adequado com a adição de monômeros de composição e/ou reguladores do peso molecular, para o tubo de elevação. A transferência pode ser realizada por meio de uma linha de reciclagem para a mistura gasosa.

[00046] O controle do polímero circulando entre as duas zonas de polimerização pode ser realizado pela medição da quantidade de polímero que deixa o tubo de descida usando meios adequados para controlar o fluxo de sólidos, como válvulas mecânicas.

[00047] Os parâmetros operacionais, tais como a temperatura, são

aqueles que são habituais no processo de polimerização de olefinas, por exemplo, entre 50 a 120°C.

[00048] Este primeiro estágio de processo pode ser realizado sob pressões de operação entre 0,5 e 10 MPa, preferencialmente entre 1,5 a 6 MPa.

[00049] Vantajosamente, um ou mais gases inertes são mantidos nas zonas de polimerização, em quantidades tais que a soma da pressão parcial dos gases inertes é preferencialmente entre 5% e 80% da pressão total dos gases. O gás inerte pode ser nitrogênio ou propano, por exemplo.

[00050] Os vários catalisadores são alimentados no tubo de elevação em qualquer ponto do dito tubo de elevação. No entanto, eles também podem ser alimentados em qualquer ponto do tubo de descida. O catalisador pode estar em qualquer estado físico, portanto catalisadores em estado sólido ou líquido podem ser usados.

[00051] Aditivos convencionais, cargas e pigmentos, normalmente usados em polímeros de olefina, podem ser adicionados, como agentes de nucleação, óleos de extensão, cargas minerais e outros pigmentos orgânicos e inorgânicos. Em particular, a adição de cargas inorgânicas, tais como talco, carbonato de cálcio e cargas minerais, também traz uma melhoria de algumas propriedades mecânicas, como o módulo de flexão e HDT. Talco também pode ter um efeito de nucleação.

[00052] Os agentes nucleantes são adicionados às composições da presente invenção em quantidades que variam de 0,05 a 2% em peso, mais preferencialmente de 0,1 a 1% em peso, em relação ao peso total.

[00053] O recipiente, objeto da presente invenção pode ter várias formas, tais como formas cúbicas, cônicas ou irregulares.

[00054] Os detalhes são dados nos exemplos a seguir, que são dados para ilustrar, sem limitação, a presente invenção.

Exemplos

Métodos de caracterização

Temperatura de fusão e temperatura de cristalização:

[00055] Determinadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC). A pesagem de 6 ±1 mg, é aquecida a 220 ±1°C, a uma taxa de 20 °C/min e mantida em 220 ±1°C por 2 minutos em fluxo de nitrogênio e posteriormente é resfriada a uma taxa de 20°C/min a 40 ±2°C, e assim mantida nesta temperatura por 2 minuntos para cristalizar a amostra. Em seguida, a amostra é novamente fundida a uma taxa de elevação de temperatura de 20°C/minuto até 220°C ±1. A varredura de fusão é registrada, um termograma é obtido, e a partir disso, temperaturas de fusão e temperaturas de cristalização são lidas.

Índice de Fluidez

Determinado segundo o método da norma ISO 1133 (230°C, 5 kg).

Solubilidade em xileno:

[00056] 2,5 g de polímero e 250 ml de xileno são introduzidos num balão de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução clara assim obtida é então mantida sob refluxo e agitada por outros 30 minutos. O frasco fechado é então mantido durante 30 minutos num banho de gelo e água e em banho termostático a 25°C durante 30 minutos. O sólido assim formado é então é filtrado em papel de filtragem rápida. 100 ml do líquido filtrado é derramado em um recipiente de alumínio previamente pesado, que é aquecido em uma placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é então mantido em estufa a 80°C sob vácuo até um peso constante ser obtido. A percentagem em peso do polímero solúvel em xileno em temperatura ambiente é então calculada.

teor de 1-hexeno e etileno:

Determinado pela espectroscopia ^{13}C-NMR em terpolímeros:

[00057] Análise NMR. O espectro ^{13}C NMR é adquirido em um

espectrômetro AV-600 operando em 150,91 MHz no modo de transformação de Fourier a 120 °C. O pico do propileno CH foi usado como referência interna em 28,83. O ^{13}espectro C NMR é adquirido usando os seguintes parâmetros:

Largura espectral (SW)	60 ppm
Centro de espectro (O1)	30 ppm
Sequência de desacoplamento	WALTZ 65_64pl
Programa de pulso(1)	ZGPG
Comprimento de pulso (P1)(2)\	para 90°
Número total de pontos (TD)	32K
Atraso de relaxamento (2)	15 s
Número de transientes (3)	1500

[00058] A quantidade total de 1-hexeno e etileno como % molar é calculada a partir da díade" usando as seguintes relações:

[P] = PP + 0,5PH + 0,5PE

[H] = HH + 0,5PH

[E] = EE + 0,5PE

[00059] Às atribuições do espectro ^{13}C NMR de copolímeros de propileno/1-hexeno/etileno foram calculados de acordo com a tabela a seguir:

Área	Mudança química	Atribuições	Sequência
1	46,93 - 46,00	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	44,50 – 43,82	$S_{\alpha\alpha}$	PH
3	41,34 -4,23	$S_{\alpha\alpha}$	HH
4	38,00 – 37,40	$S_{\alpha\gamma}$+ $S_{\alpha\delta}$	PE
5	35,70 -35,0	$4B_4$	H
6	35.00 - 34.53	$S_{\alpha\gamma}$+ $S_{\alpha\delta}$	HE
7	33,75 33,20	CH	H
8	33,24	$T_{\delta\delta}$	EPE
9	30,92	$T_{\beta\delta}$	PPE

Área	Mudança química	Atribuições	Sequência
10	30,76	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
11	30,35	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
12	29,95	$S_{\delta\delta}$	EEE
13	29,35	$3B_4$	H
14	28,94 – 28,38	CH	P
15	27,43 – 27,27	$S_{\beta\delta}$	XEE
16	24,67 -24,53	$S_{\beta\beta}$	XEX
17	23,44 -23,35	$2B_4$	H
18	21,80 – 19,90	CH_3	P
19	14,22	CH_3	H

Opacidade (na placa de 2 mm):

[00060] De acordo com o método utilizado, amostras de 5 x 5 cm são placas moldadas e cortadas de 2 mm de espessura e o valor de opacidade é medido utilizando um fotômetro Gardner com medidor de opacidade UX-10 equipado com uma lâmpada G.E. 1209 e um filtro C. A calibração do instrumento é feita através da realização de uma medição na ausência da amostra (0% de Opacidade) e uma medição com feixe de luz interceptado (100% de Opacidade).

[00061] Os princípios de medição e cálculo são dados na norma ASTM-D1003.

[00062] As placas a serem testadas são produzidas de acordo com o método a seguir. Placas de 75 x 75 x 2 mm são moldadas com uma injetora GBF Plastiniector G235/90 de 90 toneladas sob as seguintes condições de processamento:

Velocidade de rotação do parafuso:	120 rpm
Pressão de retorno:	1000 kPa (10 bar)
Temperatura de fusão:	260°C
Tempo de injeção:	5 segundos
Interruptor de pressão de manutenção:	5000 kPa (50 bar)

Primeiro estágio de pressão	
de manutenção:	3000 kPa (30 bar)
Pressão do segundo estágio:	2000 kPa (20 bar)
Perfil de pressão de manutenção:	
Primeiro estágio	5 segundos
Segundo estágio	10 segundos
Tempo de resfriamento:	20 segundos
Temperatura da água do molde:	40°C

[00063] As placas são condicionadas por 12 a 48 horas em humidade relativa de 50% e temperatura de 23°C.

Opacidade no recipiente:

[00064] A opacidade no recipiente foi medida pelo corte de amostras de 5 x 5 cm a partir da parede do recipiente e usando o mesmo procedimento acima para a opacidade (na placa de 2 mm).

Carga superior:

[00065] Após pelo menos 70 horas condicionando em 23°C e 50% de umidade relativa, a garrafa é assentada entre as duas placas do dinamômetro e compactada com uma velocidade de tensão da chapa de 10 mm/minuto.

[00066] A tensão no colapso do recipiente é registrada e o valor informado em N. O valor da carga de topo é o valor médio obtido a partir de medições repetidas nos 6 recipientes.

Teste de impacto do recipiente (CIT)

[00067] O teste é um teste de impacto biaxial, o recipiente com fundo para cima, foi colocado em uma amostra mais velha, tendo a mesma dimensão do recipiente.

[00068] A placa para o impacto tem um diâmetro de 62 mm e 5 kg de peso, caindo de 600 mm. Os resultados são expressos em Joule. Os resultados são uma média de 10 testes.

[00069] Recipientes a serem testados são produzidos com uma

máquina de moldagem por injeção com as seguintes especificações:

[00070] Parâmetros da unidade de moldagem por injeção:

Curso do parafuso de injeção:	1200 kN
Diâmetro do parafuso:	32 mm
Volume injetado:	102,9 cm^3
Proporção do parafuso L/D:	20
Pressão máxima de injeção:	215100 kPa (2151 bar)

Os itens a serem testados devem satisfazer as características listadas

Volume: 250 cc

Tratamento de superfície: Polido

[00071] A forma do recipiente é uma pirâmide truncada com uma base quadrada, onde a base superior tem um lado de 70 mm e a base inferior tem um lado de 50 mm, a altura sendo 80 mm.

Resistência ao impacto IZOD:

[00072] Determinada de acordo com a norma IS0 180/1A. As amostras foram obtidas de acordo com a norma ISO 294-2.

Exemplo 1 e exemplos comparativos 2,3 e 4

[00073] Terpolímeros são preparados pela polimerização de propileno, etileno e hexeno-1 na presença de um catalisador sob condições contínuas em uma fábrica que compreende um aparelho de polimerização conforme descrito na Patente EP 1 012 195.

[00074] O catalisador é enviado para o aparelho de polimerização que compreende dois reatores cilíndricos interligados, tubo de elevação e tubo de descida. Condições de fluidização rápida são estabelecidas no tubo de elevação pelo gás de reciclagem a partir do separador gás-sólido. Nos exemplos 1 a 4 nenhuma alimentação de barreira foi usada.

[00075] O catalisador empregado compreende um componente de catalisador preparado por analogia com o exemplo 5 da Patente EP-A-728 769, mas usando MgCl2•1.7C2H5OH microesferoidal ao invés de MgCl2•2.1C2H5OH. Tal componente de catalisador é usado com

diciclopentil dimetoxi silano (DCPMS) como doador externo e com trietilalumínio (TEA).

[00076] As partículas de polímero saindo do reator são submetidas a um tratamento de vapor para remover os monômeros reativos e substâncias voláteis e então são secadas. As principais condições de operação e as características dos polímeros produzidos são indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Processo de Polimerização

		Ex.1	Ex. Comparativo 2	Ex. Comparativo 3	Ex. Comparativo 4
Exemplo					
Componente A					
TEAL/doador externo	peso/peso	4	4	4	5
TEAL/catalisador	peso/peso	6	6	6	7
Temperatura	°C	80	80	80	80
Pressão	kPa/ g (bar-/g)	2300 (23)	2300 (23)	2300 (23)	2500 (25)
divisão da manutenção tubo de elevação	% em peso	42	41	42	41
tubo de descida	% em peso	58	59	58	59
C_6^- tubo de elevação	% em moles	1,5	2,5	0,95	0,56
C_2^- tubo de elevação	% em moles	0,92	0,5	1,63	1,98
H_2/C_3^- tubo de elevação	mol/mol	0,072	0,068	0,07	0,073
$C_6^-/(C_6^-+C_3^-)$	mol/mol	0,023	0,035	0,014	0,008

C_2^-= etileno C_3^- = propileno C_6^- = 1-hexeno

[00077] As partículas de polímero dos exemplos 1-4 são introduzidas em uma extrusora, onde são misturadas com 500 ppm de Irganox 1010 e 1000 ppm de Irgafos 168 e 500 ppm de estearato de Ca, 1000 ppm de GMS 90 e 1800 ppm de Millad 3988. As partículas de polímero são

extrudadas sob atmosfera de nitrogênio em uma extrusora de parafuso duplo, a uma velocidade de rotação de 250 rpm e uma temperatura de fusão de 200 a 250°C.

[00078] Propriedades do material obtido foram relatadas na tabela 2:

Tabela 2

		Ex.1	Ex. Comparativo 2	Ex. Comparativo 3	Ex. Comparativo 4
Teor de etileno	% em peso	1,0	0,5	2,0	2,8
teor de 1-hexeno	% em peso	3,0	4,5	2,0	0,9
Solúvel em Xileno	% em peso	4,2	5,2	5,1	5,5
Extraível de Hexano no filme	%	1,6	1,8	2,0	2,1
MFR	dl/g	24,9	22,7	21,6	26,2
Teste de Impacto Izod @23°C	kJ/m2	3,5	4,6	4,4	4,4
Opacidade de placa de 2 mm	%	15,0	15,1	162	16,0
Ponto de fusão	°C	142,3	142,9	141,1	143,1

[00079] O polímero obtido foi moldado em recipientes como descrito acima. Os recipientes foram analisados, os resultados são relatados na tabela 3.

Tabela 3

		Ex.1	Ex. Comparativo 2	Ex. Comparativo 3	Ex. Comparativo 4
CARGA SUPERIOR	N	225	208	217	232
Teste de impacto de recipiente a +23°C	J	5.4	4.4	4.1	2.3

[00080] A partir da Tabela 3 os resultados mostram claramente que o recipiente de acordo com a presente invenção apresenta melhoradas propriedades no teste de impacto do recipiente, mantendo um bom valor de carga superior. Este efeito não é previsível a partir da matéria-prima, na verdade na Tabela 2 os valores de impacto Izod para o exemplo da presente invenção são menores.

REIVINDICAÇÕES

1. Recipiente moldado por injeção, caracterizado pelo fato de que compreende um terpolímero de propileno, etileno e 1-hexeno, em que, no terpolímero:

(i) o teor de unidades derivadas de etileno varia de 0,7% em peso a 2,0% em peso;

(ii) o teor de unidades derivadas de 1-hexeno varia de 1,5% em peso a 5,5% em peso;

(iii) o teor de unidades derivadas de etileno satisfaz a seguinte equação (I);

C2<C6*0,65 (I);

em que C2 é o teor de unidades derivadas de etileno (% em peso) e C6 é o teor de unidades derivadas de 1-hexeno (% em peso);

(iv) o índice de fluidez MFR, medido de acordo com a norma ISO 1133, 230°C, 2,16 kg, varia de 15 a 80 g/10 min.

2. Recipiente moldado por injeção de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de unidades derivadas de 1-hexeno varia de 1,8% em peso a 5,0% em peso.

3. Recipiente moldado por injeção de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o teor de unidades derivadas de etileno varia de 0,7% em peso até 1,5% em peso.

4. Recipiente moldado por injeção de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a equação (I) é C2<C6*0,50.

5. Recipiente moldado por injeção de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o índice de fluidez MFR, medido de acordo com a norma ISO 1133, 230 °C, 2,16 kg, varia de 20 a 50 g/10 minutos.

6. Recipiente moldado por injeção de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que tem um

teste de impacto de recipiente, medido em um recipiente tendo espessura de parede de 0,4 mm a 23°C, superior a 4,5 J.

7. Recipiente moldado por injeção de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que tem uma carga de topo, medida em um recipiente contendo espessura de parede de 0,4 mm, superior a 200 N.