



Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
**MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS**  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

**CARTA PATENTE Nº PI 0908411-8**

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 0908411-8

**(22) Data do Depósito:** 04/02/2009

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 03/09/2009

**(51) Classificação Internacional:** B29C 45/00; C08F 297/08; C08L 23/14

**(30) Prioridade Unionista:** EP 08152134.6 de 29/02/2008

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINAS

**(73) Titular:** BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L., Empresa Italiana. Endereço: Via Pergolesi, 25 - I-20124 Milano - Itália, ITÁLIA(IT)

**(72) Inventor:** PAOLA MASSARI; MARCO CIARAFONI; GISELLA BIONDINI; PAOLO GOBERTI

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 04/02/2009, observadas as condições legais

**Expedida em:** 30/10/2018

Assinado digitalmente por:  
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÕES DE POLIOLEFINAS".

A presente invenção refere-se a composições de poliolefinas compreendendo um copolímero randômico de propileno contendo etileno

- 5 e/ou outras α-olefinas como comonômero, e um copolímero de etileno com C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefinas.

As composições da presente invenção podem ser facilmente convertidas em vários tipos de artigos acabados ou semiacabados. Em par-

- 10 ticular, elas são apropriadas para a preparação de artigos moldados por sopro de extrusão.

É amplamente conhecido na técnica que copolímeros de propi-

leno podem ser convenientemente usados em processos de extrusão, e em particular para obtenção de artigos moldados por sopro de extrusão, devido

- 15 a seu bom balanço de propriedades físico – químicas. Copolímeros de propi-
- leno comumente usados em processos de extrusão são dotados com aceitá-
- veis propriedades de rigidez e impacto e boas propriedades óticas, isto é,
- baixos valores de turvação.

É conhecido há muito tempo que a resistência a impacto do poli-

propileno pode ser aperfeiçoada através de adição de uma adequada quan-

- 20 tidade de copolímero elastomérico de propileno – etileno através de mistura

mecânica ou polimerização sequencial; usualmente, entretanto, este copolí-

mero perde sua transparência.

Composições de baixo MFR compreendendo matriz de polipropi-

leno cristalino e uma fase semelhante a borracha formada por um copolíme-

- 25 ro elastomérico de etileno com α-olefinas já são conhecidas na técnica, e

descritas em particular na patente EP 0373660. As composições descritas têm aperfeiçoadas características de resistência a impacto em baixas tempe-

raturas e boa transparência; o balanço de propriedades é satisfeito somente se o teor de comonômero (s) nos componentes cristalino e semelhante a

- 30 borracha e a viscosidade intrínseca satisfazem certos valores críticos. Entre-

tanto, ainda é sentida a necessidade de composições tendo baixa MFR pro-

vendo aperfeiçado balanço de propriedades, particularmente boas proprie-

dades de transparência e impacto em baixas temperaturas, para aplicações tais como extrusão/termoformação de folha, selo – enchimento – forma e moldagem de sopro que são conhecidas, particularmente quando composições heterofásicas são usadas, para exibir uma indesejada perda de transparência após moldagem e/ou reaquecimento/recozimento do artigo moldado.

Por isso, permanece ainda uma demanda por composições desse tipo com aperfeiçoadas propriedades balanceadas para específicas aplicações alvos.

Um novo e valioso balanço de propriedades foi agora obtido pela 10 composição de poliolefina da presente invenção, compreendendo em percentagem em peso (com referência ao peso da composição):

1) 75 a 85%, preferivelmente 77 a 83%, de um copolímero de propileno, o dito copolímero contendo até 15%, preferivelmente de 2,5 a 5%, mais preferivelmente de 2,5 a 3,5% em peso de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) e tendo uma fração solúvel em xileno em temperatura ambiente (Xsm) menor que 6%, preferivelmente de 3 a 5,5%, mais preferivelmente de 3,5 a 5,5% em peso (referido ao peso de componente 1), e

2) 15-25%, preferivelmente 17 a 23%, de um copolímero de etileno com uma ou mais α-olefina(s) C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> contendo de 10 a 25%, preferivelmente de 12 a 20% em peso (referido ao peso de componente 2), da dita C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s); a dita composição tendo

- o valor de MFR, medido a 230°C, e 2,16 kg, de menos que 2,5 g/10 minutos, preferivelmente de 1,5 a 2 g/10 minutos,
- o teor total de etileno de 14 a 22% em peso,
- o teor total de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) de menos que 4,5%, preferivelmente de 2,5 a 4%, mais preferivelmente de 3 a 4% em peso,
- a razão do teor total de etileno para o teor total de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) igual a ou maior que 4, preferivelmente maior que 5,
- o valor da viscosidade intrínseca da fração total solúvel em xileno em temperatura ambiente igual a ou menor que 1,5 dl/g, preferivelmente de 1,1 a 1,5 dl/g, e
- a razão da quantidade de componente 2) (Divisão 2) e a

quantidade de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) em componente 2) (isto é, Divisão 2/comonômero em componente 2)) igual a ou maior que 0,80, preferivelmente maior que 0,9, mais preferivelmente maior que 1.

- Outras características preferidas para a composição da presente invenção são:
- a fração total solúvel em xileno da composição em temperatura ambiente (X<sub>tot</sub>) de 18% em peso ou menor referida ao peso da composição;
  - a fração solúvel em xileno em temperatura ambiente de componente 2) é pelo menos 40% em peso ou mais, referida ao peso de componente 2);
  - a razão (X<sub>tot</sub>/X<sub>sm</sub>) da fração total solúvel em xileno da composição em temperatura ambiente sobre a fração solúvel em xileno do componente 1) de 2 a 4, preferivelmente de 2,5 a 3,5;
  - o módulo de flexão maior que 700 MPa.

A temperatura de transição de flexível/quebradiço é geralmente igual a ou menor que -20°C, o limite inferior sendo indicativamente de cerca de -60°C.

A partir das definições acima é evidente que o termo "copolímero" como usado na presente descrição inclui polímeros contendo mais de um tipo de comonômeros.

O componente copolímero 2) como definido acima, tendo uma solubilidade em xileno em temperatura ambiente preferivelmente maior que 40% em peso, inclui de materiais de baixa cristalinidade a amorfos, exibe tipicamente propriedades elásticas e assim pode ser indicado como componente "elastomérico" ou "semelhante a borracha".

As composições da presente invenção provêm uma valiosa combinação de propriedades em particular de resistência a impacto (em termos de temperatura de transição flexível/quebradiço e resistência a impacto Izod), e carga superior, impacto e transparência medidos sobre garras de acordo com o processo especificado na descrição.

As ditas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefinas, que estão ou podem estar presentes

como comonômeros nos componentes e frações das composições da presente invenção, são representadas pela fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , em que R é um radical alquila, linear ou ramificado, com 2 a 8 átomos de carbono ou um radical arila (em particular fenila).

5 Exemplos das ditas  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$   $\alpha$ -olefinas são 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. Particularmente preferido é 1-buteno.

As composições da presente invenção podem ser preparadas através de uma polimerização sequencial, compreendendo pelo menos duas 10 etapas sequenciais, em que componentes 1) e 2) são preparados em separadas etapas subsequentes, operando em cada etapa, exceto a primeira etapa, na presença do polímero formado e o catalisador usado na etapa precedente. O catalisador é adicionado somente na primeira etapa, entretanto sua atividade é tal que ele ainda está ativo para todas as etapas subsequentes.

15 Preferivelmente o componente 1) é preparado antes de componente 2).

Por isso, a presente invenção é ainda direcionada a um processo para a preparação das composições de poliolefina como reportadas acima, o dito processo compreendendo pelo menos dois estágios de polimerização sequencial com cada subsequente polimerização sendo conduzida na 20 presença do material polimérico formado na reação de polimerização imediatamente precedente, em que o estágio de polimerização do componente copolímero 1) é realizado em pelo menos um estágio, então pelo menos um estágio de copolimerização de misturas de etileno com uma ou mais  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$   $\alpha$ -olefina(s) para o componente polímero elastomérico 2) é realizado. Os estágios de polimerização podem ser realizados na presença de um catalisador Ziegler-Natta estereoespecífico.

De acordo com uma modalidade preferida, todos os estágios de polimerização são realizados na presença de um catalisador compreendendo um composto alumínio trialquila, opcionalmente um doador de elétrons, e 30 um componente catalisador sólido compreendendo um haleto ou halogênio-alcoolato de Ti e um composto doador de elétrons suportado sobre cloreto

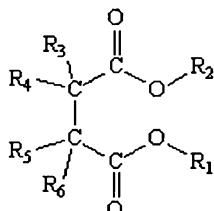
de magnésio anidro. Catalisadores tendo as características mencionadas acima são bem-conhecidos na literatura de patente; particularmente vantajosos são os catalisadores descritos em USP 4 399 054 e EP-A-45 977. Outros exemplos podem ser encontrados em USP 4 472 524.

5 Preferivelmente o catalisador de polimerização é um catalisador Ziegler-Natta compreendendo um componente catalisador sólido compreendendo:

- a) Mg, Ti e halogênio e um doador de elétrons (doador interno),
- b) um composto alumínio alquila e, opcionalmente (mas preferivelmente),
- c) um ou mais compostos doadores de elétrons (doador externo).

O doador interno é preferivelmente selecionado dos ésteres de ácidos orgânicos mono e dicarboxílicos como benzoatos, malonatos, ftalatos e certos succinatos. Eles são descritos na patente US 4522930, patente EP 15 45977 e pedidos de patente internacionais WO 00/63261 e WO 01/57099, por exemplo. Particularmente apropriados são os ésteres de ácido ftálico e ésteres de ácidos succinato. Ftalatos de alquila são preferidos, tais como ftalato de di-isobutila, dioctila e difenila e ftalato de benzil butila.

Entre succinatos, eles são preferivelmente selecionados de succinatos de fórmula (I) abaixo:

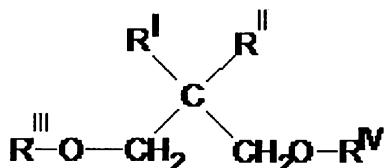


em que os radicais  $R_1$  e  $R_2$ , iguais , ou diferentes, um do outro são um grupo  $C_{1-C_{20}}$  linear ou ramificado, alquila, alquenila, cicloalquila, arila, aril alquila, ou alquil arila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais  $R_3$  a  $R_6$  iguais, ou diferentes uns dos outros, são hidrogênio ou um grupo  $C_{1-C_{20}}$  linear ou ramificado, alquila, alquenila, cicloalquila, arila, aril alquila, ou alquil arila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais  $R_3$  a  $R_6$  que estão ligados ao mesmo átomo de carbono podem estar ligados juntos para for-

mação de um ciclo; com a condição de que quando R<sub>3</sub> a R<sub>5</sub> são contemporaneamente hidrogênio, R<sub>6</sub> é um radical selecionado de grupos alquila primários ramificados, secundários ou terciários, grupos cicloalquila, arila, aril alquila ou alquil arila tendo de 3 a 20 átomos de carbono.

5 Os compostos Al-alquila usados como cocatalisadores compreendem Al-trialquilas, como Al-trietila, Al-tri-isobutila, Al-tri-n-butila, e compostos Al-alquila lineares ou cílicos contendo dois ou mais átomos de Al ligados uns aos outros por meio de átomos de O ou N, ou grupos SO<sub>4</sub> ou SO<sub>3</sub>. O composto Al – alquila é geralmente usado em uma quantidade tal  
10 que a razão de Al/Ti seja de 1 para 1000.

O doador externo (c) pode ser do mesmo tipo ou pode ser diferente dos succinatos de fórmula (I). Apropriados compostos doadores de elétrons externos incluem compostos de silício, éteres, ésteres tais como ftalatos, benzoatos, succinatos também tendo uma estrutura diferente daquelas de fórmula  
15 (I), aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas e os 1,3-diéteres da fórmula genérica (II):



em que R<sup>I</sup> e R<sup>II</sup> são idênticos ou diferentes e são radicais C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> cicloalquila ou C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> arila; R<sup>III</sup> e R<sup>IV</sup> são idênticos ou diferentes e são radicais C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila; ou os 1,3-diéteres em que o átomo de carbono em  
20 posição 2 pertence a uma estrutura cílica ou policíclica constituída por 5, 6 ou 7 átomos de carbono e contendo duas ou três insaturações.

Éteres deste tipo são descritos em pedidos de patente EP 361493 e 728769.

Compostos doadores de elétrons preferidos que podem ser usados como doadores externos incluem compostos de silício aromáticos contendo pelo menos uma ligação Si-OR, em que R é um radical hidrocarboneto. Uma classe particularmente preferida de compostos doadores externos é aquela de compostos silício de fórmula Ra<sup>7</sup>R<sub>b</sub><sup>8</sup>Si(OR<sup>9</sup>)C, em que a e b são

inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma de (a+b+c) é 4; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, e R<sup>9</sup>, são grupos hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são os compostos de silício nos quais a é 1, b é 1, c é 2, pelo menos um de R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> é selecionado de grupos alquila ramificado, alquenila, alquíleno, cicloalquila ou arila com 3 a 10 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos e R<sup>9</sup> é um grupo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, em particular metila. Exemplos de tais compostos de silício preferidos são ciclo-hexiltrimetoxissilano, t-butiltrimetoxissilano, t-hexiltrimetoxissilano, ciclohexilmetildimetoxissilano, 3,3,3-trifluoropropil-2-etylpiridildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil t-butildimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano, 2-etylpiridinil-2-t-butildimetoxissilano, (1,1,1-trifluor-2-propil) metildimetoxissilano e (1,1,1-trifluor-2-propil)-2-etylpiridinildimetoxissilano. Além disso, também são preferidos os compostos de silício em que a é 0, c é 3, R<sup>8</sup> é um grupo alquila ramificado ou cicloalquila, opcionalmente contendo heteroátomos, e R<sup>9</sup> é metila. Exemplos específicos particularmente preferidos de compostos de silício são (t-butil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ciclo-hexil) (metil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (fenil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ciclopentil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e di-isopropil dimetoxissilano.

Preferivelmente o composto (c) doador de elétrons é usado em uma quantidade tal para render uma razão molar entre o composto organo alumínio e o dito composto (c) doador de elétrons de 0,1 a 500, mais preferivelmente de 1 a 300 e em particular de 3 a 30.

Como explicado acima, o componente catalisador sólido comprehende, em adição aos doadores de elétrons acima, Ti, Mg e halogênio. Em particular, o componente catalisador comprehende um composto de titânio, tendo pelo menos uma ligação de Ti-halogênio e os compostos doadores de elétrons mencionados acima suportados sobre um haleto de Mg. O haleto de magnésio é preferivelmente MgCl<sub>2</sub> em forma ativa, que é amplamente conhecida da literatura de patente como um suporte para catalisadores Ziegler – Natta. As patentes USP 4 298 718 e 4 495 338 foram as primeiras a descreverem o uso destes compostos em catálise de Ziegler-Natta. É conhecido a partir destas patentes que os di-haletos de magnésio em forma ativa usados como suporte ou cossuporte em componentes de catalisadores para a

polimerização de olefinas são caracterizados por espectros de raios X nos quais a linha de difração mais intensa que aparece no espectro do haleto não-ativo é diminuída em intensidade e é substituída por um halo cuja intensidade máxima é deslocada na direção de ângulos inferiores em relação àquele da linha mais intensa.

Os compostos de titânio preferidos são  $TiCl_4$  e  $TiCl_3$ ; além disso, também haloalcoolatos de Ti de fórmula  $Ti(OR)_n-yXy$  pode ser usado, em que n é a valência de titânio, y é um número entre 1 e n, X é halogênio e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono.

10 A preparação do componente catalisador sólido pode ser realizada de acordo com vários processos, bem-conhecidos e descritos na técnica.

De acordo com um processo preferido, o componente catalisador sólido pode ser preparado por reação de um composto de titânio de fórmula  $Ti(OR)_n-yXy$ , em que n é a valência de titânio e y é um número entre 1 15 e n, preferivelmente  $TiCl_4$ , com um cloreto de magnésio derivando de um aduto de fórmula  $MgCl_2.pROH$ , em que p é um número entre 0,1 e 6, preferivelmente de 2 a 3,5, e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 18 átomos de carbono. O aduto pode ser apropriadamente preparado em forma esférica através de mistura de álcool e cloreto de magnésio na presença de 20 um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduto, operando sob condições de agitação na temperatura de fusão do aduto (100 a 130°C). Então, a emulsão é resfriada rapidamente, pelo que causando a solidificação do aduto em forma de partículas esféricas.

Exemplos de adutos esféricos preparados de acordo com este 25 procedimento são descritos em USP 4 399 054 e USP 4 469 648. O aduto assim obtido pode ser diretamente reagido com o composto Ti ou ele pode ser previamente submetido a desalcoolização termicamente controlada (80 a 130°C) de modo a obter um aduto no qual o número de moles de álcool seja geralmente menor que 3, preferivelmente entre 0,1 a 2,5. A reação com o 30 composto Ti pode ser realizada através de suspensão de aduto (desalcoolizado ou como tal) em  $TiCl_4$  frio (geralmente 0°C); a mistura é aquecida para 80 a 130°C e mantida nesta temperatura por 0,5 a 2 horas. O tratamento

---

com  $TiCl_4$  pode ser realizado uma ou mais vezes. O(s) composto(s) doador(ES) de elétrons pode(m) ser adicionado(s) durante o tratamento com  $TiCl_4$ .

Independente do processo de preparação usado, a quantidade final do(s) composto(s) doador(es) de elétrons é preferivelmente tal que a razão molar com relação ao  $MgCl_2$  é de 0,01 para 1, mais preferivelmente de 0,05 para 0,5.

Os ditos componentes catalisadores e catalisadores são descritos em WO 00/63261 e WO 01/57099.

Os catalisadores podem ser pré-contatados com pequenas quantidades de olefina (pré-polimerização), mantendo o catalisador em suspensão em um solvente hidrocarboneto, e polimerizando em temperaturas de ambiente a 60°C, assim produzindo uma quantidade de polímero de 0,5 a 3 vezes o peso do catalisador. A operação também pode ocorrer em monômero líquido, produzindo, neste caso, uma quantidade de polímero 1000 vezes o peso do catalisador.

Através do uso de catalisadores mencionados acima, as composições de poliolefinas são obtidas em forma de partícula esferoidal, as partículas tendo um diâmetro médio de cerca de 250 a 7000  $\mu m$ , uma escoabilidade de menos que 30 segundos e uma densidade de volume (compactada) maior que 0,4 g/mL.

Os estágios de polimerização podem ocorrer em fase líquida, em fase gasosa ou fase líquido – gás. Preferivelmente, a polimerização do componente copolímero 1) é realizada em monômero líquido (por exemplo, usando propileno líquido como diluente), enquanto os estágios de copolimerização do componente copolímero elastomérico 2)são realizados em fase gasosa. Alternativamente, todos os estágios de polimerização sequenciais podem ser realizados em fase gasosa.

A temperatura de reação no estágio de polimerização para a preparação do componente polímero 1) e na preparação do componente copolímero elastomérico 2) pode ser idêntica ou diferente, e é preferivelmente de 40 a 100°C; mais preferivelmente a temperatura de reação varia de 50

a 80°C na preparação de componente polímero 1), e de 70 a 100°C para a preparação de componente polímero 2).

A pressão do estágio de polimerização para preparar componente polímero 1), se realizado em monômero líquido, é aquela que compete

- 5 com a pressão de vapor do propileno líquido na temperatura de operação usada, e pode ser modificada pela pressão de vapor da pequena quantidade de diluente inerte usada para alimentar a mistura catalisadora, através de superpressão de monômeros opcionais e através de hidrogênio usado como regulador de peso molecular.

10 A pressão de polimerização preferivelmente varia de 3,3 a 4,3 MPa (33 a 43 bar), se feita em fase líquida, e de 0,5 a 3 MPa (5 a 30 bar) se feita em fase gasosa. Os tempos de residência em relação aos estágios dependem da desejada razão entre componentes polímeros 1) e 2), e usualmente variam de 15 minutos a 8 horas. Convencionais reguladores de peso 15 molecular conhecidos na técnica, tais como agentes de transferência de cadeia (por exemplo, hidrogênio ou ZnEt<sub>2</sub>), podem ser usados.

As composições da presente invenção também podem ser obtidas através de preparação separada de ditos componentes 1) e 2), através de operação com os mesmos catalisadores e substancialmente sob as 20 mesmas condições de polimerização como explicado previamente (exceto que um processo de polimerização inteiramente sequencial não será realizado, mas os ditos componentes serão preparados em etapas de polimerização separadas) e então combinando mecanicamente os ditos componentes no estado fundido ou amolecido. Convencionais aparelhagens de mistura, como extrusores de parafuso, em particular extrusores de parafuso duplo, 25 podem ser usados.

As composições da presente invenção também podem conter aditivos comumente empregados na técnica, tais como antioxidantes, fotoestabilizadores, termoestabilizadores, agentes nucleantes, corantes e materiais 30 de enchimento.

Em particular, a adição de agentes nucleantes produz um considerável aperfeiçoamento em importantes propriedades físico – químicos, tais

---

como módulo de flexão, temperatura de distorção térmica (HDT), resistência à tração em limite e transparência.

Exemplos típicos de agentes nucleantes são o benzoato de Na, talco e 1,3- e 2,4-dibenzilidenossorbitóis.

5 Os agentes nucleantes são preferivelmente adicionados às composições da presente invenção em quantidades variando de 0,01 a 2% em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 1% em peso com relação ao peso total.

10 A adição de materiais de enchimento inorgânicos, como talco, carbonato de cálcio, e fibras minerais, também produz um aperfeiçoamento para algumas propriedades mecânicas, como módulo de flexão e HDT.

Os particulares são dados nos exemplos que se seguem, os quais são dados para ilustração, sem limitação, da presente invenção.

15 Os dados mostrados nas tabelas foram obtidos pelo uso dos seguintes métodos de teste.

Razões molares dos gases de alimentação

Determinadas por cromatografia gasosa.

Teor de etileno e 1-buteno dos polímeros

Determinado por espectroscopia de I.R.

20 Taxa de escoamento de fusão (MFR)

Determinada de acordo com ISO 1133 a 230°C e 2,16 Kg; correspondendo a ASTM D 1238, condição L (MFR" L").

Frações solúveis e insolúveis em xileno

Determinadas como se segue:

25 2,5 g de polímero e 250 mL de xileno são introduzidos em um frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução clara assim obtida é então mantida sob refluxo e agitação por ainda 30 minutos. O frasco fechado é então mantido por 10 a 15 minutos a 100°C  
30 e em banho de água termostático a 25°C também por 30 minutos. O sólido assim formado é filtrado sobre papel de filtração rápida. 100 mL do líquido filtrado são vertidos em um recipiente de alumínio previamente pesado que é

aquecido sobre uma placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remoção de solvente por evaporação. O recipiente é então mantido em um forno a 80°C sob vácuo até ser obtido peso constante. A porcentagem em peso de polímero solúvel em xileno em temperatura ambiente é então calculada.

**5 Viscosidade intrínseca (I.V.)**

Determinada em tetra-hidro naftaleno a 135°C.

**Módulo de flexão**

Determinado de acordo com ISO 178 após condicionamento por

**10 24 horas.**

**Resistência a impacto Izod (dentada)**

Determinada de acordo com ISO180/1A após condicionamento por 24 horas, sobre amostras de barra-T preparadas de acordo com ISO 1873.

**15 Preparação dos espécimes de placa**

**Placas para medição D/B**

Placas para medição D/B, tendo dimensões de 127x127x1,5 mm foram preparadas com uma prensa de injeção Negri Bossi tipo (NB 90) com uma força de aperto de 90 toneladas. O molde é uma placa retangular (127x127x1,5 mm).

Os principais parâmetros de processo são reportados abaixo:

Contra pressão [MPa(bar)]:	2(20)
Tempo de injeção(ões):	3
Pressão máxima de injeção (MPa):	14
<b>25 Pressão de injeção hidráulica (MPa):</b>	<b>6 a 3</b>
Pressão hidráulica de primeira retenção (MPa):	4±2
Tempo de primeira retenção (s):	3
Pressão hidráulica de segunda retenção (MPa):	3±2
Tempo de segunda retenção (s):	7
<b>30 Tempo de resfriamento (s):</b>	<b>20</b>
Temperatura de molde (°C):	60

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

### **Placas para medição de turvação**

Placas para medição de turvação, 1 mm de espessura, foram preparadas por moldagem de injeção com tempo de injeção de 1 segundo, temperatura de 230°C, temperatura de molde de 40°C. A prensa de injeção 5 foi uma Battenfeld® type BA 500CD com uma força de aperto de 50 toneladas. O molde de inserção conduziu à moldagem de duas placas (55x60x1 mm cada).

### **Preparação dos espécimes garrafas**

Garrafas de 1 L cilíndricas (35 g) foram preparadas das composições dos exemplos, com uma máquina de moldagem de sopro AUTOMA SPEED 3 M – Extrusion continuous Incline Shuttle.

Os principais parâmetros de processo são reportados abaixo:

Diâmetro de parafuso	70 mm
Razão de comprimento/diâmetro (L/D)	24
15 Temperatura de fusão	180°C
Temperatura de molde	25°C

As garrafas foram testadas para impacto (a 4°C e 23°C), propriedades de carga superior e turvação de acordo com os procedimentos descritos abaixo.

### **20 Temperatura de transição flexível/quebradiço (D/B)**

Determinada de acordo com o processo especificado abaixo.

A resistência a impacto biaxial foi determinada através de impacto com um martelo de pancada computadorizada, automático.

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

A curva de força – tempo foi detectada durante impacto de um 30 martelo de pancada (5,3 kg, punção hemisférica com um diâmetro de 1,27 cm) sobre um espécime circular descansando sobre um suporte anel. A máquina usada foi um CEAST 6758/000 tipo modelo N° 2.



Temperatura de transição D/B significa a temperatura na qual 50% das amostras sobre ruptura frágil quando submetida ao dito teste de impacto.

Turvação sobre placa

5 Determinada de acordo com o processo especificado abaixo.

As placas foram condicionadas por 12 a 48 horas em 50+/-5% de umidade relativa e temperatura de 23+/-1°C.

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

A medição e princípio de computação são dados na norma ASTM-D 1003.

15 A medição de turvação foi realizada sobre cinco placas.

Temperatura de fusão e cristalização (Tm e Tc):

Determinadas por DSC de acordo com ISO 11357/3, com uma variação de temperatura de 20° por minuto.

- Carga superior sobre garrafas

20 Para o teste um dinamômetro Instron foi usado, equipado com uma balança de 0,2 g de precisão e com um micrômetro de 0,01 mm de precisão. Após pelo menos 10 horas de condicionamento a 23°+/-1°C e 50% de umidade relativa, a garrafa é colocada entre duas placas do dinamômetro e comprimida com uma velocidade de tensão da placa de 5 cm/minuto. A tensão no colapso da garrafa é anotada e o valor reportado em N. O valor de Carga Superior é o valor médio obtido a partir de medições repetidas sobre 10 garrafas.

- Impacto sobre garrafas

Impacto foi medido sobre as garrafas amostras enchidas 7/8 com água. Após condicionamento por duas horas na temperatura do teste (23°C e 4°C) as garrafas foram deixadas cair de alturas crescentes (até 280 cm. O parâmetro reportado na tabela 2 é a altura na qual 50% das garrafas se quebram.

---

- Turvação em garrafas

- O mesmo processo e instrumento descrito para medição de turvação sobre placa foi seguido. Amostras tendo espessura média de 0,5 mm foram cortadas das paredes de garrafas de modo a obter uma amostra plana
- 5 que o prendedor de espécime possa prender, de acordo com a norma ASTM-D1003 acima.

A medição de turvação foi realizada sobre cinco amostras.

Exemplos 1-5 e comparativo 1C

- Em uma instalação operando continuamente de acordo com a
- 10 técnica de polimerização de líquido –gás misturados, corridas foram realizadas sob as condições especificadas na tabela 1.

A polimerização foi realizada na presença de um sistema catalisador em uma série de dois reatores equipados com dispositivos para transferência de produto de um reator para o imediatamente seguinte.

15 Preparação do componente de catalisador sólido

O catalisador Ziegler-Natta foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48-55 da patente EP EP728769. Alumínio trietila (TEAL) foi usado como cocatalisador e diciclopentildimetoxissilano como doador externo, com as razões em peso indicadas na tabela 1.

20 Sistema catalisador e tratamento de pré-polimerização

O componente de catalisador sólido descrito acima foi contatado a 12°C por 24 minutos com alumínio trietila (TEAL) e diciclopentildimetoxissilano (DCPMS) como componente doador de elétrons externo. A razão em peso entre TEAL e o componente catalisador sólido e a razão em peso entre

25 TEAL e DCPMS são especificadas na tabela 1.

O sistema catalisador é então submetido a prepolymerização através de manutenção do mesmo em suspensão em propileno líquido a 20°C por cerca de 5 minutos antes de introdução do mesmo no primeiro reator de polimerização.

30 Polimerização

A corrida de polimerização é conduzida em contínuo em uma série de dois reatores equipados com dispositivos para transferência de pro-

duto de um reator para o imediatamente seguinte. O primeiro reator é um reator de fase líquida, e o segundo reator é um reator de fase gasosa de leito fluido. Componente polímero 1) é preparado no primeiro reator, enquanto componente polímero 2) é preparado no segundo reator.

5 A temperatura e pressão são mantidas constantes por todo o curso da reação. Hidrogênio é usado como regulador de peso molecular.

A fase gasosa (propileno, etileno e hidrogênio) é continuamente analisada via cromatografia gasosa.

No fim da corrida o pulverizado é descarregado e secado sob  
10 um fluxo de nitrogênio.

Os dados com relação a solúveis em xileno e teor de comonômero nas composições de polímero final reportados nas tabelas 1 e 2 são obtidos a partir de medições realizadas sobre os polímeros assim obtidos, estabilizados quando necessário.

15 Então as partículas de polímero são introduzidas em um extrusor, em que elas são misturadas com 1500 ppm de um aditivo comercializado por Ciba-Geigy sob a marca registrada Irganox B 215 (fabricado de uma parte de tetraquis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propanoato de pentaeritritila e duas partes de fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenila), 500 ppm de estearato de  
20 Ca, e 1800 ppm de 1,3:2,4-bis-(3,4-dimetilbenzilideno) sorbitol um agente clarificante comercializado por Milliken sob a marca registrada Millad 3988. As partículas de polímero são extrudadas sob atmosfera de nitrogênio em um extrusor de parafuso duplo, em uma velocidade de rotação de 220 rpm e uma temperatura de fusão de 200 a 250°C.

25 Os dados com relação às propriedades físico – mecânicas das composições finais de polímeros reportados na tabela 2 são obtidos de medições realizadas sobre os polímeros extrudados e sobre garrafas obtidas de acordo com o procedimento descrito.

Exemplo Referência (1R)

30 A quantidade de comonômero e propriedades de um copolímero de propileno randômico comercialmente disponível para aplicação de moldagem de sopro de injeção são reportadas como um exemplo referência.

---

**Tabela 1– Processo de Polimerização**

<b>EXEMPLO</b>		1C	1	2	3	4	5
TEAL/componente catalisador sólido	Razão em peso	14	16	16	14	17	17
TEAL/DCPMS	Razão molar	3,3	3,6	3,6	3,5	6,3	6,3
<b>1º reator de fase líquida: componente 1 – copolímero de propileno – etileno</b>							
Temperatura de polimerização	°C	70	70	70	70	70	70
Pressão	MPa	39	39	39	39	39	39
Tempo de residência	Minutos	78	76	74	88	79	
Volume de H <sub>2</sub>	ppm	3256	3720	4094	3421	3842	
MFR "L"	g/10 minutos	1,9	1,5	1,3	1,8	1,3	1,3
Etileno em componente 1)		2,7	2,8	2,6	2,7	3,1	3,3
Fração de componente 1) solúvel em xileno(Xsm)	% em peso	4,1		4,4	4,3	4,9	
Quantidade de componente 1) (Divisão 1)	% em peso	84,2	80	82	79	78	80
<b>1º reator de fase gasosa: componente 2 – copolímero de etileno – buteno-1 semelhante à borracha</b>							
Temperatura de polimerização	°C	85	85	85	85	85	85
Pressão	bar	19	19	19	19	19	19
Tempo de residência	Minutos	21	23	23	24	26	18
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Razão molar	0,23	0,24	0,24	0,22	0,25	0,25
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (C <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> )	Razão molar	0,40	0,40	0,40	0,33	0,31	0,29
Quantidade de componente 2) (Divisão 2)	% em peso	15,8	20	18	21	22	20
Comonômero de buteno-1 em componente 2)	% em peso	21	20	19	16	15	15
Fração de componente 2) solúvel em xileno	% em peso	56	57	44	45		
Razão de Divisão 2/comonômero em componente (2)		0,76	0,99	0,94	1,26	1,38	1,36

**Notas:** volume de H<sub>2</sub> = concentração de hidrogênio no monômero líquido; C<sub>2</sub><sup>-</sup> = etileno; C<sub>3</sub><sup>-</sup> = propileno; C<sub>4</sub><sup>-</sup> = buteno-1

Tabela 2

Exemplo		1R	1C	1	2	3	4	5
MFR "L"	g/10 minutos	1,9	2,2	1,8	1,6	1,8	1,7	1,7
Teor de etileno ( $C_2$ tot)	% em peso	4,4	14,8	18,3	16,8	19,1-19,8	20,7	20,7
Teor de buteno-1 ( $C_4$ tot)	% em peso	-	3,3	4,1	3,5	3,4	3,4	3,4
Razão de $C_2$ tot/ $C_4$ tot			4,5	4,5	4,8	5,7	6,1	6,1
Fração solúvel em xileno ( $X_{S\text{tot}}$ )	% em peso	12,3	14,2	13,9	12,6	13,6	13,0	13,0
I.V. de fração solúvel em xileno	dL/g	1,26	1,42	1,39	1,43	1,34	1,33	1,33
Módulo de flexão	MPa	870	895	870	900	807	813	815
Resistência a impacto Izod a 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	45,3	49,5	58,7	57,8	54,9	61	61,6
Resistência a impacto Izod a 0°C	kJ/m <sup>2</sup>	6,1	27,3	44,6	36,5	36,3	48,6	44,1
Resistência a impacto Izod a -20°C	kJ/m <sup>2</sup>	-	3,2	3,9	3,5	3,4	3,9	3,3
Temperatura de transição D/B	°C	17	-19	-22,7	-29,4	-24	-24	-28
Turvação sobre placa (1 mm)	%	13,8	14,8	14,3	14,9	14,8	13,9	12,3
DSC Tm	%	143,3	149,5	149,1	149,7	150,2	147,5	146,3
DSC Tc	%	104,9	111,8	111,7	111,4	112,3	109,8	109,1
Carga Superior	MPa	275	246	256	253	255	249	240
Impacto a 23°C	cm*	280	>280	>280	>280	>280	>280	>280
Impacto a 4°C	cm*	62	80-100	>280	>280	>280	>280	>280
Turvação em garrafas	%	19-28,7	24,4	25,3	25,2	26,3	23,7	24,4

\* altura de queda da qual 50% das garrafas com 7/8 cheios com água quebram

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliolefina, compreendendo em porcentagem em peso:
  - 1) 75 a 85% de um copolímero de propileno, o dito copolímero contendo até 15% em peso, de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) e tendo uma fração solúvel em xileno em temperatura ambiente menor que 6% em peso, e
  - 2) 15 a 25% de um copolímero de etileno com uma ou mais C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefinas contendo de 10 a 25% em peso da dita C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s); a dita composição tendo o valor de MFR, medido a 230°C, 2,16 kg, de menos que 2,5 g/10 minutos, o teor total de etileno de 14 a 22% em peso, o teor total de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) de menos 4,5% em peso, a razão do teor total de etileno para o teor total de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) igual ou maior que 4, o valor da viscosidade intrínseca da fração total solúvel em xileno em temperatura ambiente igual a ou menos que 1,5 dl/g, e a razão da quantidade de componente 2) e a quantidade de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefina(s) em componente 2) igual a ou maior que 0,80.
2. Composição de poliolefina de acordo com a reivindicação 1, em que o módulo de flexão é de mais que 700 MPa.
3. Composição de poliolefina de acordo com a reivindicação 1, tendo uma temperatura de transição flexível/quebradiça igual a ou menor que -20°C.
4. Processo para produção de composição de poliolefina como definido na reivindicação 1, através de polimerização sequencial, realizada em pelo menos dois estágios de polimerização sequenciais com cada estágio de polimerização subsequente sendo conduzido na presença do material formado no estágio de polimerização imediatamente precedente.
5. Artigos moldados por sopro de extrusão compreendendo a composição de poliolefina como definido na reivindicação 1.
6. Artigos moldados de sopro de extrusão na forma de garrafas compreendendo a composição de poliolefina como definido na reivindicação 1.