



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

**(11) PI 0918979-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 21/09/2009**

**(45) Data de Concessão: 07/05/2019**

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINA COM BOA RESISTÊNCIA AO BRANQUEAMENTO

**(51) Int.Cl.:** C08L 23/08; C08L 23/10; C08L 23/22; C08J 5/18.

**(30) Prioridade Unionista:** 24/09/2008 EP 08164952.7.

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

**(72) Inventor(es):** ROBERTO DE PALO; PAOLA MASSARI; MARCO CIARAFONI.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009062184 de 21/09/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/034684 de 01/04/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 23/03/2011

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINA COM BOA RESISTÊNCIA AO BRANQUEAMENTO A presente invenção refere-se a composição de poliolefina compreendendo, em porcentagem em peso com base na soma dos pesos dos componentes (a1), (a2) e (b): a 1) 16 - 78 % de um homopolímero ou copolímero de propileno contendo no máximo 15% de etileno e/ou C4-C10 a-olefina(s), com um índice de isotaticidade acima de 80%; e a2) 6- 44% de um copolímero de etileno com uma ou mais C4- C10 a-olefina(s) contendo de 1 O a 40%, de preferência de 15 a 35%, das ditas C4-C10 a-olefina(s); b) 3- 70% de um (co)polímero de buteno-1 com: - um teor de unidades derivadas de buteno-1 de 80% em peso ou mais, - módulo de flexão (MEF) de 60 MPa ou menos. A composição de poliolefina exibe boa resistência a impactos, excelente resistência ao branqueamento e rigidez relativamente baixa combinadas com boas propriedades ópticas, adequada para moldagem por injeção e insuflação, termo-formação e aplicações de películas

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINA COM BOA RESISTÊNCIA AO BRANQUEAMENTO**”.

5 A presente invenção refere-se a composições de poliolefina com excelentes características de resistência ao branqueamento e resistência a impactos.

As composições de poliolefina de acordo com a presente invenção encontram aplicação em vários campos, como o campo automobilístico, em particular como para-choques e remates internos, bagagem e utensílios domésticos e embalagens.

Conforme se sabe, o polipropileno isotático, embora dotado de uma excepcional combinação de excelentes propriedades, é afetado pela desvantagem de possuir uma resistência a impactos insuficiente a temperaturas relativamente baixas.

15 De acordo com os ensinamentos da técnica anterior, é possível neutralizar a dita desvantagem e manter a resistência ao branqueamento, sem afetar sensivelmente as outras propriedades do polímero, mediante adição apropriada de borrachas e polietileno ao polipropileno.

O pedido de patente europeia EP-A-0 086 300 refere-se às chamadas “composições de polipropileno de impacto” e expõe copolímeros de blocos de polipropileno com melhor resistência a impactos e elevada rigidez.

Na patente norte-americana 4 966 944 (Quantum), apresentam-se misturas poliméricas de impacto com melhor resistência ao branqueamento sob tensão (contusão). Nessa patente, misturas íntimas de homopolímero de polipropileno e copolímeros aleatórios de propileno com etileno são homogeneizadas com homo ou copolímeros termoplásticos cristalinos de buteno-1.

Na patente europeia EP-B-0 730 003 (Tosoh), homopolímeros de propileno ou copolímeros aleatórios ou de blocos de propileno com etileno são misturados com elastômeros copoliméricos de etileno/alfa olefina. As misturas exibem resistência ao branqueamento sob impacto.

Na patente norte-americana 4 734 459, apresenta-se uma composição de polipropileno com boa resistência ao branqueamento. De acordo com os ensinamentos do dito documento da técnica anterior, é possível melhorar a resistência ao branqueamento por substituição da borracha copolimérica de etileno-propileno por uma borracha copolimérica de etileno-buteno-1.

No pedido de patente europeia EP-A-1 236 769 (Borealis), apresenta-se uma composição de propileno heterofásica com melhor equilíbrio de rigidez a impactos e resistência ao branqueamento sob tensão, compreendendo uma matriz polimérica de propileno cristalino (i) um componente elastomérico (ii) e um plastômero de copolímero de etileno (iii). O componente elastomérico (ii) é um copolímero de propileno/etileno (C3/C2) e o plastômero de copolímero de etileno (iii) é um plastômero derivado de catalisador de metaloceno (Exact), nos exemplos.

O pedido de patente internacional WO2006/067023 A1 apresenta composições de poliolefina obtidas por polimerização sequencial com:

- a) 50 - 77% de um polímero de propileno cristalino com alta isotaticidade;
- b) 13 - 28% de um copolímero elastomérico de etileno e propileno, parcialmente solúvel em xileno à temperatura ambiente; e
- c) 10 - 22% de polietileno com um valor de viscosidade intrínseca variando de 1 a 3 dL/g e opcionalmente contendo unidades recorrentes derivadas de propileno em quantidades de até menos que 10% (HDPE).

Essas composições, devido à presença do componente c), são dotadas de uma rigidez relativamente baixa, alta resistência a impactos e resistência ao branqueamento particularmente melhor com relação a composições heterofásicas compreendendo apenas os componentes (a) e (b).

Ainda há necessidade de materiais com maior desempenho graças a um melhor equilíbrio de propriedades.

Descobriu-se agora, surpreendentemente, que é possível obter composições de poliolefina compreendendo pelo menos um (co)polímero de buteno-1 (plastômero) dotado de rigidez relativamente baixa, boa resistência

a impactos e propriedades de tração e excelente resistência ao branqueamento juntamente com melhores propriedades ópticas (turvação e brilho).

Assim, uma modalidade da presente invenção consiste em uma composição de poliolefina compreendendo, em porcentagem em peso com base na soma dos pesos dos componentes (a1), (a2) e (b):

a1) 16 - 78% de um homopolímero ou copolímero de propileno contendo no máximo 15% de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s), com um índice de isotaticidade acima de 80%; e

a2) 6 - 44% de um copolímero de etileno com uma ou mais C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) contendo de 10 a 40%, de preferência de 15 a 35%, das ditas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s);

b) 3-70% de um (co)polímero de buteno-1 com:

- um teor de unidades derivadas de buteno-1 de 80% em peso ou mais,

- um módulo de flexão (MEF) de 60 MPa ou menos.

Os componentes (a1) (a2) e (b) podem ser misturados entre si. São preferidas as composições de poliolefina em que os componentes (a1) e (a2) são obtidos por polimerização sequencial (mistura em reator). O termo "copolímero", conforme aqui usado, refere-se tanto a polímeros com diferentes unidades recorrentes, quanto a polímeros com mais de duas unidades recorrentes diferentes na cadeia, como terpolímeros.

O termo "(co)polímero de buteno-1", conforme aqui usado, refere-se a homopolímeros, copolímeros e composições de buteno-1, com comportamento de elastomérico a plastomérico e também são genericamente chamados de "plastômeros". O componente "(co)polímero de buteno-1" (b) exibe baixo módulo de flexão e, de preferência, baixa cristalinidade (menos de 40% medido por raios X, de preferência menos de 30).

A composição de acordo com a invenção tem tipicamente um valor de taxa de fluxo em fusão "L" variando de 10 a 30, de preferência de 15 a 26, g/10 min. De preferência, a composição da presente invenção exibe um valor de módulo de flexão de pelo menos 650 MPa, mais preferivelmente de 700 a 950 MPa, um valor de resistência a impactos Izod a 23° C

de mais de 16 kJ/m<sup>2</sup>, de preferência de mais de 20 kJ/m<sup>2</sup>, e a 0°C de mais de 4 kJ/m<sup>2</sup>.

A composição exibe vantajosamente uma resistência ao branqueamento sob tensão correspondendo ao diâmetro da área branqueada, causada por um ariete caindo de uma altura de 76 cm, igual a ou menor que 1,00 cm, de preferência de 0 cm. O valor de 0 cm significa nenhum branqueamento detectável, mesmo se puder ser observada uma deformação da superfície causada pelo golpe (isto é, nenhum tom rosado é exibido após o impacto do ariete).

Uma modalidade preferida é uma composição de poliolefina compreendendo, em porcentagem em peso com base na soma dos pesos dos componentes (a) e (b):

a) 30 - 97 %, de preferência 70 - 95%, mais preferivelmente, para aplicações rígidas, 85 - 93%, de uma composição heterofásica compreendendo, em porcentagem em peso com base na soma dos pesos dos componentes (a1) e (a2):

a1) 55 - 80% de um homopolímero ou copolímero de propileno contendo até 15% de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s), com um índice de isotaticidade acima de 80, de preferência de mais de 90%; e

a2) 20 - 45% de um copolímero de etileno com uma ou mais C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) contendo de 10 a 40%, de preferência de 15 a 35%, das ditas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s);

b) 3 - 70%, de preferência 5 - 30%, mais preferivelmente 7 - 15%, de um (co)polímero de buteno-1 com:

- um teor de unidades derivadas de buteno-1 de 80% em peso ou mais, de preferência de 84% em peso ou mais;

- um módulo de flexão (MEF) de 60 MPa ou menos, de preferência de 40 MPa ou menos, mais preferivelmente de 30 MPa ou menos.

Uma menor quantidade de componente (a) de 30 - 70% em peso com base na soma dos pesos dos componentes (a) e (b) também é útil e preferida para aplicações macias.

Assim, a composição preferida (a) é heterofásica com tipicamen-

te um componente de polímero de propileno (a1) que seja cristalino e selecionado de homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno contendo até 15% em peso de etileno ou uma C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina ou combinação desses. São particularmente preferidos como componente (a1) os homopolímeros de propileno.

Opcionalmente, o componente de copolímero de etileno elástico (a2) também pode compreender um dieno. Quando presente, o dieno está tipicamente em quantidades variando de 0,5 a 10% em peso com relação ao peso do copolímero (a2). O dieno pode ser conjugado ou não e é selecionado de butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, e etilideno-norborneno-1, por exemplo.

É mais preferido um componente de composição heterofásica (a) em que o componente cristalino (a1) exibe um valor de MFR (230°C, 2,16 kg) de pelo menos 25 g/10 min; e a composição heterofásica (a1) +(a2) tem:

- valores de MFR iguais a ou maiores que 20 g/10 min, tipicamente na faixa de 25 a 60 g/10 min,
- um teor total de etileno de 20% em peso ou mais, de preferência de 22% ou mais,
- um teor total de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) de 4,5% em peso ou mais,
- uma razão do teor total de etileno para o teor total de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) of 2,3 ou mais, de preferência de 2,5 ou mais,
- uma fração total solúvel em xileno à temperatura ambiente de menos de 20% em peso,
- o valor de viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de 1,7 dL/g ou menos, de preferência de 1,5 dL/g ou menos, e
- o módulo de flexão de 770 a 1.400 MPa.

As ditas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefinas, que são ou podem estar presentes como comonômeros nos componentes (a1) e (a2) das composições da invenção, são representadas pela fórmula CH<sub>2</sub>=CHR, em que R é um radical alquila, linear ou ramificado, com 2 - 8 átomos de carbono ou um radical arila (em particular fenila).

Exemplos das ditas  $C_4$ - $C_{10}$   $\alpha$ -olefinas são 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. É particularmente preferido o 1-buteno.

Os componentes (a1) e (a2) podem ser preparados separadamente ou conforme acima descrito, de preferência, por uma polimerização sequencial. A polimerização, que pode ser contínua ou por bateladas, é realizada segundo técnicas conhecidas e operando em fase líquida, na presença ou não de diluente inerte, ou em fase gasosa, ou por técnicas de líquido-gás misturados. De preferência, ambos os componentes (a1) e (a2) são preparados em fase gasosa.

O tempo de reação, pressão e temperatura relativos as duas etapas não são críticos; entretanto, é melhor que a temperatura seja de 20 a 100°C. A pressão pode ser atmosférica ou superior.

A regulação do peso molecular é realizada usando-se reguladores conhecidos, em particular hidrogênio. Essa polimerização é realizada, de preferência, na presença de catalisadores de Ziegler-Natta estereoespecíficos, sendo particularmente vantajosos os catalisadores descritos na patente norte-americana 4 399 054 e no pedido de patente europeia EP-A-0 045 977.

O componente (b) é um (co) polímero de buteno-1 tipicamente exibindo comportamento de elastomérico a plastomérico e pode ser um homopolímero ou um copolímero de buteno-1 com uma ou mais  $\alpha$ -olefinas, ou uma composição de copolímeros de buteno-1 com outras alfa-olefinas. São preferidas como  $\alpha$ -olefinas, que estão ou podem estar presentes como comonômeros no componente (b) das composições da invenção, etileno, propileno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. São particularmente preferidos como comonômeros propileno e etileno.

O componente (b) é, de preferência, selecionado do grupo que consiste em:

(b1) um homopolímero de buteno-1 ou copolímero de buteno-1 com pelo menos outra  $\alpha$ -olefina, de preferência com propileno como comonômero, com

- um teor de unidades buteno-1 na forma de pêntades isotáticas (mmmm%) de 25 a 55%;

- uma viscosidade intrínseca  $[\eta]$  medida em tetralina a 135°C de 1 a 3dL/g;

5                   - um teor de fração insolúvel em xileno a 0°C de 3 a 60%;

(b2) um copolímero de buteno-1/etileno com um teor de unidades buteno-1 na forma de pêntades isotáticas (mmmm%) igual a ou maior que 96%, e um teor total de unidades etileno na faixa de 10 - 25 % em mol correspondendo a cerca de 5 - 15 % em peso. O copolímero de buteno-1/etileno (b2) pode ser alternativa e vantajosamente uma composição consistindo em :

- um copolímero com menos de 10 % em mol de etileno como um comonômero, por exemplo, de 1 a 9 % em mol, e

15                   - outro copolímero com um teor de etileno como comonômero maior que 10 % em mol e, por exemplo, na faixa de 15 – 40 % em mol.

O componente altamente modificado tem tipicamente um comportamento elastomérico, e o componente (b2) pode ser consequentemente uma composição heterofásica.

(b3) um copolímero de buteno-1/etileno ou um terpolímero de buteno-1/etileno/propileno com as seguintes propriedades:

- distribuição de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) medida por GPC menor que 3;

- nenhum ponto de fusão ( $T_{mII}$ ) detectável na DSC medida de acordo com o método de DSC descrito abaixo;

25                   O componente (b3) pode ter uma entalpia de fusão mensurável após o envelhecimento. Particularmente, medida após 10 dias de envelhecimento à temperatura ambiente, a entalpia de fusão de (b3) pode ser de menos de 25 J/g, de preferência de 4 a 20 J/g.

30                   O (co)polímero de buteno-1 (b1) da presente invenção pode ser preparado por polimerização dos monômeros na presença de um catalisador de Ziegler-Natta de baixa estereoespecificidade compreendendo (A) um componente sólido compreendendo um composto de Ti e um composto do-



ador de elétrons interno em suporte de  $\text{MgCl}_2$ ; (B) um composto de alquila-  
lúminio e, opcionalmente, (C) um composto doador de elétrons externo. Em  
um aspecto preferido do processo para a preparação dos (co)polímeros (b1)  
da invenção, o composto doador de elétrons externo não é usado para não  
5 aumentar a capacidade de estereorregulação do catalisador. Em casos em  
que se usa o doador externo, sua quantidade e modalidades de uso devem  
ser suficientes para não gerar uma quantidade alta demais de polímero al-  
tamente estereorregular, conforme descrito no pedido internacional  
WO2006/042815 A1. Os copolímeros de buteno-1 assim obtidos tipicamente  
10 têm um teor de pântades isotáticas (mmmm%) de 25 a 56%.

Os (co)polímeros de buteno-1 (b2) podem ser preparados por  
polimerização do monômero na presença de um catalisador de Ziegler Natta  
estereoespecífico, em que o composto doador de elétrons externo (C) é es-  
colhido e usado em quantidades de acordo com o processo descrito no pe-  
15 dido internacional WO2004/048424 A1, obtendo, assim, um teor de unidades  
buteno-1 na forma de pântades isotáticas (mmmm%) tipicamente maior que  
96%, mesmo a um alto teor de comonômero (etileno), como maior que 10 %  
em mol. O teor de unidades buteno-1 na forma de pântades isotáticas refere-  
se aqui à definição conhecida de taticidade de pântade para homo e co-  
20 polímeros de polibuteno-1 encontrada, por exemplo, nos documentos citados  
WO2006/042815 A1 e WO2004/048424 A1. O valor em % da taticidade de  
pântade (mmmm%), apresentado na parte experimental para homo e copo-  
límeros de buteno-1, é a porcentagem de pântades estereorregulares (pên-  
tade isotática), conforme calculada para os sinais de pântade relevantes (á-  
25 reas de pico) na região da RMN de carbonos de metileno ramificados (cerca  
de 27,73 ppm atribuídas à sequência isotática BBBBBB), com a devida consi-  
deração da superposição entre pântades estereoirregulares e desses sinais,  
que caem na mesma região, devido ao comonômero de alfa-olefina (por e-  
xemplo, unidades derivadas de propileno quando presentes).

30 O processo de polimerização para ambos os (co)polímeros de  
buteno-1 (b1) e (b2) pode ser realizado de acordo com técnicas conhecidas,  
por exemplo, polimerização em suspensão usando, como diluente, um hi-

drocarboneto inerte líquido, ou polimerização em solução usando, por exemplo, o buteno-1 líquido como um meio de reação. Além disso, também pode ser possível realizar o processo de polimerização na fase gasosa, operando em um ou mais reatores de leito fluidizado ou mecanicamente agitados. A

5 polimerização realizada no buteno-1 líquido como um meio de reação é altamente preferida.

A polimerização é genericamente realizada a uma temperatura de 20 a 120°C, de preferência de 40 a 90°C. A polimerização pode ser realizada em um ou mais reatores, que podem trabalhar sob condições de reação iguais ou diferentes, como concentração do regulador de peso molecular, concentração de comonômero, concentração do doador de elétrons externo, temperatura, pressão e outras.

10

O copolímero de buteno-1 (b3) pode ser obtido por contato sob condições de polimerização de buteno-1 e etileno e finalmente propileno, na presença de um sistema catalisador obtido por contato de:

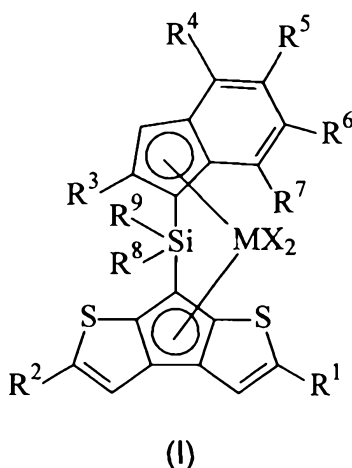
15

(A) um composto de metalloceno estereorrígido;

(B) um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion de alquil metalloceno; e, opcionalmente,

(C) um composto de organo alumínio.

20 De preferência, o composto de metalloceno estereorrígido (A) pertence à seguinte fórmula (I):



em que:

M é um átomo de um metal de transição selecionado daqueles

pertencentes ao grupo 4; de preferência, M é zircônio;

X, iguais ou diferentes entre si, é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo R, OR, OR'O, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR, SR, NR<sub>2</sub> ou PR<sub>2</sub>, em que R é um radical C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalquila, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arila, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-alquilarila ou C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 13 - 17 da Tabela Periódica de Elementos; e R' é um radical C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilideno, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilideno, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-alquilarilideno, ou C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquilidene; de preferência, X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo OR'O ou R; mais preferivelmente, X é cloro ou um radical metila;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> e R<sup>9</sup>, iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio, ou radicais C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalquila, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arila, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-alquilarila ou C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquila lineares ou ramificados, saturados ou insaturados, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 13 - 17 da Tabela Periódica de Elementos; ou R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup>, e/ou R<sup>8</sup> e R<sup>9</sup> podem opcionalmente formar um anel de 5 ou 6 elementos, saturado ou insaturado, o dito anel podendo possuir radicais C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila como substituintes, contanto que pelo menos um de R<sup>6</sup> ou R<sup>7</sup> seja um radical C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 13 - 17 da Tabela Periódica de Elementos; de preferência um radical C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquila;

de preferência, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> são iguais e são radicais C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila opcionalmente contendo um ou mais átomos de silício; mais preferivelmente, R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são radicais metila;

R<sup>8</sup> e R<sup>9</sup>, iguais ou diferentes entre si, são, de preferência, radicais C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila ou C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arila; mais preferivelmente são radicais metila;

R<sup>5</sup> é, de preferência, um átomo de hidrogênio ou um radical metila; ou pode estar unido a R<sup>6</sup> para formar um anel de 5 ou 6 elementos saturado ou insaturado, o dito anel podendo possuir radicais C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila como substituintes;

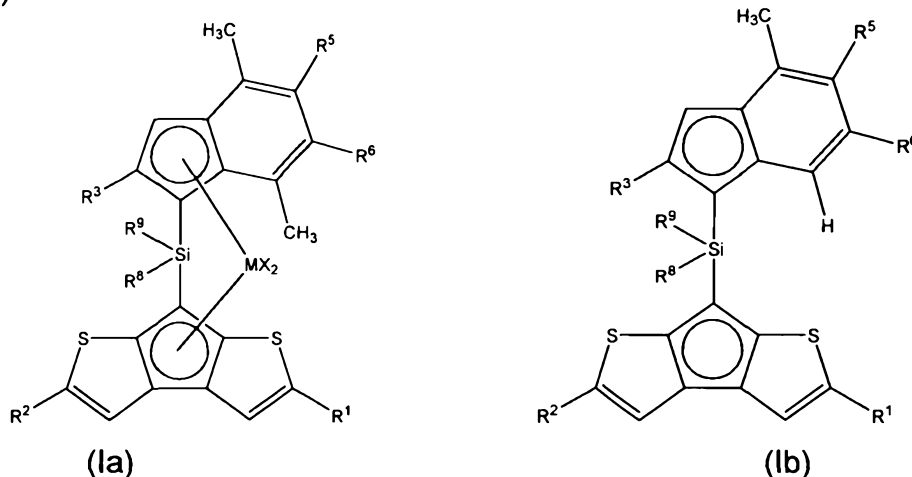
R<sup>6</sup> é, de preferência, um átomo de hidrogênio ou um radical metila, etila ou isopropila; ou pode estar unido a R<sup>5</sup> para formar um anel de 5 ou

6 elementos saturado ou insaturado conforme acima descrito;

$R^7$  é, de preferência, um radical  $C_1$ - $C_{20}$ -alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 13 - 17 da Tabela Periódica de Elementos; de preferência um radical  $C_1$ - $C_{10}$ -alquila; mais preferivelmente,  $R^7$  é um radical metila ou etila; de outra forma, quando  $R^6$  é diferente de um átomo de hidrogênio,  $R^7$  é, de preferência, um átomo de hidrogênio

$R^3$  e  $R^4$ , iguais ou diferentes entre si, são radicais  $C_1$ - $C_{20}$ -alquila lineares ou ramificados, saturados ou insaturados, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 13 - 17 da Tabela Periódica de Elementos; de preferência,  $R^3$  e  $R^4$ , iguais ou diferentes entre si, são radicais  $C_1$ - $C_{10}$ -alquila; mais preferivelmente,  $R^3$  é um radical metila ou etila; e  $R^4$  é um radical metila, etila ou isopropila;

De preferência, os compostos de fórmula (I) têm a fórmula (Ia) ou (Ib):



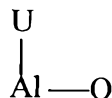
em que:

$M$ ,  $X$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$  e  $R^9$  foram acima descritos;

$R^3$  é um radical  $C_1$ - $C_{20}$ -alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos 13 - 17 da Tabela Periódica de Elementos; de preferência,  $R^3$  é um radical  $C_1$ - $C_{10}$ -alquila; mais preferivelmente,  $R^3$  é um radical metila ou etila.

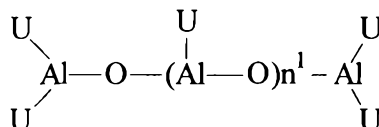
Alumoxanos usados como componente (B) podem ser obtidos por reação de água com um composto de organo-alumínio de fórmula  $H_jA-IU3-j$  ou  $H_jAl2U6-j$ , em que os substituintes  $U$ , iguais ou diferentes, são áto-

mos de hidrogênio, átomos de halogênio, um radical C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-cicloalquila, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arila, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-alquilarila ou C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquila, opcionalmente contendo átomos de silício ou germânio, contanto que pelo menos um U seja diferente de halogênio, e j varia de 0 a 1, sendo também um número não inteiro. Nessa reação, a razão molar de Al/água está, de preferência, compreendido entre 1:1 e 100:1. A razão molar entre alumínio e o metal do metalloceno em geral está compreendida entre cerca de 10:1 e cerca de 20000:1, e mais preferivelmente entre cerca de 100:1 e cerca de 5.000:1. Os alumoxanos usados no catalisador de acordo com a invenção são considerados compostos lineares, ramificados ou cíclicos contendo pelo menos um grupo do tipo:

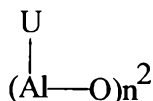


em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são descritos acima.

Em particular, alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos lineares, em que n<sup>1</sup> é 0 ou um número inteiro de 1 a 40, e os substituintes U são acima definidos, ou alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos cíclicos, em que n<sup>2</sup> é um inteiro de 2 a 40, e os substituintes U são conforme acima definidos. Exemplos de alumoxanos adequados para uso de acordo com a presente invenção são metilalumoxano (MAO), tetra-(isobutil)alumoxano (TIBAO), tetra-(2,4,4-trimetil-pentil)alumoxano (TIOAO), tetra-(2,3-dimetilbutil)alumoxano (TDMBAO) e tetra-(2,3,3-trimetilbutil)alumoxano (TTMBAO). Cocatalisadores particularmente interessantes são aqueles descritos no WO 99/21899 e no WO01/21674, em que os grupos alquila e arila têm padrões ramificados es-

pecíficos. Exemplos não limitativos de compostos de alumínio de acordo com WO 99/21899 e WO01/21674 são:

tris (2,3,3-trimetil-butil)alumínio, tris(2,3-dimetil-hexil)alumínio, tris (2,3-dimetil-butil)alumínio, tris(2,3-dimetil-pentil)alumínio, tris(2,3-dimetil-heptil)alumínio, tris(2-metil-3-etil-pentil)alumínio, tris(2-metil-3-etil-hexil) alu-  
 5 minio, tris(2-metil-3-etil-heptil)alumínio, tris(2-metil-3-propil-hexil)alumínio, tris(2-etil-3-metil-butil)alumínio, tris(2-etil-3-metil-pentil)alumínio, tris(2,3-dietil- pentil) alumínio, tris(2-propil-3-metil-butil)alumínio, tris(2-isopropil-3-metil-butil)alumínio, tris(2-isobutil-3-metil-pentil)alumínio, tris(2,3,3-trimetil-  
 10 pentil)alumínio, tris(2,3,3-trimetil-hexil)alumínio, tris(2-etil-3,3-dimetil-butil) alumínio, tris(2-etil-3,3-dimetil-pentil)alumínio, tris(2-isopropil-3,3-dimetil-butil) alumínio, tris(2-trimetilsilil-propil)alumínio, tris(2-metil-3-fenil-butil)alumínio, tris(2-etil-3-fenil-butil)alumínio, tris(2,3-dimetil-3-fenil-butil)alumínio, tris(2-fe-  
 nil-propil)alumínio, tris[2-(4-fluoro-fenil)-propil]alumínio, tris[2-(4-cloro-fenil)-  
 15 propil]alumínio, tris[2-(3-isopropil-fenil)-propil]alumínio, tris(2-fenil-butil) alu-  
 minio, tris(3-metil-2-fenil-butil)alumínio, tris(2-fenil-pentil)alumínio, tris[2-(pentafluorofenil)-propil]alumínio, tris[2,2-difenil-etil]alumínio e tris[2-fenil-2-  
 metil-propil]alumínio, assim como os correspondentes compostos em que  
 20 um dos grupos hidrocarboneto seja substituído por um átomo de hidrogênio, e aqueles em que um ou dois dos grupos hidrocarbila sejam substituídos por um grupo isobutila.

Dentre os compostos de alumínio acima, preferem-se trimetila-  
 lumínio (TMA), tri-isobutilalumínio (TIBAL), tris(2,4,4-trimetil-pentil)alumínio  
 (TIOA), tris(2,3-dimetilbutil)alumínio (TDMBA) e tris(2,3,3-trimetilbutil) alumi-  
 25 nio (TTMBA).

Exemplos não limitativos de compostos capazes de formar um  
 cátion alquilmetaloceno são compostos de fórmula  $D^+E^-$ , em que  $D^+$  é um  
 ácido de Brønsted, capaz de doar um próton e reagir irreversivelmente com  
 um substituinte X do metaloceno de fórmula (I), e  $E^-$  é um ânion compatível,  
 30 que é capaz de estabilizar a espécie catalítica ativa originada da reação dos  
 dois compostos, e que é suficientemente lábil e capaz de ser removida por  
 um monômero olefínico. De preferência, o ânion  $E^-$  compreende um ou mais

átomos de boro. Mais preferivelmente, o ânion E<sup>-</sup> é um ânion de fórmula BAr<sub>4</sub>(<sup>-</sup>), em que os substituintes Ar, que podem ser idênticos ou diferentes, são radicais arila, como fenila, pentafluorofenila ou bis(trifluorometil)fenila. O borato de tetraquis-pentafluorofenila é particularmente preferido, e exemplos

5 desses compostos são descritos no WO 91/02012. Além disso, compostos de fórmula BAr<sub>3</sub> podem ser convenientemente usados. Compostos desse tipo são descritos, por exemplo, no pedido de patente internacional publicado WO 92/00333. Outros exemplos de compostos capazes de formar um

10 cátion alquilmetaloceno são compostos de fórmula BAr<sub>3</sub>P em que P é um radical pirrol substituído ou não substituído. Esses compostos são descritos no WO01/62764. Outros exemplos de co-catalisador podem ser encontrados nas EP-A-0 775 707 e DE 19917985. Compostos contendo átomos de boro podem ser convenientemente colocados em suporte de acordo com a descrição de DE-A-19962814 e DE-A-19962910. Todos esses compostos con-

15 tendo átomos de boro podem ser usados em uma razão molar entre o boro e o metal do metaloceno compreendida entre cerca de 1:1 e cerca de 10:1; de preferência 1:1 e 2:1; mais preferivelmente cerca de 1:1.

Exemplos não limitativos de compostos de fórmula D+E<sup>-</sup> são:

20 Borato de trietilamônio-tetra(fenila),  
 Borato de trimetilamônio-tetra(tolila),  
 Borato de tributilamônio-tetra(tolila),  
 Borato de tributilamônio-tetra(pentafluorofenila),  
 Borato de tripropilamônio-tetra(dimetilfenila),  
 Borato de tributilamônio-tetra(trifluorometilfenila),  
 25 Borato de tributilamônio-tetra(4-fluorofenila),  
 Borato de N,N-dimetilaniliniumtetra(fenila),  
 Borato de N,N-dimetilanilínio-tetraquis(pentafluorofenila),  
 Borato de di(propil)amônio-tetraquis(pentafluorofenila),  
 Borato de di(cicloexila)amônio-tetraquis(pentafluorofenila),  
 30 Borato de trifenilfosfônio-tetraquis(fenila),  
 Borato de tri(metilfenil)fosfônio-tetraquis(fenila),  
 Borato de tri(dimetilfenil)fosfônio-tetraquis(fenila),

Borato de trifenilcarbênio-tetraquis(pentafluorofenila),  
Aluminato de trifenilcarbênio-tetraquis(fenila),  
Borato de ferrocênio-tetraquis(pentafluorofenila),  
Borato de N,N-dimetilanilínio-tetraquis(pentafluorofenila).

5 Compostos de alumínio orgânicos usados como composto C) são aqueles de fórmula  $H_jAlU_3-j$  ou  $H_jAl_2U_6-j$  acima descritos. Os catalisadores da presente invenção também podem estar em um suporte de veículo inerte. Isto é conseguido por deposição do composto de metalloceno A) ou do produto de sua reação com o componente B), ou o componente B) e, então, o composto de metalloceno A) sobre um suporte inerte como, por exemplo, sílica, alumina, Al-Si, óxidos mistos de Al-Mg, haletos de magnésio, co-  
10 polímeros de estireno/divinilbenzeno, polietileno ou polipropileno. O processo de colocação em suporte é realizado em um solvente inerte, como um hidrocarboneto, por exemplo, tolueno, hexano, pentano ou propano e a uma  
15 temperatura variando de 0°C a 100°C, de preferência o processo é realizado a uma temperatura variando de 25°C to 90°C, ou o processo é realizado à temperatura ambiente.

Uma classe adequada de suportes que podem ser usados é a constituída por suportes orgânicos porosos funcionalizados com grupos com  
20 átomos de hidrogênio ativos. São particularmente adequados aqueles em que o suporte orgânico é um polímero de estireno parcialmente reticulado. Suportes desse tipo são descritos no pedido europeu EP-A-0 633 272. Outra classe de suportes inertes particularmente adequados para uso de acordo com a invenção é a de pré-polímeros porosos de poliolefina, particularmente  
25 polietileno.

Uma outra classe adequada de suportes inertes para uso de acordo com a invenção é a de haletos de magnésio porosos, como aqueles descritos no pedido internacional WO 95/32995.

O processo para a polimerização de buteno-1 e finalmente etileno  
30 no e/ou propileno de acordo com a invenção pode ser realizado em fase líquida na presença ou ausência de um solvente de hidrocarboneto inerte, como em suspensão, ou em fase gasosa. O solvente de hidrocarboneto po-



de ser aromático, como tolueno, ou alifático, como propano, hexano, heptano, isobutano ou ciclohexano. De preferência, os copolímeros (b3) da presente invenção são obtidos por um processo em solução, isto é, um processo realizado em fase líquida, em que o polímero é completa ou parcialmente solúvel no meio de reação.

Como regra geral, a temperatura de polimerização está genericamente compreendida entre  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $+200^{\circ}\text{C}$ , de preferência, compreendida entre  $40^{\circ}$  e  $90^{\circ}\text{C}$ , mais preferivelmente entre  $50^{\circ}\text{C}$  e  $80^{\circ}\text{C}$ . A pressão de polimerização está genericamente compreendida entre 0,5 e 100 bar.

Quanto menor a temperatura de polimerização, maiores são os pesos moleculares resultantes dos polímeros obtidos.

A composição de poliolefina de acordo com a presente invenção pode ser preparada de acordo com métodos convencionais, por exemplos, misturação de componente (A), componente (B) ou seu concentrado e aditivos bem conhecidos em um homogeneizador, como um misturador Henschel ou Banbury, para dispersar uniformemente os ditos componentes, a uma temperatura igual a ou maior que a temperatura de amolecimento do polímero, então, extrusão da composição e peletização.

Aditivos, cargas e pigmentos convencionais, comumente usados em polímeros de olefina, também podem ser adicionados, como agentes de nucleação, óleos expansores, cargas minerais e outros pigmentos orgânicos e inorgânicos. Em particular, a adição de cargas inorgânicas, como talco, carbonato de cálcio e cargas minerais, também gera um aperfeiçoamento em algumas propriedades mecânicas, como módulo de flexão e HDT. O talco também pode ter um efeito de nucleação.

Os agentes de nucleação são adicionados, de preferência, às composições da presente invenção em quantidades variando de 0,05 a 2% em peso, mais preferivelmente de 0,1 a 1% em peso com relação ao peso total.

As particularidades são dadas nos exemplos a seguir, que são dados para ilustrar, sem limitar, a presente invenção.

Os métodos analíticos a seguir foram usados para determinar as

propriedades relatadas na descrição detalhada e nos exemplos.

Teores de comonômero: determinados por espectroscopia IV ou por RMN (quando especificado). Particularmente para o componente de copolímero de buteno-1 (B), a quantidade de comonômeros foi calculada a partir de espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN dos copolímeros dos exemplos. As medições foram realizadas em uma solução de polímero (8 - 12 % em peso) em 1,1,2,2-tetracloro-etano dideuterizado e a 120°C. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AV-600 operando a 150,91 MHz no modo de transformada de Fourier a 120°C usando um pulso de 90°, 15 segundos de retardo entre os pulsos e CPD (WALTZ16) para remover o acoplamento  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Cerca de 1.500 transientes foram armazenados em pontos de dados de 32K usando uma janela espectral de 60 ppm (0 - 60 ppm).

#### Composição do Copolímero

A distribuição de díades é calculada a partir de espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN usando as seguintes relações:

$$\text{PP} = 100 \, I_1 / \Sigma$$

$$\text{PB} = 100 \, I_2 / \Sigma$$

$$\text{BB} = 100 \, (I_3 - I_{19}) / \Sigma$$

$$\text{PE} = 100 \, (I_5 + I_6) / \Sigma$$

$$\text{BE} = 100 \, (I_9 + I_{10}) / \Sigma$$

$$\text{EE} = 100 \, (0,5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0,25 \, (I_{14})) / \Sigma$$

$$\text{em que } \Sigma = I_1 + I_2 + I_3 - I_{19} + I_5 + I_6 + I_9 + I_{10} + 0,5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0,25 \, (I_{14})$$

O teor molar é obtido a partir das díades usando as seguintes relações:

$$\text{P (m\%)} = \text{PP} + 0,5 \, (\text{PE} + \text{PB})$$

$$\text{B (m\%)} = \text{BB} + 0,5 \, (\text{BE} + \text{PB})$$

$$\text{E (m\%)} = \text{EE} + 0,5 \, (\text{PE} + \text{BE})$$

$I_1, I_2, I_3, I_5, I_6, I_9, I_{10}, I_{14}, I_{15}, I_{19}$  são integrais dos picos no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (pico da sequência EEE a 29,9 ppm como referência). As atribuições desses picos são feitas de acordo com J.C. Randal, *Macromol.*

- Chem Phys.*, **C29**, 201 (1989), M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma e T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150, (1982), e H.N. Cheng, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **21**, 57 (1983). Elas estão coletadas na Tabela A (nomenclatura de acordo com C.J. Carman, R.A. Harrington e C.E. Wilkes, *Macromolecules*, **10**, 536 (1977)).

**Tabela A.**

<b>I</b>	<b>Deslocamento Químico (ppm)</b>	<b>Carbono</b>	<b>Sequência</b>
<b>1</b>	47,34 - 45,60	$S_{\alpha\alpha}$	PP
<b>2</b>	44,07 - 42,15	$S_{\alpha\alpha}$	PB
<b>3</b>	40,10 - 39,12	$S_{\alpha\alpha}$	BB
<b>4</b>	39,59	$T_{\delta\delta}$	EBE
<b>5</b>	38,66 - 37,66	$S_{\alpha\gamma}$	PEP
<b>6</b>	37,66 - 37,32	$S_{\alpha\delta}$	PEE
<b>7</b>	37,24	$T_{\beta\delta}$	BBE
<b>8</b>	35,22 - 34,85	$T_{\beta\beta}$	XBX
<b>9</b>	34,85 - 34,49	$S_{\alpha\gamma}$	BBE
<b>10</b>	34,49 - 34,00	$S_{\alpha\delta}$	BEE
<b>11</b>	33,17	$T_{\delta\delta}$	EPE
<b>12</b>	30,91 - 30,82	$T_{\beta\delta}$	XPE
<b>13</b>	30,78 - 30,62	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
<b>14</b>	30,52 - 30,14	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
<b>15</b>	29,87	$S_{\delta\delta}$	EEE
<b>16</b>	28,76	$T_{\beta\beta}$	XPX
<b>17</b>	28,28 - 27,54	$2B_2$	XBX
<b>18</b>	27,54 - 26,81	$S_{\beta\delta} + 2B_2$	BE, PE, BBE
<b>19</b>	26,67	$2B_2$	EBE
<b>20</b>	24,64 - 24,14	$S_{\beta\beta}$	XEX
<b>21</b>	21,80 - 19,50	$CH_3$	P

I	Deslocamento Químico (ppm)	Carbono	Sequência
22	11,01 - 10,79	CH <sub>3</sub>	B

Frações solúveis e insolúveis em xileno a 25°C (XS 25°C): 2,5 g de polímero são dissolvidos em 250 mL de xileno a 135°C sob agitação. Após 20 minutos, deixa-se a solução resfriar a 25°C, ainda sob agitação, e, então, deixa-se sedimentar durante 30 minutos. O precipitado é filtrado com papel de filtro, a solução evaporada em fluxo de nitrogênio, e o resíduo seco sob vácuo a 80°C até se atingir um peso constante. Assim, calcula-se a porcentagem em peso de polímero solúvel (Solúveis em Xileno - XS) e insolúvel à temperatura ambiente (25°C).

A porcentagem em peso de polímero insolúvel em xileno à temperatura ambiente é considerada como o índice isotático do polímero. Esse valor corresponde substancialmente ao índice isotático determinado por extração com n-heptano em ebulição, que, por definição, constitui o índice isotático do polipropileno.

Frações solúveis e insolúveis em xileno a 0°C (XS 0°C): 2,5 g dos (co)polímeros de buteno-1 (componente (b)) são dissolvidos em 250 mL de xileno a 135°C sob agitação. Após 30 minutos, deixa-se a solução resfriar a 100°C, ainda sob agitação, e, então, coloca-se em um banho de água e gelo para resfriar a 0°C. Então, deixa-se a solução sedimentar durante 1 hora no banho de água e gelo. O precipitado é filtrado com papel de filtro. Durante a filtração, o balão é deixado no banho de água e gelo para manter a temperatura interna do balão tão próxima de 0°C quanto possível. Uma vez terminada a filtração, a temperatura do filtrado é equilibrada em 25°C, mergulhando-se o balão volumétrico em um banho de água fluindo durante cerca de 30 minutos e, então, divide-se em duas alíquotas de 50 mL. As alíquotas de solução são evaporadas em um fluxo de nitrogênio, e o resíduo é seco sob vácuo a 80°C até se atingir um peso constante. A diferença de peso entre os dois resíduos tem de ser menor que 3%; caso contrário, o teste tem de ser repetido. Assim, calcula-se a porcentagem em peso de polímero solúvel (Solúveis em Xileno a 0°C = XS 0°C) a partir do peso médio dos re-

síduos. A fração insolúvel em o-xileno a 0°C (Insolúveis em Xileno a 0°C = XI 0°C) é :  $XI/0^{\circ}C \cdot 100/XS/0^{\circ}C$

Taxa de fluxo em fusão: determinada de acordo com o método ISO 1133 a 230°C e 2,16 kg (condição L), quando não especificado diferentemente.

Viscosidade intrínseca  $[\eta]$ : Medida em tetra-hidronaftaleno (tetralina) a 135° C.

Módulo de flexão: Determinado de acordo com o método ISO 178.

#### 10 Determinação de Tg mediante análise DMTA

Espécimes moldados de 76 mm por 13 mm por 1 mm são fixados à máquina DMTA para estresse tensional. A frequência de tensão e relaxamento da amostra é fixada a 1 Hz. O DMTA traduz a resposta elástica do espécime partindo de -100°C a 130°C. Dessa maneira, é possível traçar a resposta elástica versus temperatura. O módulo elástico para um material viscoelástico é definido como  $E = E' + iE''$ . O DMTA pode dividir os dois componentes  $E'$  e  $E''$  por sua ressonância e traçar  $E'$  versus temperatura e  $E'/E'' = \tan(\delta)$  versus temperatura.

A temperatura de transição de vidro Tg é considerada como sendo a temperatura no máximo da curva  $E'/E'' = \tan(\delta)$  versus temperatura.

#### Determinação de cristalinidade de raio x

A cristalinidade a raios X foi medida com um Difractômetro de Pó Por Difração de Raios X usando a radiação Cu-K $\alpha$ 1 com fendas fixas e coleta de espectros entre o ângulo de difração  $2\theta = 5^{\circ}$  e  $2\theta = 35^{\circ}$  com degrau de 0,1° a cada 6 segundos.

A medição foi realizada em espécimes moldados por compressão na forma de discos de cerca de 1,5 – 2,5 mm de espessura e 2,5 – 4,0 cm de diâmetro. Esses espécimes são obtidos em uma prensa de moldagem por compressão a uma temperatura de 200°C  $\pm$  5°C sem nenhuma pressão apreciável aplicada durante 10 minutos. Então, aplicação de uma pressão de cerca de 10 kg/cm<sup>2</sup> durante cerca de alguns segundos e repetição desta última operação 3 vezes.

O padrão de difração foi usado para derivar todos os componentes necessários para o grau de cristalinidade mediante definição de uma linha basal linear adequada para o espectro inteiro e cálculo da área total ( $Ta$ ), expressa em contagens/ $s \cdot 2\theta$ , entre o perfil de espectro e a linha basal.

5 Então, um perfil amorfo adequado foi definido, ao longo do espectro inteiro, que separa, de acordo com o modelo de duas fases, as regiões amorfas das cristalinas. Assim, é possível calcular a área amorfa ( $Aa$ ), expressa em contagens/ $s \cdot 2\theta$ , como a área entre o perfil amorfo e a linha basal, e a área cristalina ( $Ca$ ), expressa em contagens/ $s \cdot 2\theta$ , as  $Ca = Ta - Aa$ .

10 O grau de cristalinidade da amostra foi, então, calculado de acordo com a fórmula:  $\%Cr = 100 \times Ca / Ta$

Os pontos de fusão dos polímeros ( $T_{mII}$ ) foram medidos por Calorimetria de Varredura Diferencial (D.S.C.) em um instrumento Perkin Elmer DSC-7, de acordo com o seguinte método.

15 Uma amostra pesada (5 - 10 mg) obtida da polimerização foi lacrada em placas de alumínio e aquecida a  $200^\circ\text{C}$  com uma velocidade de varredura correspondente a  $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . A amostra foi mantida a  $200^\circ\text{C}$  durante 5 minutos para permitir uma fusão completa de todos os cristalitos. Sucessivamente, depois de resfriar a  $-20^\circ\text{C}$  com uma velocidade de varredura correspondente a  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , a temperatura de pico foi tomada como a temperatura de cristalização ( $T_c$ ). Após um repouso de 5 minutos a  $-20^\circ\text{C}$ , a amostra foi aquecida uma segunda vez a  $200^\circ\text{C}$  com uma velocidade de varredura correspondente a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nessa segunda operação de aquecimento, a temperatura de pico foi tomada como a temperatura de fusão de PB-1  
20  
25 forma cristalina II ( $T_{mII}$ ) e a área como a entalpia de fusão global ( $\Delta H_{fII}$ ).

A entalpia de fusão após 10 dias foi medida da seguinte maneira usando-se Calorimetria de Varredura Diferencial (D.S.C.) em um instrumento Perkin Elmer DSC-7.

30 Uma amostra pesada (5 - 10 mg) obtida da polimerização foi lacrada em placas de alumínio e aquecida a  $200^\circ\text{C}$  com uma velocidade de varredura correspondente a  $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . A amostra foi mantida a  $200^\circ\text{C}$  durante 5 minutos para permitir uma fusão completa de todos os cristalitos.

A amostra foi, então, armazenada durante 10 dias à temperatura ambiente. Após 10 dias, a amostra foi submetida a DSC, foi resfriada a  $-20^{\circ}\text{C}$  e, então, foi aquecida a  $200^{\circ}\text{C}$  com uma velocidade de varredura correspondendo a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Nessa operação de aquecimento, a temperatura de pico foi tomada como a temperatura de fusão ( $T_m$ ), correspondendo substancialmente a ( $T_{mII}$ ), e as áreas como entalpia de fusão global após 10 dias ( $\Delta H_f$ ), quando esse foi o único pico observado. A temperatura de fusão da forma cristalina I ( $T_{mI}$ ) também pode ser medida nessa condição, quando presente como um pico com rebordo no pico ( $T_m$ ) ou como um pico distinto a temperaturas mais elevadas.

Determinação do teor de pêntades isotáticas: 50 mg de cada amostra de componente (b) foram dissolvidos em 0,5 mL de  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ .

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN foram adquiridos em um Bruker DPX-400 (100,61 Mhz, pulso de  $90^{\circ}$ , 12 s de retardo entre os pulsos). Cerca de 3.000 transientes foram armazenados para cada espectro; o pico da pêntade mmmm (27,73 ppm) foi usado como referência.

A análise de microestrutura foi realizada conforme descrito na literatura (Macromolecules 1991, 24, 2334-2340, de Asakura T. et Al. e Polymer, 1994, 35, 339, de Chujo R. et Al.).

Peso molecular ( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$ ): Medido por meio de cromatografia de permeação em gel (GPC) em 1,2,4-triclorobenzeno.

Resistência a impactos Izod: Determinada de acordo com o método ISO 180/1A.

Densidade: De acordo com ISO 1183. O método ISO se baseia na observação do nível em que um espécime afunda em uma coluna de líquido exibindo um gradiente de densidade.

Espécimes padronizados são cortados de fios extrudados de um graduador (medição de MFR). O espécime de polibuteno-1 é colocado em uma autoclave a 2.000 bar durante 10 min à temperatura ambiente, para acelerar a fase de transformação do polibuteno. Depois disso, o espécime é introduzido na coluna de gradiente, onde a densidade é medida de acordo com ISO 1183.

Propriedades de tração (Tensão à Ruptura, Alongamento à Ruptura, Tensão à Deformação, Alongamento à Deformação): de acordo com ISO 527-1,-2.

#### Preparação de espécimes de placa

5 Placas para medição de D/B e branqueamento sob tensão:

Placas para medição de D/B, com dimensões de 127 x 127 x 1,5 mm, foram preparadas com uma prensa de injeção Negri Bossi™ tipo (NB 90) com uma força de fixação de 90 toneladas. O molde é uma placa retangular (127 x 127 x 1,5 mm).

10 Os principais parâmetros de processo são relatados abaixo:

Pressão retrógrada (bar): 20

Tempo de injeção (s): 3

Pressão de injeção máxima (MPa): 14

Pressão de injeção hidráulica (MPa): 6 – 3

15 Pressão hidráulica da primeira retenção (MPa):  $4 \pm 2$

Tempo da primeira retenção (s): 3

Pressão hidráulica da segunda retenção (MPa):  $3 \pm 2$

Tempo da segunda retenção (s): 7

Tempo de resfriamento (s): 20

20 Temperatura do molde (°C): 60

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

#### Placas para medição de turvação

25 As placas para medição de turvação, 1 mm de espessura, foram preparadas por moldagem por injeção com um tempo de injeção de 1 segundo, temperatura de 230°C, temperatura do molde de 40°C.

A prensa de injeção era uma Battenfeld® tipo BA 500CD com uma força de fixação de 50 toneladas. O molde de inserção leva à moldagem de duas placas (55 x 60 x 1 mm cada).

30 Temperatura de transição dúctil/frágil (D/B): determinada de acordo com o método especificado abaixo.

A resistência a impactos biaxial foi determinada mediante impacto com um martelo de golpes automático computadorizado.



Os espécimes de teste circulares foram obtidos a partir das placas preparadas conforme acima descrito por corte com uma punção manual circular (38 mm de diâmetro). Eles foram condicionados durante pelo menos 12 horas a 23°C e 50 de UR e, então, colocados em um banho termostático à temperatura de teste durante 1 hora.

A curva força-tempo foi detectada durante o impacto de um martelo de golpe (5,3 kg, punção hemisférica com um diâmetro de 1,27 cm) em um espécime circular repousando sobre um suporte de anel. A máquina usada foi um CEAST 6758/000 tipo modelo nº 2.

Temperatura de transição D/B significa a temperatura em que 50% das amostras sofrem ruptura frágil quando submetidas ao dito teste de impacto.

Turvação em placa: determinada de acordo com o método especificado abaixo.

As placas foram condicionadas durante 12 a 48 horas a uma umidade relativa de  $50 \pm 5\%$  e temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

O instrumento usado para o teste foi um fotômetro Gardner com um Haze-meter UX-10 equipado com uma lâmpada G.E. 1209 e filtro C. A calibração do instrumento foi feita realizando-se uma medição na ausência da amostra (0% de turvação) e uma medição com feixe de luz interceptado (100% de turvação).

Os princípios de medição e computação são dados na norma ASTM-D1003.

A medição de turvação foi realizada em cinco placas.

Brilho em placa

10 espécimes retangulares (55 x 60 x 1 mm) para cada polímero a ser testado são moldados por injeção usando-se um Battenfeld BA500CD operado sob as seguintes condições:

Velocidade do parafuso: 120 rpm

Pressão retrógrada: 1MPa(10 bar)

Temperatura do molde: 40°C

Temperatura de fusão: 260°C

Tempo de injeção: 3 s

Primeiro tempo de retenção: 5 s

Segundo tempo de retenção: 5 s

Tempo de resfriamento (após a segunda retenção): 10 s

- 5 O valor da pressão de injeção deve ser suficiente para encher completamente o molde no prazo de tempo indicado acima mencionado.

Com um medidor de brilho, mede-se a fração de fluxo luminoso refletida pela superfície dos espécimes examinados, sob um ângulo incidente de 60°. O valor relatado na tabela 2 corresponde ao valor de brilho médio de 10 espécimes para cada polímero testado.

Os dados de brilho foram determinados de acordo com o método interno MA 17021, disponível a pedido.

O medidor de brilho usado é um fotômetro Zehntner modelo ZGM 1020 ou 1022 ajustado com um ângulo incidente de 60°. O princípio de medição é dado na Norma ASTM D2457. A calibração do aparelho é feita com uma amostra como um valor de brilho conhecido.

Resistência ao branqueamento sob tensão: a resistência ao branqueamento à temperatura ambiente (cerca de 23°C) é determinada submetendo-se pequenos discos do polímero a ser testado (diâmetro de 38 mm, espessura de 1,5 mm, obtidos a partir das placas preparadas conforme acima descrito) ao impacto de um dardo caindo de diferentes alturas. O dardo tem um diâmetro de 1,27 mm e um peso de 263 g. A resistência ao branqueamento sob tensão é expressa como o diâmetro da área branqueada (valor médio de 10 espécimes testados para cada altura de queda). Um valor 0 significa nenhum branqueamento detectável, mesmo se uma deformação da superfície causada pelo golpe puder ser observada. Uma deformação sem branqueamento normalmente é observada pelo menos à maior altura de queda de 76 cm. Tanto a altura, quanto a largura (diâmetro) da área branqueada estão registradas e relatadas na tabela 2.

## 30 EXEMPLOS

Os dados nos exemplos mostram que as composições de acordo com a presente invenção exibem excelente resistência ao branqueamen-

to (nenhum tom rosado), boa resistência a impactos Izod e rigidez relativamente baixa, juntamente com boas propriedades ópticas (baixa turvação).

A valiosa combinação de propriedades torna as composições de acordo com a invenção adequadas para aplicação em vários campos, do automobilístico ao de utensílios domésticos e recipientes e películas para  
5 embalagem. Particularmente quando se precisa de transparência, artigos formados, como recipientes, invólucros para baterias e utensílios domésticos, podem ser vantajosamente produzidos com a composição da invenção por moldagem por injeção. Garrafas resistentes a impactos a baixa temperatura e garrafas deformáveis podem ser produzidas por moldagem por insu-  
10 flação; e blisters e recipientes por termoformação.

Na tabela 1a, apresentam-se a estrutura e propriedades de um componente de composição heterofásica (a) (HECO1) de acordo com a invenção, consistindo em uma matriz homopolimérica de propileno cristalino  
15 (a1) e um componente de copolímero de etileno/buteno-1 elastomérico (a2).

Além disso, na tabela 1a, apresentam-se a estrutura e propriedades de um componente de composição heterofásica comparativo (a) (HECO2), consistindo em uma matriz homopolimérica de propileno cristalino e um componente de copolímero de etileno/propileno elastomérico.

20 Na tabela 1b, apresentam-se a estrutura e propriedades dos (co)polímeros de buteno-1 (PB1, PB2, PB3 e PB4 ) usados como componente (b) de acordo com a invenção.

PB1 é um homopolímero de buteno-1, e PB2 é um copolímero buteno-1/propileno. PB1 e PB2 são componentes (b1) preparados de acordo  
25 com o processo descrito no pedido internacional WO2006/042815 A1.

PB3 é uma composição de copolímero de buteno-1/etileno (b2) obtida de acordo com o processo descrito no pedido internacional WO2004/048424 por copolimerização sequencial realizada em dois reatores com agitação em fase líquida conectados em série, onde o buteno-1 líquido  
30 constituía o meio líquido. O sistema catalisador foi injetado no primeiro reator trabalhando sob as seguintes condições:

Temperatura (°C): 75°C

Razão de alimentação de Etileno/Buteno = cerca de 5%

Razão de alimentação de Hidrogênio/Buteno = cerca de 1.200 ppm em vol.

Após 2 horas de polimerização, o conteúdo do primeiro reator foi transferido para o segundo reator, onde a polimerização continuou sob as mesmas condições, com a única diferença de que a alimentação de etileno foi descontinuada. A polimerização foi interrompida após 70 minutos, e o copolímero final foi caracterizado. Com base na atividade de polimerização, cerca de 70% do copolímero total foram produzidos na primeira etapa de polimerização e mostrou um teor de etileno de cerca de 10% em peso. Os restantes 30% produzidos no segundo reator tinham um teor de etileno calculado de cerca de 0,6% em peso. O teor de etileno do produto final é de cerca de 7,1% em peso.

PB4 é um (co)polímero de metalloceno buteno-1 (b3) preparado de acordo com o processo acima descrito.

Além disso, na tabela 1b, apresentam-se a estrutura e propriedades de PBc: um homopolímero de buteno-1 comercial cristalino.

Nas tabelas 2 e 3, apresentam-se a composição e propriedades das misturas de componentes (a) e (b).

Exemplos 1 - 4

Os componentes (a) e (b), conforme indicados na tabela 2, são misturados em um extrusor. As partículas de polímero são extrudadas sob atmosfera de nitrogênio em um extrusor de parafuso duplo, a uma velocidade de rotação de 250 rpm e uma temperatura de fusão de 200 - 250°C.

Exemplo Comparativo 5c.

O mesmo Componente (a) usado nos exemplos 1 - 4 é misturado com um HDPE comercial com MFR (190°C; 2,16 kg ) de 8 g/10 min, viscosidade intrínseca de 1,2 dL/g e densidade de 0,963 g/cm<sup>3</sup>.

Exemplo 6 e exemplos comparativos 7c - 8c - 9c

Os Componentes (a) e (b), conforme indicados na tabela 3, são misturados em um extrusor. As partículas de polímero são extrudadas sob atmosfera de nitrogênio em um extrusor de parafuso duplo, a uma velocidade

de de rotação de 250 rpm e uma temperatura de fusão de 200 - 250°C.

Tabela 1a – Materiais HECO

Copolímeros Heterofásico		HECO1	HECO2 comparative
Componente de matriz (a1)	Tipo	Homopolímero	Homopolímero
Divisão	%	66	70
MFR"L"(230°C; 2,16 kg )	g/10min	43,2	77
XS 25°C	%	2,0**	2,0**
Componente Elastomérico (a2)	Tipo	C2C4	C2C3
Divisão	%	34	31
Etileno / comonômero - razão em peso	-	80 / 20	47 / 53
Produto Final			
MFR "L"(230°C; 2,16 kg )	g/10min	25,2	17
Teor de C2	%	27,5	14,5
Teor de C4	%	6,9	-
Solúvel em Xileno, XS 25°C	%	19,9	28
Viscosidade intrínseca da fração Solúvel em Xileno a 25°C	dL/g	1,1	3,1

\*\*Correspondendo a um Índice de Isotático de cerca de 98%

Tabela 1b – Componente de (co)polímero de buteno-1 (b)

		PB1	PB2	PB3	PB4	PBc
Tipo		Homo	C4C3	C4C2	C4C2C3	Homo
Teor de comonomero RMN						
C3	% em peso		4,1		6,5	
C2	% em peso			7,1	5,9	
Viscosidade intrínseca	dL/g	2,49	2,31	1,75	1,4	
Taxa de Fluxo em Fusão - a 190/2,16	g/10min	0,37	0,5	0,38	1,81	0,4
Densidade		0,883	0,886	0,892	0,8743	0,914
Módulo elástico de flexão (ISO 178)	MPa	25	23,7	39	27	450
Tg (DMTA)	°C	-9	-9	-22	-24	
% cristal. RX	%		25		8	
DSC Tm I	°C	107,8			40	127,3
DSC Tm II	°C	103,8	96	93	nd	115,9
S.X.0/0°C Solúveis Totais	%	57,3		73		
mmmm%	%	44,1	51,3	96,6	95,9	98
Mw/Mn			6,4		2,8	3,9
ΔHf após 10 dias	J/g				17	

Nd = não detectável



Exemplos		Ref, 1	1	2	3	4	5c
ameto: diâmetro (cm) da área branqueada de- vido a um aríete caindo de uma altura de	30 cm	80	0	70	0	60	90
	20 cm	70	0	50	0	60	70
	10 cm	50	0	30	0	40	60
	5 cm	20	0	0	0	20	30

Tabela – Misturas

Exemplos		Ref, 1**	6*	7c	Ref,2	8c	9c
% em peso de componente (a)	HECO1	100	90	90			
	HECO2				100	90	90
% em peso de componente (b)		0	10	10	0	10	10
Componente (b)			PB2	PBc		PB2	PBc
MFR "L"	g/10min	21,8	18,9	19,3	16	13	14,4
Módulo de Flexão	MPa	1136	815	945	985	717	848
Izod 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	5,1	24	15,5	16,7	55,1	44,5
Izod 0°C	kJ/m <sup>2</sup>	3,3	3,8	3,6	10,8	13,0	10,4
Izod -20°C	kJ/m <sup>2</sup>	2,3	2	2,4	8,9	8,1	8,1
Tensão à deformação	MPa	23,9	19,7	21	17,6	15,7	16,8
Alongamento à deformação	%	13,2	14,6	14	4,4	8,0	5,7
Tensão à ruptura	MPa	16,2	16,9	18,2	13,5	12,5	13,2
D/B	°C	-36	-	-	<-50	<-50	<-50
TURVAÇÃO	%	29,3	28,4	57,3	>100	>90	101



BRILHO °60		%	103,9	105	90,7	45	47	62,3
Resistência ao branqueamento: diâmetro (cm) da área branqueada devido a um aríete caindo de uma altura de	76 cm	mmx10	120	0	120	180	190	190
	30 cm	mmx10	90	0	70	130	140	140
	20 cm	mmx10	80	0	60	110	120	120
	10 cm	mmx10	60	0	30	100	90	100
	4 cm	mmx10	10	0	20	70	60	70

\*réplica do exemplo 2, 10% em peso de componente (b) PB2 na mistura com HECO1

\*\* réplica do componente de base da ref. 1 (a) HECO1 puro

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliolefina, caracterizada pelo fato de que compreende, em porcentagem em peso com base na soma dos pesos dos componentes (a1), (a2) e (b):

5                   a1) 16 - 78% de um homopolímero ou copolímero de propileno contendo no máximo 15% de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s), com um índice isotático acima de 80%;

                    a2) 6 - 44% de um copolímero de etileno com uma ou mais C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) contendo de 10 a 40% em peso das ditas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s);  
10                   e

                    b) 3 - 70% de um (co)polímero de buteno-1 com:

                    - um teor de unidades derivadas de buteno-1 de 80% em peso ou mais,

                    - módulo de flexão (MEF) de 60 MPa ou menos.

15                   2. Composição de poliolefina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente (b) é escolhido do grupo que consiste em:

                    (b1) um copolímero de buteno-1 com:

                    - um teor de unidades buteno-1 sob a forma de pântades isotáticas (mmmm%) de 25 a 55%,  
20

                    - viscosidade intrínseca [η] medida em tetralina a 135°C de 1 a 3 dL/g,

                    - um teor de fração insolúvel em xileno a 0°C de 3 a 60%;

                    (b2) um copolímero de buteno-1/etileno ou uma composição de  
25                   copolímeros de buteno-1/etileno com um teor de unidades buteno-1 na forma de pântades isotáticas (mmmm%) igual a ou maior que 96%, e um teor total de unidades etileno na faixa de 10 - 25 % em mol; e

                    (b3) um copolímero de buteno-1/etileno ou um terpolímero de buteno-1/etileno/propileno com as seguintes propriedades:

30                   - distribuição de pesos moleculares (Mw/Mn) medida por GPC menor que 3;

                    - nenhum ponto de fusão (TmII) detectável por DSC.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem módulo de flexão de pelo menos 650 MPa.

4. Artigos formados, caracterizados pelo fato de que compreende a composição como definida em qualquer uma das  
5 reivindicações 1 a 3.

5. Películas, caracterizadas pelo fato de que compreendem a composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.