



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0916768-4 B1

(22) Data do Depósito: 07/07/2009

(45) Data de Concessão: 18/03/2025

(54) Título: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA HETEROFÁSICA, E CANO COMPREENDENDO A MESMA

(51) Int.Cl.: C08L 23/12; C08L 23/14.

(30) Prioridade Unionista: 16/07/2008 EP 08160542.0.

(73) Titular(es): BOREALIS AG.

(72) Inventor(es): FRANZ RUEMER; TUA SUNDHOLM; BO MALM; ANDREAS WOLF.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009058603 de 07/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/006961 de 21/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/01/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA HETEROFÁSICA DE ALTA RIGIDEZ. A presente invenção refere-se a uma composição polimérica heterofásica que compreende (i) uma matriz compreendendo um homopolímero de propileno e/ou um copolímero de propileno com uma quantidade de unidades comonoméricas menor que 1,0% em peso, e (ii) um polipropileno elastomérico que esteja disperso dentro da matriz e compreenda unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou uma C4 a C12 alfa-olefina: e em que a composição polimérica heterofásica tem uma fração amorfa AM em uma quantidade de 2,0 a 7,5% em peso, e a fração amorfa AM tem uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de 20 a 45% em peso.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA HETEROFÁSICA, E CANO
COMPREENDENDO A MESMA".**

[001] A presente invenção se refere a uma composição polimérica heterofásica de rigidez aperfeiçoada, que é utilizável para a preparação de canos, e a um processo para preparação dessa composição polimérica heterofásica.

[002] Canos feitos de materiais poliméricos são frequentemente usados para várias finalidades, como transporte de fluidos, isto é, transporte de gases ou líquidos. O fluido pode estar pressurizado, como quando se transporta gás natural ou água encanada, ou não pressurizado, como quando se transporta esgoto (águas servidas), drenagem (drenagem de terrenos e estradas), para aplicações com águas de chuvas ou para lixo e refugos domésticos. Além disso, o fluido transportado pode ter temperaturas variáveis, normalmente dentro da faixa de temperaturas de cerca de 0°C a cerca de 50°C. Canos sem pressão (não pressurizados) também podem ser usados para proteção de cabos e canos.

[003] Esses canos não pressurizados também são aqui chamados de canos de esgoto ou canos de esgoto não pressurizados.

[004] O termo "cano", conforme aqui usado, pretende compreender canos em um sentido mais amplo, assim como partes suplementares, como encaixes, válvulas, câmaras e todas as partes que são comumente necessárias para, por exemplo, um sistema de encanamento de esgoto. Também compreende canos de camada única ou múltiplas, em que, por exemplo, uma ou mais das camadas é uma camada metálica e que pode incluir uma camada adesiva. Canos de parede estrutural, como canos corrugados, canos de parede dupla com ou sem seções ocas, também são englobados pelo termo "cano".

[005] São impostas diferentes exigências a canos para o

transporte de fluidos pressurizados (chamados de canos de pressão) e a canos para o transporte de fluidos não pressurizados como esgoto (chamados de canos não pressurizados). Embora os canos de pressão tenham de ser capazes de suportar uma pressão interna positiva, isto é, uma pressão dentro do cano que seja superior a a pressão fora do cano, canos não pressurizados não têm de suportar nenhuma pressão interna positiva, mas devem, ao invés, suportar uma pressão externa positiva, isto é, a pressão fora do cano é superior a a pressão dentro do cano. Essa pressão externa mais elevada pode ser devida à carga de terra sobre o cano, quando mergulhado no solo, a pressão do lençol freático, a carga de tráfego ou forças de fixação em aplicações domésticas.

[006] Canos não pressurizados, como canos de esgoto, são feitos com várias dimensões, de cerca de 0,1 a cerca de 3 m de diâmetro, e com vários materiais, como cerâmica (principalmente argila vitrificada), concreto, cloreto de polivinila (PVC), polietileno (PE) e polipropileno (PP). Embora cerâmica e concreto sejam materiais de baixo custo, infelizmente são pesados e quebradiços. Consequentemente, houve uma tendência em anos recentes de substituir canos de esgoto de cerâmica ou concreto por canos de materiais poliméricos, como PVC, PE ou PP. Embora o PVC custe menos que PP por unidade de peso, o PP tem vantagens com relação ao PVC em outros aspectos, por ter uma menor densidade e, portanto, um peso menor por metro de cano, com propriedades superiores a alta e baixa temperatura, e por ser soldável.

[007] Canos de esgoto de PP têm de mostrar uma rigidez suficiente para suportar a carga de terra sem nenhum auxílio de pressão interna. A rigidez do cano é derivada principalmente do material do cano e, como uma medida da rigidez, pode-se tomar o módulo de tensão do material do cano. Quanto maior o módulo de tensão do material do cano, mais rígido será o cano.

[008] Além disso, canos não pressurizados são frequentemente expostos a altas temperaturas, assim como a baixas. Portanto, eles têm de ser duráveis em uma ampla faixa de temperaturas, o que significa que devem descrever alta resistência a impactos, particularmente a baixa temperatura.

[009] Entretanto, como a rigidez e a resistência a impactos são propriedades conflitantes, continua difícil aumentar o módulo de tensão de um material de cano de PP, mantendo, ao mesmo tempo, a resistência a impactos em um nível aceitável.

[0010] O WO 99/24479 descreve uma composição de polipropileno nucleado contendo um composto vinílico polimerizado. A composição pode compreender uma matriz homopolimérica de propileno e um copolímero elastomérico de etileno/propileno dispersado nela. O teor de etileno da parte amorfa pode estar na faixa de 30 a 50% em peso. Além disso, a quantidade da fase de borracha dispersada pode variar em uma ampla faixa, como de 5 a 30% em peso, ou 10 a 20% em peso. De acordo com os exemplos, um módulo de tensão de pelo menos 2.000 MPa não podia ser conseguido com composições poliméricas heterofásicas.

[0011] O EP 1 026 184 A1 descreve uma composição polimérica heterofásica compreendendo uma matriz feita de um componente de PP de alto peso molecular e de baixo peso molecular e uma fase elastomérica dispersada feita de um copolímero de etileno/alfa-olefina. A composição polimérica heterofásica pode ter uma fração solúvel a frio em xileno em uma quantidade de 4 a 30% em peso. A quantidade de unidades monoméricas derivadas de etileno no copolímero elastomérico de etileno/alfa-olefina pode estar na faixa de 22 a 38% em peso. De acordo com os exemplos, todas as composições poliméricas heterofásicas têm um módulo de flexão abaixo de 2.000 MPa.

[0012] O EP 1 632 529 A1 descreve uma composição polimérica

heterofásica compreendendo um homopolímero de propileno e um copolímero elastomérico de propileno dispersado nele. A composição polimérica heterofásica tem uma quantidade total de unidades comonoméricas, por exemplo, unidades comonoméricas derivadas de etileno, de pelo menos 2% em peso.

[0013] Considerando-se as afirmações acima apresentadas, é um objetivo da presente invenção apresentar uma composição polimérica que seja utilizável para a preparação de um cano de alta rigidez, que mantenha, simultaneamente, a resistência a impactos a baixa temperatura em um nível aceitável.

[0014] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, o objetivo acima delineado é atingido pelo fornecimento de uma composição polimérica heterofásica compreendendo:

- uma matriz compreendendo um homopolímero de propileno e/ou um copolímero de propileno com uma quantidade de unidades comonoméricas inferior a 1,0% em peso,

- um polipropileno elastomérico que esteja dispersado dentro da matriz e compreenda unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou uma C4 a C12 alfa-olefina,

a composição polimérica heterofásica com uma fração amorfa AM em uma quantidade de 2,0 a 7,5% em peso, e a fração amorfa AM com uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de 20 a 45% em peso.

[0015] Como uma primeira aproximação, pode-se dizer que a quantidade da fração amorfa AM corresponde à quantidade de polímero(s) elastomérico(s) (isto é, borracha) presente(s) na composição polimérica heterofásica. A quantidade da fração amorfa é fácil de medir, conforme descrito abaixo nos exemplos sob o cabeçalho "Métodos de Medição" e é frequentemente usada como um parâmetro que indica a quantidade de componentes elastoméricos dentro das

composições heterofásicas modificadas para impacto.

[0016] Outro parâmetro frequentemente usado para determinar a quantidade de componentes elastoméricos e/ou amorfos dentro de uma composição polimérica é a fração solúvel a frio em xileno XCS (às vezes também chamada de solúveis em xileno XS). O método de medição é descrito em maiores detalhes abaixo sob o cabeçalho "Métodos de Medição". Como uma primeira aproximação, a quantidade da fração solúvel a frio em xileno XCS corresponde à quantidade de borracha e à quantidade das cadeias poliméricas da matriz com baixo peso molecular e baixa estereorregularidade. Assim, normalmente, o valor de XCS é ligeiramente superior a o valor de AM.

[0017] De preferência, de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção, a composição polimérica heterofásica tem uma fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} em uma quantidade de 3,0 a 8,5% em peso, e/ou uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de menos de 2,0% em peso.

[0018] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, o objetivo acima delineado é atingido pelo fornecimento de uma composição polimérica heterofásica compreendendo:

- uma matriz compreendendo um homopolímero de propileno e/ou um copolímero de propileno com uma quantidade de unidades comonoméricas inferior a 1,0% em peso,

- um polipropileno elastomérico que esteja dispersado dentro da matriz e compreenda unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou uma C4 a C12 alfa-olefina,

a composição polimérica heterofásica com a fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} em uma quantidade de 3,0 a 8,5% em peso, e uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de menos de 2,0% em peso.

[0019] De preferência, a composição polimérica heterofásica de

acordo com o segundo aspecto da presente invenção tem uma fração amorfa AM em uma quantidade de 2,0 a 7,5% em peso, e/ou a fração amorfa AM tem uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de 20 a 45% em peso.

[0020] Caso não seja indicado de outra forma, as seguintes declarações se aplicam ao primeiro aspecto, assim como ao segundo aspecto da presente invenção.

[0021] Na presente invenção, o termo "matriz" deve ser interpretado em seu significado comumente aceito, isto é, se refere a uma fase contínua (na presente invenção, uma fase polimérica contínua) na qual partículas isoladas ou distintas, como partículas de borracha, podem estar dispersadas.

[0022] A fase de matriz pode ser feita apenas do homo- e/ou copolímero de propileno, mas também pode compreender polímeros adicionais, em particular polímeros que possam ser misturados homogeneamente com o homo- ou copolímero de propileno e formarem juntos uma fase contínua que possa agir como uma matriz. Em uma modalidade preferida, pelo menos 80% em peso da matriz, mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 95% em peso da matriz são feitos do homo- e/ou copolímero de propileno. Ainda mais preferivelmente, a matriz consiste no homo- e/ou copolímero de propileno.

[0023] Em uma modalidade preferida, a matriz compreende apenas o homopolímero de propileno, mas não compreende o copolímero de propileno.

[0024] Caso presente na matriz, o copolímero de propileno inclui unidades comonoméricas derivadas de etileno, C4 a C12 alfa-olefinas, ou qualquer mistura destas. Conforme acima indicado, o copolímero de propileno tem uma quantidade de unidades comonoméricas de menos de 1,0% em peso, de preferência menos de 0,75% em peso, mais

preferivelmente menos de 0,5% em peso. De preferência, o homopolímero de propileno e/ou o copolímero de propileno da matriz tem/têm uma MFR(230°C, 2,16 kg) dentro da faixa de 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min, mais preferivelmente de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, ainda mais preferivelmente de 0,2 g/10 min a 0,5 g/10 min.

[0025] Conforme acima indicado, além do homo- e/ou copolímero de propileno, a matriz pode opcionalmente compreender polímeros adicionais que possam ser misturados homogeneamente com o homo e/ou copolímero de propileno. De preferência, a matriz, consistindo no homo- e/ou copolímero de propileno ou opcionalmente compreendendo um ou mais polímeros adicionais, tem uma MFR(2,16 kg, 230°C) dentro da faixa de 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min, mais preferivelmente de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, ainda mais preferivelmente de 0,2 g/10 min a 0,5 g/10 min.

[0026] Evidentemente, se a matriz consistir no homo- ou copolímero de propileno, de preferência no homopolímero de propileno, o valor de MFR da matriz corresponde ao valor de MFR do polímero.

[0027] O homo- ou copolímero de propileno que constitui a matriz pode ser unimodal ou multimodal, como bimodal. Conforme aqui usado, o termo "multimodal" pretende cobrir polímeros com pelo menos dois máximos diferentemente centrados ao longo do eixo x de sua curva de distribuição de pesos moleculares, conforme determinado por cromatografia de permeação em gel. Nessa curva, $d(\log(PM))$ é traçado como a ordenada contra $\log(PM)$, em que PM é peso molecular.

[0028] De preferência, a fração de alto peso molecular do homo- ou copolímero de propileno multimodal, de preferência bimodal, da matriz tem uma MFR(230°C, 10,0 kg) dentro da faixa de 0,1 g/10 min a 2,5 g/10 min, mais preferivelmente de 0,5 g/10 min a 1,5 g/10 min, ainda mais preferivelmente de 0,7 g/10 min a 1,5 g/10 min.

[0029] De preferência, o homo- e/ou copolímero de propileno da

matriz tem uma fração solúvel a frio em xileno $XCS_{PPmatriz}$ em uma quantidade de menos de 3,0% em peso, mais preferivelmente menos de 2,0% em peso, ainda mais preferivelmente menos de 1,5% em peso.

[0030] Conforme acima indicado, além do homo- e/ou copolímero de propileno, a matriz pode opcionalmente compreender polímeros adicionais que possam ser misturados homogeneamente com o homo- e/ou copolímero de propileno. De preferência, a matriz, consistindo no homo- e/ou copolímero de propileno ou opcionalmente compreendendo um ou mais polímeros adicionais, tem uma fração solúvel a frio em xileno XCS_{matriz} em uma quantidade de menos de 3,0% em peso, mais preferivelmente menos de 2,0% em peso, ainda mais preferivelmente menos de 1,5% em peso.

[0031] Evidentemente, se a matriz consistir no homo- ou copolímero de propileno, de preferência no homopolímero de propileno, conforme acima definido, $XCS_{PPmatriz}$ e XCS_{matriz} são idênticos. No caso de a matriz incluir um ou mais polímeros adicionais, que sejam homogeneamente misturados com o homo- ou copolímero de propileno conforme acima definido, $XCS_{PPmatriz}$ e XCS_{matriz} podem diferir ligeiramente.

[0032] Conforme acima indicado, a composição polimérica heterofásica também compreende um copolímero de polipropileno elastomérico que está dispersado na matriz e compreende unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou uma C4 a C12 alfa-olefina.

[0033] Na presente invenção, é possível que, além do polipropileno elastomérico conforme acima definido e em maiores detalhes abaixo, a composição polimérica heterofásica possa compreender componentes poliméricos elastoméricos adicionais. Entretanto, é preferível que o polipropileno elastomérico represente pelo menos 80% em peso, mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 95% em peso do teor de borracha total na composição polimérica heterofásica. Em uma modalidade preferida, o polipropileno

elastomérico é o único polímero elastomérico que está presente na composição polimérica heterofásica.

[0034] De preferência, o copolímero de polipropileno elastomérico compreende unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou derivadas de C4 a C12 alfa-olefina, mais preferivelmente apenas unidades comonoméricas derivadas de etileno. De preferência, essas unidades comonoméricas estão presentes em uma quantidade de 20% em peso a 45% em peso, mais preferivelmente 22% em peso a 35% em peso, com base no peso do polipropileno elastomérico.

[0035] No caso de o polipropileno elastomérico compreender unidades comonoméricas derivadas de uma C4 a C12 alfa-olefina, essas são, de preferência, selecionadas de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, ou qualquer mistura destas.

[0036] Conforme acima indicado, a composição polimérica heterofásica de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção tem uma fração amorfa AM em uma quantidade de 2,0 a 7,5% em peso, e a fração amorfa AM tem uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de 20 a 45% em peso.

[0037] De preferência, a composição polimérica heterofásica tem uma fração amorfa AM em uma quantidade de 3,0% em peso a 7,5% em peso, mais preferivelmente de 3,0% em peso a 6,0% em peso. Esses valores preferidos se aplicam à composição polimérica heterofásica de acordo com os primeiro e segundo aspectos da presente invenção.

[0038] De preferência, a quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina, mais preferivelmente a quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno na fração amorfa AM da composição polimérica heterofásica é de 22% em peso a 35% em peso, mais preferivelmente de 23% em peso a 32% em peso. Esses valores preferidos se aplicam à composição polimérica

heterofásica de acordo com os primeiro e segundo aspectos da presente invenção.

[0039] De preferência, o polipropileno elastomérico representa pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente pelo menos 65% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 70% em peso da fração amorfa AM da composição polimérica heterofásica.

[0040] Conforme acima indicado com relação ao segundo aspecto da presente invenção, a composição polimérica heterofásica tem uma fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} em uma quantidade de 3,0 a 8,5% em peso, e uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de menos de 2,0% em peso.

[0041] De preferência, a composição polimérica heterofásica tem uma fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} em uma quantidade de 3,0 a 7,0% em peso, mais preferivelmente de 4,0 a 7,0% em peso. Esses valores preferidos se aplicam à composição polimérica heterofásica de acordo com os primeiro e segundo aspectos da presente invenção.

[0042] De preferência, a composição polimérica heterofásica tem uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de menos de 1,8% em peso. Com relação ao limite inferior, é preferível que a composição polimérica heterofásica tenha uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno e/ou C4 a C12 alfa-olefina de pelo menos 0,8% em peso, mais preferivelmente pelo menos 1,0% em peso. Esses valores preferidos se aplicam à composição polimérica heterofásica de acordo com os primeiro e segundo aspectos da presente invenção.

[0043] De preferência, o polipropileno elastomérico representa pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente pelo menos 65% em peso da fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} da composição polimérica heterofásica.

[0044] De preferência, a fração amorfa AM da composição

polimérica heterofásica tem uma viscosidade intrínseca dentro da faixa de 2,0 dL/g a 5,0 dL/g, mais preferivelmente de 2,5 dL/g a 5,0 dL/g, ainda mais preferivelmente de 3,0 dL/g a 4,5 dL/g.

[0045] A composição polimérica pode incluir 0,05-3% em peso de um ou mais agentes de nucleação, como talco, compostos vinílicos polimerizados como polivinil ciclo-hexano (poli-VCH), dibenzilideno sorbitol (DBS), benzoato de sódio e di(alquilbenzilideno)sorbitol. Exceto pelo talco, os agentes de nucleação normalmente são adicionados em pequenas quantidades de 0,0001-1% em peso, de preferência 0,001-0,7% em peso. O talco é um caso específico, pois pode ser adicionado tanto como um agente de nucleação, quanto como uma carga. Quando adicionado como um agente de nucleação, o talco é adicionado em uma quantidade de 0,05-3% em peso, de preferência 0,1-2% em peso.

[0046] De preferência, a composição polimérica heterofásica tem um módulo de tensão, medido de acordo com ISO 527-2/1B a 1 mm/min e 23°C, de mais de 1.800 MPa.

[0047] De acordo com outro aspecto, a presente invenção descreve um cano compreendendo a composição polimérica heterofásica conforme acima definida.

[0048] De preferência, o cano é um cano não pressurizado, como um cano de esgoto não pressurizado. Em outras palavras, o cano da presente invenção é usado, de preferência, para o transporte de fluidos não pressurizados, como esgoto.

[0049] De preferência, o cano tem um módulo de tensão de mais de 1.900 MPa, mais preferivelmente mais de 2.000, ainda mais preferivelmente mais de 2.100 MPa, em que o módulo de tensão é determinado pela seguinte fórmula:

$$\text{módulo de tensão} = RS \times 12 \times [(D - t)/t]^3$$

na qual

RS é a rigidez de anel, determinada de acordo com EN ISO

9969,

D é o diâmetro externo do cano em mm, e
t é a espessura da parede do cano em mm.

[0050] A resistência a impactos de um cano pode ser determinada pela chamada resistência a golpes externos, que é medida de acordo com EN 1411. A medição fornece um valor de H50 para o cano, que é a altura em que 50% das amostras falham.

[0051] De preferência, o cano da presente invenção tem um valor de H50 de pelo menos 1.100 mm, mais preferivelmente pelo menos 1.500 mm, ainda mais preferivelmente pelo menos 2000 mm.

[0052] Em geral, o cano pode ser fabricado por extrusão ou moldagem por injeção. De preferência, é preparado por extrusão. Uma instalação convencional para extrusão por parafuso de canos poliméricos compreende um extrusor de parafuso simples ou duplo, um bocal, um dispositivo de calibração, equipamento de resfriamento, um dispositivo de tração e um dispositivo para corte ou enrolamento do cano. O polímero é extrudado em um cano pelo extrusor.

[0053] De acordo com um aspecto adicional, a presente invenção descreve um processo para a preparação da composição polimérica heterofásica conforme acima definida compreendendo as seguintes etapas:

(i) preparação do homo- ou copolímero de propileno conforme acima definido em pelo menos um reator circulatório e opcionalmente em peso menos um reator de fase gasosa, e

(ii) transferência do homo- ou copolímero de propileno para pelo menos um reator de fase gasosa e preparação do polipropileno elastomérico conforme acima definido na presença do homo- ou copolímero de propileno.

[0054] De preferência, a temperatura do reator circulatório é de pelo menos 80°C, e a pressão é de pelo menos 4.600-10.000 kPa.

[0055] Em uma modalidade preferida, a etapa (i) compreende um reator circulatório e um de fase gasosa em cascata. De preferência, o reator circulatório opera em propileno líquido e a uma alta temperatura de polimerização de pelo menos 80°C, mais preferivelmente em condições de temperatura e pressão supercríticas.

[0056] O termo condições "supercrítico" significa que tanto a temperatura, quanto a pressão no reator estão acima das temperatura e pressão supercríticas correspondentes do meio de reação. Para um meio de reação de propileno, isso significa uma temperatura de pelo menos 92°C e uma pressão de pelo menos 4.600 kPa. Temperaturas preferidas estão na faixa de 92-110°C. Pressões preferidas estão na faixa de 4.600-10.000 kPa, mais preferivelmente 5.000-7.000 kPa.

[0057] Se a etapa (i) compreender um reator de fase gasosa, é, de preferência, operado a uma temperatura de 50-115°C, mais preferivelmente 60-110°C, ainda mais preferivelmente 80-105°C e uma pressão de 500-5.000 kPa, mais preferivelmente 1.500-3.500 kPa. De preferência, quando a etapa de polimerização circulatória da etapa (i) é realizada em condições supercríticas, a temperatura do reator de fase gasosa é de 85-95°C, e a pressão é de 2.000-3.000 kPa.

[0058] A razão de produção em peso (a chamada "divisão") entre o reator circulatório e o reator de fase gasosa da etapa (i) pode ser de 20:80 a 80:20, mais preferivelmente de 30:70 a 70:30, ainda mais preferivelmente de 40:60 a 60:40.

[0059] O(s) reator(es) de fase gasosa da etapa (i), caso usado(s), pode(m) ser qualquer reator de leito fluidizado comum, embora outros tipos de reatores de fase gasosa possam ser usados.

[0060] Depois de se ter preparado na etapa (i) o homo- ou copolímero de propileno que constitui a matriz, o produto da etapa (i) é transferido para um reator de fase gasosa onde o polipropileno elastomérico é preparado na presença do homo- ou copolímero de

propileno e dispersado *in situ* nele (a chamada "misturação em reator"). Opcionalmente, a etapa (ii) pode compreender um ou mais reatores de fase gasosa adicionais instalados em uma configuração em série.

[0061] Como um catalisador para a polimerização na etapa (i) e/ou etapa (ii), pode-se usar qualquer catalisador estereoespecífico para polimerização de propileno, que seja capaz de catalisar a polimerização e copolimerização de propileno e comonômeros, de preferência a uma pressão de 500-10.000 kPa, em particular 2.500-8.000 kPa, e a uma temperatura de 40-110°C, em particular 60-110°C. De preferência, o catalisador compreender um catalisador do tipo Ziegler-Natta, que pode ser usado a altas temperaturas de polimerização de 80°C ou mais.

[0062] Genericamente, o catalisador de Ziegler-Natta usado na presente invenção compreende um componente catalisador, um componente cocatalisador, um doador externo, o componente catalisador do sistema catalisador contendo principalmente magnésio, titânio, halogênio e um doador interno. Doadores de elétrons controlam as propriedades estereoespecíficas e/ou melhoram a atividade do sistema catalisador. Inúmeros doadores de elétrons, incluindo éteres, ésteres, polissilanos, polissiloxanos e alcoxissilanos são conhecidos na técnica.

[0063] O catalisador contém, de preferência, um composto de metal de transição como um componente pró-catalisador. O composto de metal de transição é selecionado do grupo que consiste em compostos de titânio com um grau de oxidação de 3 ou 4, compostos de vanádio, compostos de zircônio, compostos de cobalto, compostos de níquel, compostos de tungstênio e compostos de metais de terras raras, tricloreto de titânio e tetracloreto de titânio sendo particularmente preferidos.

[0064] É preferível usar catalisadores que possam suportar as altas temperaturas prevalecentes no reator circulatório. Os catalisadores de

Ziegler-Natta convencionais para polimerização isotática de propileno em geral têm um limite de temperatura operacional de cerca de 80°C, acima do qual se tornam desativados ou perdem sua estereosseletividade. Essa baixa temperatura de polimerização pode impor um limite prático à eficiência de remoção de calor do reator circulatório.

[0065] Um catalisador preferido para uso de acordo com a invenção é descrito na EP 0 591 224, que descreve um método para a preparação de uma composição pró-catalisadora a partir de dicloreto de magnésio, um composto de titânio, um álcool inferior e um éster de ácido ftálico contendo pelo menos cinco átomos de carbono. De acordo com a EP 0 591 224, realiza-se uma reação de transesterificação a uma temperatura elevada entre o álcool inferior e o éster de ácido ftálico, com o que os grupos éster do álcool inferior e do éster ftálico trocam de lugar.

[0066] O dicloreto de magnésio pode ser usado como está ou pode ser combinado com sílica, por exemplo, por absorção da sílica com uma solução ou suspensão contendo dicloreto de magnésio. O álcool inferior usado pode ser, de preferência, metanol ou etanol, particularmente etanol.

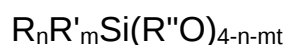
[0067] O composto de titânio usado na preparação do pró-catalisador é, de preferência, um composto de titânio orgânico ou inorgânico, que esteja no estado de oxidação de 3 ou 4. Outros compostos de metais de transição, como compostos de vanádio, zircônio, cromo, molibdênio e tungstênio, também podem ser misturados com o composto de titânio. O composto de titânio normalmente é um haleto ou oxialeto, um haleto metálico orgânico ou um composto orgânico puramente metálico, em que apenas ligantes orgânicos tenham sido ligados ao metal de transição. São particularmente preferidos os haletos de titânio, particularmente tetracloreto de titânio.

[0068] O grupo alcóxi do éster de ácido ftálico usado compreende pelo menos cinco átomos de carbono, de preferência pelo menos oito átomos de carbono. Podem-se usar ftalato de propilexila, ftalato de dioctila, ftalato de di-isodecila e ftalato de ditridecila. A razão molar de éster de ácido ftálico e haleto de magnésio é, de preferência, de cerca de 0,2:1.

[0069] A transesterificação pode ser realizada, por exemplo, por seleção de um par éster de ácido ftálico – álcool inferior que, espontaneamente ou com o auxílio de um catalisador que não danifique a composição pró-catalisador, transesterifique o catalisador a uma temperatura elevada. É preferível realizar a transesterificação a uma temperatura que seja de 110 a 150°C, de preferência de 120-140°C.

[0070] O catalisador também pode ser modificado conforme descrito na EP 1 028 985.

[0071] O catalisador preparado pelo método acima é usado juntamente com um cocatalisador organometálico e com um doador externo. Genericamente, o doador externo apresentando a fórmula:



na qual

R e R' podem ser iguais ou diferentes e representam um grupo alifático linear, ramificado ou cíclico ou aromático; R'' é metila ou etila;

n é um inteiro de 0 a 3;

M é um inteiro de 0 a 3; e

n+m é de 1 a 3.

[0072] Em particular, o doador externo é selecionado do grupo que consiste em ciclo-hexil metilmetoxissilano (CHMMS), díciclopentil dimetoxissilano (DCPDMS), di-isopropil dimetoxissilano, di-isobutil dimetoxissilano e di-t-butil dimetoxissilano.

[0073] Usa-se um composto de organoalumínio como um

cocatalisador. O composto de organoalumínio é selecionado, de preferência, do grupo que consiste em triálquil alumínio, cloreto de dialquil alumínio e sesquicloreto de alquil alumínio.

[0074] Em uma modalidade preferida, a etapa (ii) é realizada na presença de um composto selecionado de um éster de glicerol, uma amina etoxilada, uma amida etoxilada, monóxido de carbono ou qualquer combinação destes.

[0075] Como esses compostos podem diminuir a atividade do catalisador, eles podem ser usados para reduzir a quantidade de borracha produzida na etapa (ii).

[0076] Como um exemplo, pode-se fazer referência a Grindsted PS 432 da Danisco, que é um composto de éster de glicerol.

[0077] A presente invenção será agora descrita em maiores detalhes fazendo-se referência aos exemplos descrevidos abaixo.

Exemplos

I. Métodos de medição

1. Taxa de fluidez em fusão MFR

[0078] A taxa de fluidez em fusão foi medida de acordo com ISO 1133, a 230°C e 2,16 kg (MFR2,16kg/230°C) ou a 230°C e 10 kg (MFR10kg/230°C).

2. Viscosidade intrínseca IV

[0079] A viscosidade intrínseca da fração amorfa foi medida de acordo com ISO 1628 em deca-hidronaftaleno (decalina) a 135°C.

3. Módulo de tensão

3.1 Módulo de tensão medido em amostras moldadas por injeção

[0080] O módulo de tensão foi determinado de acordo com ISO 527-2/1 B a 1 mm/min e 23°C. Para determinar o limite de tensão e o limite de deformação, usou-se uma velocidade de 50 mm/min. O módulo de tensão foi determinado em espécimes de teste de 4 mm de espessura

de acordo com ISO 527-2/1B. Os espécimes de teste moldados por injeção são preparados em um molde positivo de acordo com ISO 1873-2, espécime de múltiplas finalidades.

3.2 Módulo de tensão medido em um cano extrudado

[0081] O módulo de tensão foi determinado usando-se a seguinte fórmula:

$$\text{módulo de tensão} = RS \times 12 \times [(D - t)/t]^3$$

na qual

RS é a rigidez de anel, determinada de acordo com EN ISO 9969,

D é o diâmetro externo do cano em mm, e
t é a espessura de parede do cano em mm.

4. Rigidez de anel

[0082] A rigidez de anel é determinada de acordo com EN 9969 em canos com um diâmetro de 110 mm e uma espessura de parede de cerca de 4 mm (valores exatos na tabela) a 23°C.

5. Resistência a golpes externos pelo método da escada, valor de H50

[0083] A chamada resistência a golpes externos foi determinada de acordo com EN 1411. O valor de H50 para um cano é a altura em que 50% das amostras falham. O diâmetro externo dos canos era de 110 mm e a espessura da parede de 4 mm. O golpeador tinha 8 kg, tipo D 90, e os testes foram realizados a -10°C.

6. Resistência a impactos com entalhe Charpy

[0084] A resistência a impactos Charpy foi determinada de acordo com ISO 179/1eA com espécimes de teste moldados por injeção preparados de acordo com ISO 1873. As dimensões do espécime de teste eram de 80x10x4 mm.

7. Fração solúvel a frio em xileno XCS, fração amorfa AM

[0085] XCS e AM foram determinadas da seguinte maneira:

[0086] 2,0 g de polímero foram dissolvidos em 250 mL de p-xileno a 135°C sob agitação. Após 30±2 minutos, deixou-se a solução resfriar durante 15 minutos à temperatura ambiente e, então, deixou-se sedimentar durante 30 minutos a 25±0,5°C. A solução foi filtrada com papel de filtro em dois balões de 100 mL.

[0087] A solução do primeiro recipiente de 100 mL foi evaporada em fluxo de nitrogênio, e o resíduo foi secado a vácuo a 90°C até se atingir um peso constante.

$XS\% = (100 \times m1 \times v0) / (m0 \times v1)$, em que:

m0= quantidade inicial de polímero (g)

m1= peso do resíduo (g)

v0= volume inicial (mL)

v1= volume da amostra analisada (mL)

[0088] O teor de amorfos (AM) é medido por separação da fração solúvel a frio em xileno acima e precipitação da parte amorfa com acetona. O precipitado foi filtrado e secado em um forno a vácuo a 90°C.

$AM\% = (100 \times m1 \times v0) / (m0 \times v1)$, em que:

m0= quantidade inicial de polímero (g)

m1= peso do precipitado (g)

v0= volume inicial (mL)

v1= volume da amostra analisada (mL)

8. Teor de comonômero

[0089] A medição do teor de comonômero (% em peso) se baseou em uma determinação por espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (FTIR) calibrada com ¹³C-NMR.

II. Exemplos E1-E2 e CE1-CE2

[0090] E1 e E2 são exemplos da invenção, ao passo que CE1 e CE2 são exemplos comparativos.

[0091] Em todos os exemplos, os polímeros de propileno foram preparados na presença de um catalisador de Ziegler-Natta que havia

sido preparado de acordo com o exemplo 2 do WO 00/68315.

[0092] Nos exemplos E1-E2 e CE1-CE2, a matriz é feita de um homopolímero de propileno que foi preparado em um reator circulatório e um reator de fase gasosa (GPR1). Informações adicionais sobre o homopolímero de propileno que constitui a matriz são mostradas na tabela 1.

[0093] Subsequentemente, o homopolímero de propileno foi transferido para um segundo reator de fase gasosa (GPR2), onde o polipropileno elastomérico foi preparado. Em E1 e E2, Grindsted PS 432 (um composto de éster de glicerol) foi adicionado ao segundo reator de fase gasosa a uma taxa de alimentação de 3,3 g/h.

[0094] Informações adicionais sobre os parâmetros do processo são mostradas na tabela 1.

[0095] Em todos os exemplos, a composição polimérica final também incluía antioxidantes fenólicos, estabilizadores de processo e talco.

[0096] Informações adicionais sobre as propriedades da composição polimérica heterofásica final são mostradas na tabela 2.

[0097] Os polímeros foram extrudados em canos de esgoto não pressurizados de parede sólida da seguinte maneira:

Diâmetro externo: 110 mm

Espessura da parede: 3,9 mm (exemplos E1 e E2), 4,4 mm (exemplos comparativos CE1 e CE2)

Extrusor: Extrusor de parafuso convencional, diâmetro de 60 mm, comprimento de 36D

Perfil de temperatura: 200°C / 210°C / 210°C / 210°C / 210°C

Velocidade linear: 1 m/min

Calibração e resfriamento: métodos convencionais

[0098] A tabela 2 também mostra os valores de módulo de tensão e H50 conforme medidos no cano extrudado.

Tabela 1: Parâmetros do processo

	E1	E2	CE1	CE2
Alimentação de catalisador (g/h)	5,0	5,2		
Teor de Ti %	1,9	1,9		
Alimentação de doador (g/t de propileno)	80	80		
Razão de Al/Ti (mol/mol)	127	122		
Razão de Al/doador (mol/mol)	5,0	5,0		
Pré-polimerização				
Temperatura (°C)	40	40	30	30
Alimentação de hidrogênio (g/h)	0,5	0,5		
Reator circulatório				
Temperatura (°C)	85	85	85	85
Pressão (kPa)	5462	5471	5500	5500
Razão de H ₂ /C ₃ (mols/kmol)	0,07	0,08		
MFR10 (g/10 min)	1,1	1,3	0,8	0,8
Reator de fase gasosa 1				
Temperatura (°C)	95	95	90	90
Pressão (kPa)	2301	2300	2500	2500
Razão de H ₂ /C ₃ (mols/kmol)	214	214		
MFR2 (g/10 min)	0,33	0,29	0,3	0,3
Reator de fase gasosa 2				
Temperatura (°C)	60	60	70	80
Pressão (kPa)	2000	2000	2000	2000
Razão de C ₂ /C ₃ (moles/kmol)	700	700	550	550
Razão de H ₂ /C ₂ (moles/kmol)	14	22		
Alimentação de aditivo (g/h) veneno de catalisador	3,3	3,3		

Tabela 2: Propriedades dos materiais de acordo com E1-E2 e CE1-CE2

	E1	E2	CE1	CE2
MFR2 (g/10 min)	0,31	0,3	0,25	0,25
Viscosidade intrínseca (dL/g))	4,12	4,06	3,5	3,5
XS (% em peso)	5,2	5,6	9	11
Teor de eteno (%)	1,6	1,7	3,7	5,1
AM (% em peso)	4,2	4,5	8	12
Eteno de AM (%)	29	26	34	33
Viscosidade intrínseca de AM (dL/g)	4,3	3,9	3,6	3,5
Limite de tensão (MPa)	38,3	37,4	33,1	31,9
Limite de deformação (%)	6,5	6,6	7,7	8,5
Deformação à ruptura (%)	130	150	58	58
Módulo de tensão (MPa)	2040	2010	1778	1685
Charpy com entalhe, 0°C (kJ/m2)	4,1	5,3	6,7	14
Propriedades do cano				
Rigidez de anel (N/m2)	9169	9197	11260	10590
Módulo de tensão (MPa)	2228	2156	1812	1707
Espessura de parede média, mm	3,9	3,95	4,4	4,4
Resistência a golpes externos, H50 (mm), -10°C	1625	2393	>4000	>4000

[0099] Como se pode observar na tabela, as amostras E1 e E2 têm uma fração amorfa AM e um teor de etileno dentro da fração amorfa AM em quantidades que estão dentro das faixas conforme definidas acima e nas reivindicações. Além disso, E1 e E2 têm uma fração XCS e um teor total de etileno dentro das faixas conforme definidas acima e nas reivindicações. Como consequência, pode-se conseguir um módulo de tensão que excede claramente 2.000 MPa. Além disso, a resistência a impactos do cano extrudado, expressa como o valor de H50, ainda

podia ser mantida em um nível aceitável.

[00100] As amostras de acordo com os exemplos comparativos CE1 e CE2 não ficaram nessas faixas e tinham valores de módulo de tensão claramente abaixo de 2.000 MPa.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica heterofásica, caracterizada pelo fato de que compreende:

- uma matriz compreendendo um homopolímero de propileno,
- um polipropileno elastomérico, que é disperso dentro da matriz e que compreende unidades comonoméricas derivadas de etileno,

a composição polimérica heterofásica apresentando uma fração amorfa AM em uma quantidade de 2,0 a 7,5% em peso, e uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno de 0,8% em peso a menos do que 1,8% em peso, e a fração amorfa AM apresentando uma quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno de 20 a 45% em peso.

2. Composição polimérica heterofásica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que apresenta uma fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} em uma quantidade de 3,0 a 8,5% em peso.

3. Composição polimérica heterofásica, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que pelo menos 80% em peso, mais preferivelmente, pelo menos 90% em peso da matriz são feitas do homopolímero de propileno.

4. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a matriz apresenta uma MFR(230°C, 2,16 kg) dentro da faixa de 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min.

5. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a matriz apresenta uma fração solúvel a frio em xileno XCS_{matriz} em uma quantidade inferior a 3,0% em peso, mais preferivelmente, inferior a

2,0% em peso, ainda mais preferivelmente, inferior a 1,5% em peso.

6. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a quantidade da fração amorfa AM na composição polimérica heterofásica é de 3,0% em peso a 7,5% em peso, mais preferivelmente, de 3,0% em peso a 6,0% em peso.

7. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a quantidade de unidades comonoméricas derivadas de etileno na fração amorfa AM da composição polimérica heterofásica é de 22% em peso a 35% em peso, mais preferivelmente, de 23% em peso a 32% em peso.

8. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o polipropileno elastomérico representa pelo menos de 60% em peso, mais preferivelmente, pelo menos 65% em peso da fração amorfa AM da composição polimérica heterofásica.

9. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a quantidade da fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} , na composição polimérica heterofásica, é de 3,0% em peso a 7,0% em peso, mais preferivelmente, de 4,0% em peso a 7,0% em peso.

10. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o polipropileno elastomérico representa pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente, pelo menos 65% em peso da fração solúvel a frio em xileno XCS_{total} da composição polimérica heterofásica.

11. Composição polimérica heterofásica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que a fração amorfa AM da composição polimérica heterofásica apresenta

uma viscosidade intrínseca dentro da faixa de 2,0 dL/g a 5,0 dL/g, mais preferivelmente, de 2,5 dL/g a 5,0 dL/g, ainda mais preferivelmente, de 3,0 dL/g a 4,5 dL/g.

12. Cano, caracterizado pelo fato de que compreende a composição polimérica heterofásica, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

13. Cano, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que apresenta um módulo de tensão de mais de 2.000 MPa, sendo que o módulo de tensão é determinado pela seguinte fórmula:

$$\text{módulo de tensão} = RS \times 12 \times [(D - t)/t]^3$$

na qual

RS é a rigidez de anel, determinada de acordo com EN ISO 9969,

D é o diâmetro externo do cano em mm, e

t é a espessura de parede do cano em mm.

14. Cano, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que apresenta um valor de H50, determinado de acordo com EN 1411 a -10°C, de pelo menos 1.100 mm, mais preferivelmente, de pelo menos 1.500 mm, ainda mais preferivelmente, de pelo menos 2.000 mm.