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

(11) PI 1009193-9 B1

(22) Data do Depósito: 04/03/2010

(45) Data de Concessão: 20/10/2020

(54) Título: COPOLÍMERO EM BLOCO ALEATÓRIO DE ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO SUPERTRANSPARENTE E MÉTODO DE FAZER UM COPOLÍMERO EM BLOCO ALEATÓRIO DE ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO SUPERTRANSPARENTE

(51) Int.Cl.: C08F 297/06; C08F 210/06; C08F 210/02.

(30) Prioridade Unionista: 11/03/2009 US 12/381,382.

(73) Titular(es): LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH.

(72) Inventor(es): JOSE PEZZUTTI; ALBERTO BENITO; GUILLERMO CASSANO; LEANDRO ROTH; WERNER SCHOENE; HARTMUT SIEBERT; ANITA DIMESKA; ANDREAS WINTER; VASSILIOS GALIATSATOS.

(86) Pedido PCT: PCT US2010026205 de 04/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/104739 de 16/09/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/09/2011

(57) Resumo: COPOLÍMERO EM BLOCO ALEATÓRIO DE ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO SUPERTRANSPARENTE. Um copolímero em bloco aleatório de alta resistência ao impacto incluindo (a) aproximadamente 65-97% de peso de um copolímero cristalino A de propileno/etileno contendo de aproximadamente 0,5% de peso a aproximadamente 6% de peso derivado de etileno e de aproximadamente 94% de peso a aproximadamente 99,5% de peso derivado de propileno 1 e (b) aproximadamente 3-35% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de aproximadamente 8% de peso a aproximadamente 40% de peso derivado de etileno e de aproximadamente 60% de peso a aproximadamente 92% de peso derivado de propileno. A proporção de cristalino a amorfo Lc/La do copolímero em bloco aleatório varia de aproximadamente 1,00 a aproximadamente 2,25. O copolímero em bloco aleatório é caracterizado por ambas alta dureza e baixa turvação.

COPOLÍMERO EM BLOCO ALEATÓRIO DE ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO SUPERTRANSPARENTE E MÉTODO DE FAZER UM COPOLÍMERO EM BLOCO ALEATÓRIO DE ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO SUPERTRANSPARENTE

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

1. Campo da invenção

A presente invenção se relaciona às composições de copolímero em bloco aleatório transparente de alta resistência ao impacto para uso em artigos moldados e extrudados.

2. Fundamento da técnica

Uma variedade de composições termoplásticas transparentes tem sido desenvolvida, algumas das quais foram divulgadas na literatura de patente e/ou introduzidas ao mercado. Cada uma dessas composições tem um nível particular de transparência, frequentemente caracterizada em termos de "turvação" que é determinada de acordo com procedimentos de teste reconhecidos. Os defeitos daquelas composições incluem insatisfatoriamente elevados valores de turvação (pouca transparência), processabilidade pobre e propriedades mecânicas pobres, incluindo dureza imprópria, pouca flexibilidade, etc. Por exemplo, as composições de elastômero termoplástico propostas previamente com transparência e flexibilidade, tais como compostos baseados em copolímeros de impacto de estireno-etileno-butadieno-estireno, misturas de termoplásticos vulcanizados (TPV) ou misturas de olefinas termoplásticas (TPO) mostram níveis de transparência e maciez que são ainda insatisfatórios em algumas aplicações.

EP 1.428.853 divulga uma composição de polímero de

polipropileno incluindo um copolímero aleatório de propileno-alfa-olefina, a alfa-olefina sendo etileno e uma ou mais C_4-C_{10} alfa-olefina. O polímero inclui uma fase de matriz contendo 2-12 mol% de etileno e uma fase de borracha contendo 25-65 mol% de etileno.

EP 1.354.901 divulga uma composição de polipropileno heterofásica com um MFR maior que 100g/10 min.

WO 03/106.553 divulga copolímeros de polipropileno de alto impacto com matriz e borracha presentes em fases separadas.

WO 03/046.021 divulga uma composição de polímero de polipropileno tendo um MFR de 3 a 30 g/10 min. O polímero inclui 50-90% de um ou mais copolímeros de propileno tendo uma fração insolúvel de xileno de não menos de 85% e 10-50% de um copolímero de propileno contendo 8%-40% de etileno e opcionalmente 1-10% de peso de uma C_4-C_8 alfa-olefina.

Outras composições de copolímero em bloco aleatório são divulgadas em EP 1.206.499, EP 373.660, EP 814.127, EP 860.457 e EP 1.162.213.

Outros têm tentado fazer composições transparentes, mas muitas de tais composições são problemáticas, particularmente quando tentando fazer composições moldadas que possuem uma combinação desejável de propriedades, tais como maciez, flexibilidade e resistência, enquanto também tendo boa processabilidade. Por exemplo, outros foram confrontados com deficiências na área de processabilidade, particularmente para composições moldadas ou extrudadas, onde a tendência de um material para cristalizar rapidamente tem vantagens enormes. Muitos materiais que têm boas propriedades mecânicas faltam boas propriedades de

cristalização. Quando uma composição é usada para moldagem, é desejável que ela tenha uma tendência para fluir bem e assim rapidamente e facilmente encher completamente todas as áreas do molde. Enquanto há uma tendência geral para materiais de mais alto MFR corresponderem ao bom escoamento, um MFR mais alto é também acompanhado frequentemente por uma inoportuna queda em propriedades mecânicas; assim um MFR mais alto não é necessariamente desejável por essa razão. Além disso, muitas composições experimentam um ganho em propriedades, por exemplo, onde boas propriedades mecânicas podem ser compensadas pela pouca flexibilidade, por exemplo, excessiva rigidez ou dureza. Consequentemente, há uma necessidade para um material que tenha uma combinação de propriedades desejáveis.

Tipicamente, no passado um tinha que escolher entre pouca turvação ou boas propriedades de impacto. A técnica anterior não fornece um material com ambas pouca turvação e boas propriedades do impacto ao mesmo tempo.

SUMÁRIO

Um copolímero em bloco aleatório de alta resistência ao impacto supertransparente é fornecido aqui que compreende uma combinação de:

(a) 65 – 97% de peso, preferivelmente 75 – 97% de peso de um copolímero A cristalino de propileno/etileno contendo de aproximadamente 0,5% de peso a aproximadamente 6% de peso derivado de etileno e de aproximadamente 94% de peso a aproximadamente 99,5% de peso derivado de propileno, tendo um ponto de fusão de 120 - 159°C; e

(b) 3 – 35% de peso, preferivelmente 3 – 25% de peso,

de um copolímero B de propileno/etileno contendo de aproximadamente 8% de peso a aproximadamente 40% de peso derivado de etileno e de aproximadamente 60% de peso a aproximadamente 92% de peso derivado de propileno,

onde o copolímero em bloco aleatório é produzido em um reator em cascata de pelo menos duas fases, onde o copolímero A é produzido em um primeiro reator de polimerização e o copolímero B é produzido em um segundo reator de polimerização.

O copolímero em bloco aleatório é caracterizado por uma excepcional combinação de alta resistência ao impacto e baixa turvação.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Além dos exemplos do trabalho ou onde indicado de outra maneira, todos os números expressando quantidades de materiais, condições de reação, tempos de duração, propriedades quantificadas de materiais, e assim por diante, mencionadas na especificação devem ser compreendidas como sendo modificadas em todos os casos pelo termo “aproximadamente”.

Será também compreendido que qualquer faixa numérica relatada aqui é pretendida incluir todas as subfaixas dentro dessa faixa.

Será ainda compreendido que qualquer composto, material ou substância que é expressamente ou implicitamente divulgado no relatório descritivo e/ou relatado em uma reivindicação como pertencendo a um grupo de compostos estruturalmente, composicionalmente e/ou funcionalmente relacionados, materiais ou substâncias incluem representantes individuais do grupo e todas as

combinações dos mesmos.

A presente invenção fornece copolímeros em bloco aleatório de baixa turvação (supertransparente) para aplicações, tais como moldagem por injeção, folha, filme, termoformação, moldagem por sopro e moldagem por sopro de estiramento de injeção (ISBM) com cuidadoso ajuste de parâmetros moleculares.

Tais parâmetros podem incluir:

1) a diferença de taxa de fluxo de fusão apropriada (delta MFR) entre os produtos produzidos no primeiro (copolímero A) e segundo reator de polimerização (copolímero B),

2) o teor de etileno apropriado do copolímero A, produzido no primeiro reator,

3) o teor de etileno apropriado do copolímero B, produzido no segundo reator,

4) o equilíbrio dos teores de etileno dos copolímeros A e B,

5) o equilíbrio do longo espaço dentro da estrutura cristalina do copolímero em bloco aleatório,

6) o teor de xileno solúvel (XS) do copolímero em bloco aleatório, e

7) opcionalmente adicionando um clarificador na quantidade correta ao copolímero em bloco aleatório.

Controle e equilíbrio cuidadosos de um ou mais destes parâmetros resulta no crescimento de regiões cristalinas de certo tamanho e tipo, resultando em um copolímero em bloco aleatório que tem uma turvação inesperadamente baixa, que é desejável ainda previamente imaginada ser impossível para copolímeros de impacto.

Embora não desejando ser limitado a qualquer teoria, a baixa turvação é acreditada ser o resultado de domínios cristalinos formados de tamanho e tipo menores que aqueles encontrados em copolímeros de impacto típicos. Este comportamento é acreditado ser atribuível a co-cristalização de cadeias polímeros de borracha com a matriz da cadeia do polímero. A baixa turvação pode ser também atribuída à otimização do índice de refração entre as duas fases. Menores, mais abertas esferulitas com bordas irregulares em combinação com partículas de borracha muito pequenas (tendo um diâmetro de menos que aproximadamente 0,5 mícrons) são acreditadas fornecer um mecanismo para obtenção da combinação de baixa turvação e boas propriedades de impacto no copolímero em bloco aleatório da invenção. Também, borracha de baixo peso molecular (LMW) compatível tende a migrar para o domínio da matriz desse modo engrossando a lamela amorfa (La) e afinando a lamela cristalina (Lc).

Em mais detalhes, em uma modalidade da invenção um copolímero em bloco aleatório é fornecido aqui que compreenda uma combinação de:

(a) 65 - 97% de peso de um copolímero A cristalino de propileno/etileno contendo de aproximadamente 0,5% de peso a aproximadamente 6% de peso derivado de etileno e de aproximadamente 94% de peso a aproximadamente 99,5% de peso derivado de propileno, tendo um ponto de fusão (medido por meio de DSC de acordo com o padrão ISO 3146) de 120 - 159°C; e

(b) 3 - 35% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de aproximadamente 8% de peso a

aproximadamente 40% de peso derivado de etileno e de aproximadamente 60% de peso a aproximadamente 92% de peso derivado de propileno, onde o copolímero em bloco aleatório tem as seguintes propriedades:

(i) o copolímero B de propileno/etileno é disperso no copolímero A cristalino de propileno/etileno; em uma primeira modalidade da invenção, os dois copolímeros A e B são separados em fase e em uma segunda modalidade da invenção, os copolímeros A e B formam um copolímero em bloco aleatório da fase contínua sem separação de fase,

(ii) no caso, os dois copolímeros A e B formam um copolímero em bloco aleatório mostrando a separação de fase, o tamanho de partícula do polímero dispersado B é <1,5 µm, preferivelmente <1,0µm, particularmente preferível <0,5 µm,

(iii) a turvação, medida de acordo com a norma ASTM D 1003 é para copolímeros em bloco aleatórios da presente invenção <12%, preferivelmente <10%, e particularmente preferível <7%.

(iv) a fração solúvel de Xileno (XS) em 23°C, medida de acordo com o Padrão ISO 16152 (Determinação de Plásticos de matéria solúvel de Xileno em Polipropileno) é 11% a aproximadamente 25%, preferivelmente 12% a aproximadamente 22%, particularmente 15% a aproximadamente 20%,

(v) o MFR medido de acordo com o padrão ISO 1133 em 230°C com uma carga de 2,16 kg é 0,1 a aproximadamente 150 dg/min, preferivelmente 0,5 a aproximadamente 100 dg/min, particularmente preferível 1 a aproximadamente 80 dg/min,

(vi) a concentração de pó – $MFR_{\text{copolímero em bloco aleatório}}$ para o pó - $MFR_{\text{copolímero A}}$ é de acordo com a equação

$MFR_{\text{copolímero em bloco aleatório}} = K\ (MFR_{\text{copolímero A}})$

em que K = 1,0 a aproximadamente 1,5, preferivelmente 1,0 a aproximadamente 1,3, particularmente preferível 1,0 a aproximadamente 1,25,

(vii) a concentração cristalina/amorfo Lc/La, determinada por um pequeno ângulo de dispersão de raio X(SAXS), varia de aproximadamente 1,00 a aproximadamente 2,25, preferivelmente 1,25 a aproximadamente 2,00, particularmente preferível 1,40 a aproximadamente 1,70,

(viii) o material contém opcionalmente nucleantes e/ou agentes clarificadores variando de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5,000 ppm, preferivelmente de aproximadamente 100 a aproximadamente 4,500 ppm, e mais preferivelmente de aproximadamente 120 a aproximadamente 4,000 ppm.

Preferivelmente, em outra modalidade o copolímero em bloco aleatório da presente invenção compreende uma combinação de:

(a) 75 - 95% de peso de um copolímero A cristalino de propileno/etileno contendo de aproximadamente 1,0% de peso a aproximadamente 5% de peso, preferivelmente 1,5 a aproximadamente 4,5% de peso, derivado de etileno e de aproximadamente 95% de peso a aproximadamente 99% de peso, preferivelmente 95,5 a aproximadamente 98,5% de peso derivado de propileno, tendo um ponto de fusão de 135 - 150°C, preferivelmente de 139 - 146°C; e

(b) 5 - 25% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de aproximadamente 10% de peso a aproximadamente 30% de peso, preferivelmente 12 a aproximadamente 25% de peso, derivado de etileno e de

aproximadamente 70% de peso a aproximadamente 90% de peso, preferivelmente 75 a aproximadamente 88% de peso, derivado de propileno,

onde o copolímero em bloco aleatório tem as propriedades acima mencionadas (i) - (viii).

Particularmente preferível, em ainda outra modalidade o copolímero em bloco aleatório da presente invenção compreende uma combinação de:

(a) 80 - 92% de peso de um copolímero A cristalino de propileno/etileno contendo de aproximadamente 1,5% de peso a aproximadamente 4,5% de peso, preferivelmente 2,0 a aproximadamente 4,0% de peso, derivado de etileno e de aproximadamente 95,5% de peso a aproximadamente 98,5% de peso, preferivelmente 96 a aproximadamente 98% de peso, derivado de propileno, tendo um ponto de fusão de 135 – 150°C, preferivelmente de 139 - 146°C; e

(b) 8 - 20% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de aproximadamente 10% de peso a aproximadamente 30% de peso, preferivelmente 12 a aproximadamente 25% de peso, derivado de etileno e de aproximadamente 70% de peso a aproximadamente 90% de peso, preferivelmente 75% de peso a aproximadamente 88% de peso, derivado de propileno,

onde o copolímero em bloco aleatório tem as propriedades acima mencionadas (i) - (viii).

Mais preferivelmente, em ainda outra modalidade o copolímero em bloco aleatório da presente invenção compreende uma combinação de

(a) 88 - 92% de peso de um copolímero A cristalino de propileno/etileno contendo de aproximadamente 2,0 a

aproximadamente 4,0% de peso, derivado de etileno e de aproximadamente 96 a aproximadamente 98% de peso, derivado de propileno, tendo um ponto de fusão de 139 - 146°C; e

(b) 8 – 12% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de aproximadamente 12 a aproximadamente 17% de peso, derivado de etileno e de aproximadamente 83 a aproximadamente 88% de peso, derivado de propileno,

onde o copolímero em bloco aleatório tem as propriedades acima mencionadas (i) - (viii).

Os polímeros da invenção podem ser produzidos usando qualquer catalisador de coordenação, como catalisadores de sítio único ou catalisadores de Ziegler-Natta, sendo preferido o catalisador de Ziegler-Natta.

O método da presente invenção inclui a preparação de um copolímero em bloco aleatório pela polimerização sequencial. O etileno e o propileno são copolimerizados em uma primeira zona de reação para fornecer um componente de copolímero A de propileno-etileno de impacto da invenção. O componente A é emitido então a uma segunda zona de reação onde o etileno e o propileno são copolimerizados para fornecer o componente B que é incorporado no polímero. O teor de etileno do componente A pode variar de aproximadamente 0,5% de peso a aproximadamente 6% de peso e o teor de propileno pode variar de 94% de peso a aproximadamente 99,5% de peso. O componente B do copolímero de impacto contém de aproximadamente 8% de peso a aproximadamente 40% de peso de etileno e 60% de peso a aproximadamente 92% de peso de propileno.

Os copolímeros em bloco aleatório da presente invenção

podem ser produzidos em processos de polimerização em pasta conduzida em solventes inertes de hidrocarboneto, processos de polimerização em massa conduzida em propileno liquefeito, processos de polimerização em fase gás ou em processos, onde os processos acima mencionados são combinados. Como um exemplo, em uma primeira etapa o copolímero A da pode ser produzido em um processo em massa e o copolímero B pode ser produzido em um processo em fase gás. Os processos de fase gás com um leito fluidizado ou de agitação são preferíveis, especialmente a sistema de dois reatores em que o copolímero A é feito no primeiro reator e o copolímero B no segundo reator. Tal processo fornece para mistura *in situ* dos dois copolímeros componentes A e B para formar um copolímero em bloco, que é necessário, como comparado a uma mistura física dos componentes copolímeros A e B que não produzem um copolímero de impacto da presente invenção.

Os catalisadores para uso em tais sistemas incluem catalisadores de Ziegler-Natta e catalisadores de sítio único.

Os catalisadores de Ziegler-Natta, incluindo catalisadores a base de titânio, são descritos nas Pats. US N°s. 4.376.062, 4.379.758 e 5.066.737. Os catalisadores de Ziegler-Natta são tipicamente complexos doadores de magnésio/titânio/elétron, suportados opcionalmente em um suporte apropriado como silicone, usado em conjunto com um co-catalisador de organo-alumínio e um agente de controle externo de seletividade, tal como, um éster aromático de ácido carboxílico ou um composto de alcóxi-silano.

Catalisadores de sítio único, por exemplo,

catalisadores de metaloceno, compreendem complexos organometálicos de coordenação de um ou mais ligantes em associação com um átomo de metal e são descritos, por exemplo, na Pat. US N°. 7.169.864.

De acordo com o processo, porções individuais dos componentes do catalisador são alimentadas continuamente ao reator em quantidades cataliticamente eficazes junto com os monômeros de propileno e etileno quando o produto de polímero é removido continuamente durante a continuação do processo. As tecnologias de polimerização úteis para esse propósito são descritas, por exemplo, no Manual de Polipropileno, 2ª edição, P. 361 ff. (Hanser Publishers, Munich 2005).

A polimerização é realizada geralmente em temperaturas de 20 a 150°C e em pressões de 0,1 a 10 MPa, com tempos de residência médios de 0,5 a 5 horas, preferivelmente em temperaturas de 60 a 90°C e em pressões de 1 a 5 MPa, com tempo de residência médio de 0,5 a 3 horas. A polimerização pode ser realizada em grupo ou, preferivelmente, continuamente.

Por exemplo, no primeiro reator uma mistura de propileno e etileno é introduzida junta com o hidrogênio, catalisador, co-catalisador de organo-alumínio e o agente externo de controle de seletividade. A quantidade de hidrogênio aos monômeros combinados de propileno e etileno esta em cerca de 10 a aproximadamente 200 g hidrogênio/tonelada métrica (mt) de monômeros, preferivelmente aproximadamente 20 a aproximadamente 100 g de hidrogênio/monômeros mt, mais preferivelmente aproximadamente 30 a aproximadamente 60 g de hidrogênio/

monômeros mt se um catalisador de Ziegler-Natta for usado ou cerca de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20 g de hidrogênio/monômero mt e é preferivelmente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g hidrogênio/monômero mt se um catalisador de metaloceno for usado.

Uma mistura de copolímero A com o catalisador ativo incorporado na matriz de polímero é produzida no primeiro reator. Esta mistura do primeiro reator é transferida ao segundo reator ao qual nenhum catalisador adicional precisa ser adicionado. O co-catalisador adicional e/ou agente de controle de seletividade adicional pode ser usado opcionalmente adicionado ao segundo reator. No segundo reator, o propileno e o etileno são mantidos em uma composição de fase de gás em uma faixa de razão molar de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,50 mol de etileno por mol de propileno, e preferivelmente aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,30 mol de etileno por mol de propileno. A fim regular o peso molecular do copolímero B, hidrogênio (H_2) é introduzido no segundo reator em uma quantidade de 100-500 g/mt de propileno, preferivelmente 200-400 g/mt de propileno e mais preferivelmente de 250-350 g/mt de propileno. Tal processo cria o copolímero em bloco aleatório da presente invenção contendo o copolímero A e o copolímero B.

O copolímero em bloco aleatório da invenção contém preferivelmente um agente clarificador em uma quantidade variando de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferivelmente de aproximadamente 100 a aproximadamente 4.500 ppm, e mais preferivelmente de aproximadamente 120 a aproximadamente 4.000 ppm.

De tais agentes clarificadores, agentes clarificadores tipo dibenzilideno sorbitol são preferidos, incluindo, mas não limitado a, clarificadores dibenzilideno sorbitol tendo substituintes alquil, alcóxi ou halogênio em um ou ambos anéis aromáticos, em que os substituintes alquil podem ser C_1 a C_{20}, e podem ser ramificados, lineares ou cicloalquil, e combinações de tais derivados de sorbitol. Alguns exemplos específicos dos mesmos são bis(3,5-dimetil benzilideno) sorbitol, bis(p-etil benzilideno) sorbitol, bis(p-metil benzilideno) sorbitol e combinações dos mesmos. Tais agentes clarificadores estão disponíveis no comércio como MILLAD 3940 e 3988 da Milliken Chemical Co. de Spartanburg, S.C; NC-4 da Mitsui Toatsu Chemical, Inc. de Tokyo, Japão; Uniplex CX 45-56 da Unitex Chemical Corp., Greensboro, N.C; e Geniset MD da New Japan Chemical Co., Tokyo Japão.

Outros agentes clarificadores possíveis são Millad NX 8000 (Milliken Co); Irgaclear XT 386 (Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Suiça); Ricaclear PC 1 (Rika International, Manchester, UK); ADK-STAB NA-21 NA e ADK-STAB NA- 71 (Asahi Denka, Tokyo, Japão).

As composições da invenção podem também conter aditivos, tais como estabilizadores térmicos, antioxidantes, lubrificantes, ácidos limpadores, sinergistas, agentes antiestáticos, aditivos nucleantes e aditivos que estabilizam contra radiação, tal como, estabilizadores ultravioletas (UV) e aqueles que fornecem resistência à irradiação gama.

Os antioxidantes incluem as subclasses de antioxidantes primários e secundários; exemplos de

antioxidantes primários incluem aditivos tipificados tipo fenólicos de IRGANOX 1010, IRGANOX 3114 (Ciba) ou ETHANOX 330 (Albemarle). A função principal deles é fornecer estabilidade térmica em longo prazo, tal que, seja geralmente necessário em artigos fabricados.

A classe de antioxidantes secundários inclui aditivos que contêm fósforo em configurações de fosfito orgânico ou organofosfonito. Exemplos de tais fosfitos incluem IRGAFOS 168 ou IRGAFOS 12 (Ciba), ULTRANOX 626, ULTRANOX 627A, ULTRANOX 641 (Chemtura), DOVERPHOS S-9228 (Dover Chemical Co.).

Os antioxidantes secundários de organofosfonito são tipificados de IRGAFOS P-EPQ (Ciba). Outros antioxidantes secundários são exemplificados por tipos fenólicos de baixo peso molecular, tais como BHT ou IRGANOX 1076, ou hidroxil aminas de alto peso molecular, tais como IRGASTAB FS 042 (Ciba). Os antioxidantes secundários funcionam principalmente pelo fornecimento de estabilidade no fluxo de fusão e cor durante o processamento de fusão do material plástico. Outra classe de antioxidantes secundários compreende os derivados de benzofuranona (lactona) como representado por IRGANOX HP-136 (Ciba).

Os lubrificantes ou agentes liberadores de molde são tipificados por amidas de ácido gordo, exemplos os quais incluem oleamida, erucamida ou etileno bis-(estearamida).

Os ácidos limpadores podem ser categorizados como sais de ácidos gordos, por exemplo, sal de ácido esteárico ou ácido lático e derivados relativos, compostos tipo hidrotalcita, e determinados óxidos de metal. Os exemplos do cada tipo em ordem incluem estearato de cálcio,

estearato de zinco, lactato de cálcio, DHT-4A (Kyowa Chemical Co. Tokyo, Japão), e óxidos de zinco ou magnésio. Os sinergistas aumentam o desempenho dos antioxidantes primários. Os exemplos incluem tioésteres de ácidos gordos tipificados pelo Di-estearil-tio-dipropionato (DSTDP), Di-lauril-tio-dipropionato (DLTDP) e Di-miristil-tio-dipropionato (DMTDP).

Os agentes antiestáticos aumentam o declínio da carga estática nas partes moldadas. Os exemplos chaves incluem gliceril monoestearato e gliceril diestearato, assim como, misturas dos mesmos.

Os aditivos nucleantes são tipicamente sais de ácido benzóico, tais como sódio, lítio ou benzoato de alumínio, minerais, tais como talco micronizado, e sais organofosforados, tais como ADK-STAB NA-11 ou ADK-STAB NA-25 (Asahi Denka).

A estabilização ultravioleta é fornecida pelos absorventes de luz, tais como TINUVIN 327 (Ciba) ou por estabilizadores tipo amina impedida, tais como CYASORB 3346 (Cytec Industries Inc.), TINUVIN 622, TINUVIN 770 DF ou CHIMASSORB 944 (Ciba).

A resistência contra irradiação gama é fornecida pelas combinações de aditivos, tais como antioxidantes secundários contendo fósforo e aminas impedidas. Adicionalmente, aditivo Milliken's RS 200 é de benefício, assim como outros aditivos mobilizantes, tais como óleo mineral (mencionado nas Pats. US N°s. 4.110.185 e 4.274.932).

Os antioxidantes preferidos incluem 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-benzil) benzeno (A);

octadecil 3-(3’,5’-di-terc-butil-4’-hidroxifenil) propionato (B); tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato)]metano (C); tris[3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil) isocianurato (D); 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinâmico ácido triéster com 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona (E); 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil) 1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (F); bis-[3,3-bis(4-hidróxi-3-terc-butil-fenil)-ácido butanóico]-glicoléster (G); 2,2’-metileno-bis-(4-metil-6-terciário-butilfenol)-tereftalato (H); e 2,2 bis[4(2-(3,5,-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoiloxi)) etóxi-fenil]propano (I); cálcio bis [monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) fosfonato] (J); 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4- hidroxihidrocinamoil) hidrazina (K); e 2,2-oxamido bis [etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (L).

Aditivos adicionais podem ser usados separadamente ou misturados com os antioxidantes acima enumerados. Isto se aplica a todos os tipos de aditivos acima e ainda inclui diluente como talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, argilas, silicatos, pigmentos, tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, cromato de chumbo, sulfuretos de cádmio, seleniureto de cádmio, sulfeto de zinco, carbonato básico de chumbo branco; retardadores de chama, tais como óxido de antimônio; estabilizadores ultravioletas, agentes deslizantes, agentes anti-impacto, e outros aditivos que aumentam as propriedades e processabilidade do copolímero em bloco aleatório a que eles são adicionados.

Enquanto a lista acima procura fornecer os exemplos chaves dos tipos de aditivos diferentes, não deve ser visto

como limitado pelos exemplos em escopo. É também reconhecido que certos dos aditivos acima são multi-funcionais, por exemplo, um ácido aceitador, tal como, estearato de cálcio pode também fornecer desempenho na liberação de molde, como pode também ser o caso com monoestearato de glicerol. Adicionalmente, combinações de qualquer dos ou todos os tipos de aditivos dados, ou de aditivos dentro de uma classe dada, são considerados estar dentro do escopo da presente invenção.

O copolímero em bloco aleatório da presente invenção pode ser submetido a um tratamento químico de degradação (viscorredução ou "clipping") de acordo com processos muito conhecidos na técnica, a fim de melhorar a fluidez e para obter os valores MFR exigidos (medidos de acordo com o padrão ISO 1133). A degradação química do copolímero é realizada na presença de um iniciador de radical livre, tal como, peróxido orgânico. Exemplos de iniciadores de radicais livres que podem ser usados com esta finalidade são, por exemplo, Di-t-butil-peróxido, (2,5-Dimetil-2,5-diterc-butilperóxi)-hexano ou 3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxononano.

Os copolímeros em blocos aleatórios da presente invenção podem ser usados em quaisquer dos produtos moldados padrão em que resinas de poliolefinas similares e copolímeros de impacto convencionais de polipropileno forem usados. Entretanto, a vantagem adicionada de boa rigidez e alta dureza em combinação com excepcionais transparências expande esta faixa de utilidade sobre copolímeros padrões de impacto, tais que os copolímeros em bloco aleatório da presente invenção podem ser usados em recipientes de

alimentos e não alimentos, copos de bebida, garrafas d'água, tampas e fechamentos, dispositivos médicos e brinquedos onde a necessidade de transparência restringe o uso de copolímeros aleatórios de propileno-etileno de uma dureza inerente menor ou a outros polímeros, tais como policarbonatos, que enquanto resistentes, são muitas vezes mais caros. A necessidade de dureza nas temperaturas de congelamento, combinadas com rigidez e transparência, é encontrada pelos materiais desta invenção em custo mais barato.

De acordo com a presente invenção, os copolímeros em bloco aleatório com o baixo teor de hexano solúvel de baixo calor, determinado de acordo com FDA 177.1520, podem ser produzidos, permitindo-os a ser usado para aplicações de cozimento. Adicionalmente, de acordo com a presente invenção, copolímeros em bloco aleatório podem ser produzidos os quais podem ser esterilizados para aplicação médica pelo vapor de autoclave ou irradiação gama. Adicionalmente, tais graus podem ser usados para aquecimento e cozimento em microondas.

MÉTODOS

Os seguintes métodos de teste foram usados nos Exemplos dados abaixo.

XS (Fração Solúvel de Xileno) foram determinadas em 23°C de acordo com ISO 16152.

Os Xilenos solúveis definidos como a percentagem por peso permanecendo em solução depois que a amostra de polímero é dissolvida em Xileno quente e resfriamento subsequente na solução a 23°C. A diferença entre Xilenos solúveis após a segunda fase de polimerização e a primeira

fase de polimerização correlaciona em grande parte ao teor de borracha dos copolímeros em bloco aleatórios da presente invenção.

MFR (Taxa de Fluxo de Fusão) foi determinado de acordo com ISO 1133 e 230°C com uma carga de 2,16 kg. De acordo com esta medida, o MFR refere ao peso de polímero extrudado através de uma matriz cilíndrica padrão em uma temperatura padrão de 230°C em um instrumento de laboratório carregando um pistão e uma carga padrão de 2,16 kg. O MFR é uma medida de viscosidade de fusão de um polímero e em consequência de sua massa molar.

A turvação foi determinada de acordo com ASTM D 1003 usando espécimes de teste com uma dimensão de 6 x 6 cm e uma espessura de 1 mm. Estas placas foram moldadas por injeção em uma temperatura de molde de 210°C e a uma temperatura de superfície de ferramenta de 40°C. A ferramenta tem de ser polida cuidadosamente para garantir uma superfície lustrosa e sem arranhadura das placas de teste produzidas. Depois de armazenadas por 48 horas em temperatura ambiente para assegurar a cristalização máxima possível do polímero, a medida foi feita em 23°C usando um espectrofotômetro Gretag MacBeth Color-Eye 7000A. Os espécimes de teste são medidos no centro da placa. A turvação é medida como uma porcentagem de luz transmitida que é dispersa a mais de 2,5 graus do sentido do feixe de incidente. O valor de turvação relatado é o resultado médio de valores individuais de turvação medidos em três placas diferentes. Mais baixos os números% de turvação, mais alta é a transparência do espécime de teste. Os materiais com valores de turvação maiores de 30% são considerados

difusos.

A temperatura de transição de vidro (Tg) foi determinada por meio torsional de Análise Mecânica Dinâmica (DMA) em barras retangulares de compressão moldadas de acordo com ASTM D 4065 - 06. Os testes dependentes de temperatura e freqüência foram feitos usando um Rheometrics Dynamic Analyzer RDA II. Grânulos do exemplo de cada material foram derretidos e moldados em forma de uma folha de espessura uniforme (1 mm) em uma prensa quente de laboratório em 200°C e 20 MPa por 7 minutos, seguido pela refrigeração (dentro da prensa) por 11 minutos; a temperatura de refrigeração de água foi 15°C.

Os espécimes de teste foram cortados das folhas moldadas comprimidas nas seguintes dimensões: comprimento 30 mm, largura 10mm, e espessura de 1 mm. Eles foram então mantidos em 23°C e 50% u.r. por uma duração de tempo mínima de 88 h (ISO 291) antes de realizar as medidas.

As amostras foram sujeitadas a uma tensão sinusoidal de 0,3% (para assegurar o comportamento viscoelástico) em uma freqüência constante de 1 rad/s. A dependência da dinâmica da tangente de perda mecânica, tan*, foi medida de -150°C até 80°C em uma taxa de aquecimento média de 3°C/min sob uma atmosfera de nitrogênio. Finalmente a transição de temperatura do vidro de cada amostra foi definida como o pico da curva de tan* como uma função da temperatura (tan* é definido como a concentração de perda do módulo E” para o armazenamento do módulo E).

O ponto de fusão (TM) foi determinado por DSC de acordo com o padrão ISO 3146 usando uma amostra de polímero de 5 mg e aplicando uma primeira etapa de aquecimento em

uma concentração aquecimento de 20°C/min até 230°C e mantida em 230°C por minuto 10, seguido por uma etapa de cristalização com uma proporção de resfriamento de 20°C/min de 200°C a -20°C com uma retenção em -20°C por 10 minutos, seguido por uma segunda etapa de aquecimento em uma proporção de aquecimento de 20°C/min a 230°C. O ponto de fusão relatado é a uma temperatura, onde a entalpia do segundo ciclo de aquecimento indica o máximo. Os instrumentos de Perkin Elmer (DSC 7) e Instrumentos TA (Q 1000 DSC) foram usados após a calibração com Índio sob as condições de medição acima mencionadas.

O teor de hexano solúvel (HS) foi determinado de acordo com FDA 177.1520 usando 2 g de um filme respectivo de 2 mil de espessura feito de polímero. O filme foi extraído em 50°C por 2 horas. Após a extração, o extrato de hexano foi separado em um frasco e o teor de polímero extraído foi determinado gravimetricamente após a remoção do hexano sob pressão reduzida.

O teor de etileno dos copolímeros foi determinado por FT-IR (Fourier Transform Infra red Spectroscopy). O método de teste é apropriado para determinação quantitativa do teor de etileno em copolímeros de propileno-etileno. O método emprega calibrações baseadas em grupos de amostras de referência cobrindo uma faixa apropriada de níveis de etileno. O teor de etileno destas amostras de referência foi determinado por ^{13}C NMR.

Uma pequena quantidade de resina é colocada em uma estrutura espaçadora, imprensada entre o filme de poliéster, e moldada em um filme de 200 +/- 10 mícrons de espessura em 210°C e 20 MPa por 10 minutos, a seguir

resfriado a <40°C sob pressão.

As amostras de teste são então expostas à sonda do espectrômetro FT-IR e o espectro foi registrado na faixa onda relevante (faixas de absorção de etileno nos copolímeros de impacto: 720 - 730 cm^{-1})

Os espectros são transformados no formato apropriado para serem analisados pelo pacote de software quimométrico. A análise quimométrica de resultados de dados de FT-IR no teor de etileno da amostra em porcentagem.

A resistência ao impacto foi medida pelo teste Charpy com entalhe ou sem entalhe nos espécimes moldados injetados de acordo com ISO 179-1 (Plásticos – Determinação das propriedades de impacto Charpy Parte 1: Teste de Impacto instrumentado)

A dispersão de Raio X de pequenos Ângulos (SAXS) foi executada em chapas moldadas por injeção para determinar o longo afastamento (Lp) espaçamento cristalino (Lc) e espaçamento amorfo (La) nos copolímeros testados. O espaçamento foi obtido pelo perfil ajustando o pico nos dados de SAXS com uma função pseudo-Voigt (Jade versão 7, Materials Dada Inc., Livermore, CA) em que o enviesamento foi refinado. O fundamento foi determinado por duas linhas retas determinadas pelos limites de dispersão linear de ângulo alto e baixo. Os dados foram coletados em um sistema de linha de fonte (Rigaku Ultima 3). O sistema foi configurado com um espelho de múltiplas camadas, 0,03 mícrons primeiro e segundo jogo de fendas de 1 mm para reduzir a dispersão parasítica do espelho e do feixe que define às fendas. O lado do feixe difratado do sistema consistiu de em uma passagem de vácuo, dispersão da fenda

de 0,2 mm e uma fenda detectora de 0,01 mm. Os dados foram coletados em 6 segundos/etapa com 0,005 graus por etapa.

Os testes indicados acima foram executados no Exemplo 1, Exemplos Comparativos A, B, e C, e os copolímeros aleatórios clarificados disponíveis no comércio indicados aqui.

EXEMPLOS

Várias características da invenção são ilustradas, por Exemplo 1 abaixo. Os Exemplos Comparativos e os produtos comerciais testados não representam a invenção, mas são apresentados para finalidade de comparação.

Todos os produtos mencionados na Tabela 1 foram produzidos por um processo de agitação por fase de gás em um reator de cascata consistindo em dois reatores da fase de gás 25 m^3 com agitadores helicoidais.

O Exemplo 1 assim como os exemplos comparativos A, B e C são copolímeros em bloco aleatórios, consistindo de um copolímero A cristalino de propileno/etileno, produzido no primeiro reator de agitação de fase gás e um copolímero B de propileno/etileno, produzido em um segundo reator de agitação de fase gás de cascata.

No primeiro reator, uma mistura de propileno e etileno foi introduzida junto com hidrogênio, catalisador ZN, co-catalisador de organo-alumínio e um doador externo (Silano).

A temperatura, pressão e as relações de alimentação de etileno e hidrogênio no que diz respeito à alimentação de propileno são dadas na Tabela 1. Após um tempo de residência médio de 60 minutos, uma mistura de copolímero A com o catalisador ativo embebido na matriz do polímero foi

transferida ao segundo reator sem adicionar adicional catalisador. No segundo reator, a polimerização do copolímero B estava ocorrendo em pressão e temperatura reduzidas (veja a tabela 1), outra vez em um tempo de residência de 60 min.

Os produtos foram estabilizados/aditivados pela mistura do pó de polímero do segundo reator (pó de MFR entre 1,7 e 2,5 como indicado na Tabela 1) com uma combinação de Irgafos 168 (antioxidante secundário), Irganox 1010 (antioxidante primário), Estearato de cálcio (limpador ácido), Monoestearato de glicerol (GMS) (agente anti-estático) e Millad 3988 (clarificador).

Eles foram subsequentemente viscoreduzidos pelo 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano a MFR entre 12 e 15 (veja a Tabela 1) e grânulo em uma extrusora de dupla-rosca Werner & Pfleiderer.

TABELA 1

(Exemplo 1, exemplos comparativos A, B e C e exemplos comparativos comerciais 3240 NC e 3348 SC)

Polimerização

Parâmetros

1° Reator		**Exemplo 1**	Ex. Comp. A	Ex. Comp. B	Ex. Comp. C	Ex. Comp. 3240NC	3348SC
Pressão	Barg	**24**	24	24	24	24	24
Temperatura	°C	**75**	75	75	75	75	75
Razão de alimentação C2	Kg C2/tnC3	**38**	28	28	26	28	38

Razão de alimentação H2	gH2/tnC3	**44**	40	40	32	38	46
Teor de C2 de pó	Peso%	**3**	2,2	2,2	1,8	2,2	3
Pó MFR	g/10 min	**1,4**	1,95	1,95	1,3	1,8	1,5
XS	%	**8,5**	6,5	6,5	6,0	6,5	8,5
2° Reator							
Pressão	Barg	**12,5**	12,5	12,5	12,5	-	-
Temperatura	°C	**69**	69	69	69	-	-
Razão de alimentação C2	Kg C2/tnC3	**50**	50	50	80	-	-
Alimentação C3	Ton C3/h	**0,3**	0,3	0	0	-	-
Razão de alimentação de H2	g/H2/tnC3	**295**	160	160	530	-	-
Pó MFR	g/10 min	**1,7**	1,8	1,8	2,5	-	-
K($MFR_{2°R}$/$MFR_{1°R}$)	g/10 min	**1,21**	0,92	0,92	1,92	-	-
Produto Final							
Grânulos MFR Finais	g/10 min	**12**	15	15	15	12	25

XS Final Razão 1°/2° Reator	% Peso/peso	**17,2** **91:9**	15,5 91:9	16,2 90:10	20,6 - 85:15 -	- -
Proprieda-des do Produto Final						
Turvação Tg Tm Hexano Solúve IS Charpy com entalhe em 23EC IS Charpy com entalhe em 0 EC IS Charpy com entalhe em -20 IS Charpy com entalhe em 23 EC IS Charpy com entalhe em 0 EC IS Charpy com entalhe em -20	% °C °C % (KJ/m²) (KJ/m²) (KJ/m²) (KJ/m²) (KJ/m²) MPa	**5,8** **-9** **142** **4,2** **29** **5** **1** **NB** **NB** **NB** **590**	15 -6 147 4,2 11 6 1 NB NB NB 700	20 -6 146 3,8 11 6 1 NB NB NB 710	15 11 -6/-50 -5 151 150 - 2,2 40 6 8 2 1 1 NB 200 NB 100 NB 17 770 1050	11 -5 145 32 6,3 3,5 1 NB 180 50 740

Módulo Fexural						

NB: sem intervalo

EXEMPLO 1

O exemplo 1 foi produzido em processo de duas etapas. Na primeira fase, um copolímero aleatório de propileno/etileno com teor de etileno de 3% de peso foi polimerizado na fase gás. Na segunda etapa, uma borracha de propileno/etileno de baixo peso molecular, rica em propileno foi polimerizada.

A fim de obter uma borracha de baixo peso molecular, uma quantidade apropriada de hidrogênio foi adicionada ao segundo reator. Em consequência disto, um valor K (a proporção de pó MFR do segundo reator ao pó MFR do primeiro reator) de 1,21 foi conseguida.

A fim de ter uma fase de borracha rica em propileno, uma quantidade adicional de propileno foi injetada na segunda etapa de polimerização.

A proporção entre o copolímero aleatório em bloco de propileno/etileno e a borracha de propileno/etileno no produto final foi 91:9 (partes por peso).

O pó de polímero obtido na polimerização foi misturado com uma mistura aditiva padrão na etapa de extrusão. O polímero foi combinado em uma extrusora de dupla rosca em 250°C. A composição de polímero obtida continha 0,1% por peso de Irgafos 168 (da Ciba SC), 0,05% por peso de Irganox 1010 (da Ciba SC), 0,11% por peso de Estearato de Cálcio (da Baerlocher), 0,06% por peso de Atmer 122 (da Ciba SC) e 0,2% por peso de Millad 3988 (da Milliken Chemical).

Para viscorredução do pó a taxa de fluxo de fusão de

1,7 g/10 min a taxa final de fluxo de fusão de aglomeração de aproximadamente 12 g/10min, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano foi usada.

Outras condições de operação e propriedades gerais do polímero produzido são indicadas na Tabela 1 acima.

EXEMPLOS COMPARATIVOS

Exemplo Comparativo A

O Exemplo Comparativo A foi produzido em um processo de duas etapas. Na primeira fase, um copolímero aleatório de propileno/etileno com 2,2% de peso de etileno foi polimerizado na fase gás. Uma composição similar de borracha de propileno/etileno do Exemplo 1 foi polimerizada na segunda etapa. Neste exemplo comparativo, uma pequena quantidade de hidrogênio foi injetada, a fim obter um peso molecular mais alto da fase de borracha. Como consequência, um valor K (a razão de pó MFR do segundo reator ao primeiro pó MFR do primeiro reator) menor de 1 foi conseguido.

A razão entre copolímero aleatório de propileno/etileno e borracha de propileno/etileno foi 91:9 (partes por peso).

O pó de polímero obtido na polimerização foi misturado com uma mistura aditiva padrão na etapa de extrusão. O polímero foi combinado em uma extrusora de dupla-rosca em 250°C. A composição de polímero obtida continha 0,1% por peso de Irgafos 168 (da Ciba SC), 0,05% por peso de Irganox 1010 (da Ciba SC), 0,11% por peso de estearato de cálcio (da Baerlocher), 0,06% por peso de Atmer 122 (da Ciba SC) e 0,2% por peso de Millad 3988 (da Milliken Chemical).

Para a viscorredução do pó a taxa de fluxo de fusão de 1,8 g/10 min à taxa de fluxo de fusão final de 15 g/10 min,

de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano foi usada.

No Exemplo Comparativo A, em consequência de uma quantidade menor de etileno na composição da primeira fase (copolímero aleatório) e de um peso molecular mais alto na segunda etapa de polimerização (fase de borracha), a turvação resultante foi mais alta comparada a essa conseguida no Exemplo 1.

Outras condições operativas do polímero produzido são indicadas na Tabela 1.

Exemplo comparativo B

O Exemplo Comparativo B foi produzido em um processo de duas etapas. Na primeira fase, um copolímero aleatório de propileno/etileno com 2,2% por peso de etileno foi polimerizado na fase gás. Neste exemplo comparativo, a mesma quantidade de hidrogênio foi injetada como no Exemplo Comparativo A, a fim obter um peso molecular similar da fase de borracha (maior do que no Exemplo 1). Como uma consequência, um valor de K mais baixo que 1 foi conseguido.

O Exemplo Comparativo B foi produzido sem a injeção de propileno no segundo reator, a fim de conseguir uma composição diferente na fase de borracha.

A proporção entre o copolímero aleatório de propileno/etileno e a borracha de propileno/etileno foi 90:10 (partes por peso).

O pó de polímero obtido na polimerização foi misturado com uma mistura aditiva padrão na etapa de extrusão. O polímero foi combinado em uma extrusora de dupla-rosca em 250°C. A composição de polímero obtida continha 0,1% por peso de Irgafos 168 (da Ciba SC), 0,05% por peso de Irganox

1010 (da Ciba SC), 0,11% perto peso de estearato de cálcio (da Baerlocher), 0,06% por peso de Atmer 122 (da Ciba SC) e 0,2% por peso de Millad 3988 (da Milliken Chemical).

Para viscorredução do pó a taxa de fluxo de fusão de 1,8 g/10 min à taxa de fluxo de fusão final de 15 g/10 min, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperóxido)hexano foi usada.

No Exemplo Comparativo B, em consequência de uma quantidade menor de composição de etileno da primeira fase (copolímero aleatório), um peso molecular mais alto na segunda fase da polimerização (fase de borracha), e uma incompatibilidade maior na fase de borracha devido a sua composição química, a turvação resultante foi mais alta comparada com a conseguida no Exemplo Comparativo A.

Outras condições operativas do polímero produzido são indicadas acima na Tabela 1.

Exemplo Comparativo C

O Exemplo Comparativo C foi produzido em um processo de agitação de duas etapas de fase gás. Na primeira fase, um copolímero aleatório de propileno/etileno com um teor de etileno de 1,8% de peso foi polimerizado na fase gás. O Exemplo Comparativo C foi produzido sem a injeção de propileno, mas com uma quantidade mais alta de hidrogênio no segundo reator. Consequentemente, um valor K (a proporção de pó MFR do segundo reator a de pó MFR do primeiro reator) de 1,92 foi conseguido, o qual foi maior do que no Exemplo 1.

A proporção entre o copolímero aleatório de propileno/etileno e a borracha de propileno/etileno foi 85:15 (partes por peso).

O pó de polímero obtido na polimerização foi misturado

com uma mistura aditiva padrão na etapa de extrusão. O polímero foi combinado em uma extrusora de dupla-rosca em 250°C. A composição de polímero obtida continha 0,1% por peso de Irgafos 168 (da Ciba SC), 0,05% por peso de Irganox 1010 (da Ciba SC), 0,11% por peso de estearato de cálcio (da Baerlocher), 0,06% por peso de Atmer 122 (da Ciba SC) e 0,2% por peso de Millad 3988 (da Milliken Chemical).

Para viscorredução do pó a taxa de fluxo de fusão de 2,5 g/10 min à taxa de fluxo de fusão final de 15 g/10min, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano foi usado.

Apesar de ter um positivo ΔMFR_{R2-R1} (peso molecular da fase de borracha muito baixo), a turvação resultante do produto do Exemplo Comparativo C foi mais alto do que aquele conseguido no Exemplo 1 resultado de uma quantidade mais baixa de etileno no copolímero aleatório da primeira fase, e uma fase de borracha mais incompatível na segunda etapa de polimerização.

Outras condições operativas do polímero produzido são indicadas na Tabela 1.

EXEMPLOS COMERCIAIS COMPARATIVOS

3240NC e 3348SC são designações dos copolímeros aleatórios disponíveis no comércio de Novolen Technology.

3240NC e 3348SC ambos foram produzidos em um único reator de fase gás. 3240NC é um copolímero aleatório de propileno/etileno com 2,2% por peso de etileno. 3348 SC é um copolímero aleatório de propileno/etileno com 3% por peso de etileno.

O pó de polímero obtido na polimerização foi misturado com uma mistura aditiva padrão na etapa de extrusão. Os polímeros foram combinados em uma extrusora de dupla-rosca

em 250°C. A composição de polímero 3240 NC continha 0,1% por peso de Irgafos 168 (da Ciba SC), 0,05% por peso de Irganox 1010 (da Ciba SC), 0,11% por peso de estearato de cálcio (da Baerlocher), 0,06% por peso de Atmer 122 (da Ciba SC) e 0,2% por peso de Millad 3988 (da Milliken Chemical) como agente clarificador. 3348 SC contem adicionalmente 0,2% de Atmer 122 como agente antieletrostático.

Para viscorredução do pó a taxa de fluxo de fusão do à taxa de fluxo de fusão final de aproximadamente 12 g/10 min para 3240NC e 25 g/10 min para 3348SC, 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperóxido)hexano foi usado.

Os exemplos apresentados na Tabela 1 mostram claramente que somente ajustando com cuidado os parâmetros moleculares, tais como teor da matriz de etileno, composição de borracha e peso molecular de borracha, um valor de turvação muito baixo pode ser obtido pela adição de uma fase de borracha a uma matriz de copolímero aleatório.

O controle e equilíbrio cuidadosos daqueles parâmetros resultam no crescimento de regiões cristalinas de certos tamanhos e tipos, resultado em um copolímero em bloco aleatório que tem uma turvação inesperadamente baixa, que é desejável, contudo previamente pensado ser impossível para copolímeros de impacto.

A Tabela 2 mostra este fato, onde ao contrário às expectativas convencionais, aumentando o teor de borracha, como mostrado pelo aumento de valores XS, pode conduzir a valores mais baixos de turvação.

Partindo de um copolímero aleatório com um valor de

turvação de aproximadamente 11%, a incorporação de uma fase de borracha corretamente projetada conduz a um aumento na transparência enquanto a quantidade de tal fase de borracha, medida pelo teor de Xs, é aumentada. Desta maneira e seguindo os parâmetros de polimerização já apresentados no Exemplo 1 (Tabela 1) foi possível conseguir uma turvação final de aproximadamente a metade do valor inicial. Não há mudança significativa no ponto de fusão do produto desde que a matriz do copolímero aleatório tenha o mesmo teor de etileno.

TABELA 2

Redução da turvação pela incorporação de borracha a uma matriz de copolímero aleatório

	XS%	**Turvação(%)**	**Tm (°C)**
Inicial Aleatório	8,5	11,0	143
	12,6	10,0	143
	12,8	9,2	143
	14,4	8,3	142
	15,3	6,0	142
	16,9	5,8	142
Exemplo 1	17,2	5,8	142

Embora não desejando ser limitado a qualquer teoria, a baixa turvação é acreditada a ser o resultado de domínios cristalinos corretamente formados de tamanho e tipo menores daqueles encontrados em copolímeros aleatórios típicos. Este comportamento é acreditado a ser atribuído à co-cristalização das cadeias de borracha dentro das cadeias da matriz. Menores, esferulitas mais abertas com bordas irregulares em combinação com partículas de borracha muito

pequenas (<0,4µm) são acreditados fornecer um mecanismo para obtenção de equilíbrio único de baixa turvação e boas propriedades de copolímero de impacto em bloco aleatório da invenção. Também, baixo peso molecular (LMW) a borracha compatível tende a migrar ao domínio da matriz desse modo engrossando a lamela amorfa (La) e afinando a lamela cristalina (Lc). Este efeito é apresentado na Tabela 3.

TABELA 3

	Turvação%	Concentração de Espaço Cristalino a Amorfo (Lc/La)	Espaço Longo LP (Δ)
Exemplo 1	5,8	1,5	129
3240NC	11	2,3	139

O copolímero em bloco aleatório da invenção (Exemplo 1) tem o espaçamento longo menor (Lp) e mais baixa proporção cristalina ao espaçamento amorfo (Lc/La), que correlaciona a uma diminuição na turvação. Estes resultados sugerem que a estrutura do copolímero A e a presença do copolímero B da presente invenção tende a reduzir o tamanho dos cristalitos pela interrupção de sua estrutura através de co-cristalização.

Enquanto a descrição acima contém muitas especificações, estas especificações não devem ser interpretadas como limitações da invenção, mas meramente como exemplificações das modalidades preferidas dos mesmos. Aqueles hábeis na técnica preverão muitas outras modalidades dentro do escopo e conceito inventivo da invenção como definidos pelas reivindicações adicionadas aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero em bloco aleatório, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) 65% de peso a 97% de peso de um copolímero cristalino A de propileno/etileno contendo de 0,5% de peso a 6% de peso de unidades derivadas de etileno e 94% de peso a 99,5% de peso de unidades derivadas de propileno, tendo um ponto de fusão de 120°C a 159°C; e copolimerizado com,

b) 3% de peso a 35% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de 8% de peso a 40% de peso de unidades derivadas de etileno e de 60% de peso a 92% de peso de unidades derivadas de propileno, em que a razão de pó $MFR_{copolímero\ em\ bloco\ aleatório}$ para o pó de $MFR_{copolímero\ A}$ é de acordo com a equação

$$MFR_{copolímero\ em\ bloco\ aleatório} = K\ (MFR_{copolímero\ A})$$

em que K = 1,0 a 1,5, e

em que a razão de espaçamento cristalino à amorfo Lc/La do referido copolímero em bloco aleatório varia de 1,00 a 2,25.

2. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que K=1,0 a 1,3.

3. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que K=1,0 a 1,25.

4. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) 75% de peso a 95% de peso de um copolímero cristalino A de propileno/etileno contendo de 1% de peso a 5% de peso de unidades derivadas de etileno e de 95% de

peso a 99% de peso de unidades derivadas de propileno; e copolimerizado com,

b) 5% de peso a 25% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de 10% de peso a 30% de peso de unidades derivadas de etileno e de 70% de peso a ~~a~~ 90% de peso de unidades derivadas de propileno.

5. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) 80% de peso a 92% de peso de um copolímero cristalino A de propileno/etileno contendo de 1,5% de peso a 4,5% de peso de unidades derivadas de etileno e 95,5% de peso a 98,5% de peso de unidades derivadas de propileno e copolimerizado com;

b) 8% de peso a 20% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de 10% de peso a 30% de peso de unidades derivadas de etileno e de 70% de peso a 90% de peso de unidades derivadas de propileno.

6. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) 88% de peso a 92% de peso de um copolímero cristalino A de propileno/etileno contendo de 2% de peso a 4% de peso de unidades derivadas de etileno e de 96% de peso a 98% de peso de unidades derivadas de propileno; e copolimerizado com,

b) 8% de peso a 12% de peso de um copolímero B de propileno/etileno contendo de 12% de peso a 17% de peso de unidades derivadas de etileno e de 83% de peso a 88% de peso de unidades derivadas de propileno.

7. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a proporção

de espaçamento cristalino à amorfo Lc/La do referido copolímero em bloco aleatório varia de 1,25 a 2,00.

8. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a proporção de espaçamento cristalino à amorfo Lc/La do referido copolímero em bloco aleatório varia de 1,40 a 1,70.

9. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que adicionalmente compreende 50 ppm a 5.000 ppm de um agente clarificador.

10. Copolímero em bloco de impacto aleatório, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o agente clarificador é selecionado do grupo consistindo de derivados de dibenzilideno sorbitol tendo substituintes alquil, alcóxido ou halogênio em um ou ambos anéis aromáticos, por meio de que os substituintes de alquil podem ser C_1 a C_{20}, e podem ser ramificados, lineares ou cicloalquil e combinações dos referidos derivados de sorbitol.

11. Copolímero em bloco aleatório, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que tem um valor de turvação de 23°C e de 5% a 10% como medido por ASTM D 1003, e uma resistência ao impacto de 23°C de 10 kJ/m² a 50 kJ/m² como medidos por teste de Charpy com entalhe e resistência ao impacto de acordo com ISO 179-2.

12. Método de fazer um copolímero em bloco aleatório **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) introduzir em uma primeira zona da reação um catalisador de polimerização e uma primeira alimentação contendo de 0,5 parte por peso a 6 partes por peso de

etileno e de 94 partes por peso a 99,5 partes por peso de propileno;

b) copolimerizar o etileno e propileno sob primeiras condições de reação de polimerização para fornecer um copolímero A com catalisador ativo incorporado nele;

c) introduzir o copolímero A em uma segunda zona de reação;

d) introduzir à segunda zona de reação uma segunda alimentação contendo de 8 partes por peso a 40 partes por peso de etileno e de 60 partes por peso a 92 partes por peso de propileno;

e) copolimerizar o etileno e o propileno da segunda alimentação para fornecer um copolímero B em que o copolímero B é copolimerizado com o copolímero A sob segunda condição de reação de polimerização e em tal proporção para fornecer um copolímero em bloco aleatório contendo de 65% de peso a 97% de peso em blocos de copolímero A e 3% de peso a 35% de peso do copolímero B em bloco, em que a razão de pó $MFR_{copolímero\ em\ bloco\ aleatório}$ para o pó de $MFR_{copolímero\ A}$ é de acordo com a equação:

$$MFR_{copolímero\ em\ bloco\ aleatório} = K\ (MFR_{copolímero\ A})$$

em que K = 1,0 a 1,5, e

em que a razão de espaçamento cristalino à amorfo Lc/La do referido copolímero em bloco aleatório varia de 1,00 a 2,25.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de:

o copolímero em bloco aleatório contém de 75% de peso a 95% de peso de copolímero em bloco A e 5% de peso a 25% de peso de copolímero em bloco B.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que:

a primeira alimentação contém de 1 parte por peso a 5 partes por peso de etileno e de 95 partes por peso a 99 partes por peso de propileno,

a segunda alimentação contém de 10 partes por peso a 30 partes por peso de etileno e de 70 partes por peso a 90 partes por peso de propileno, e o copolímero em bloco aleatório contém de 75% de peso a 95% de peso de copolímero em bloco A e 5% de peso a 25% de peso de copolímero em bloco B.

15. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que:

a primeira alimentação contém de 1,5 parte por peso a a4,5 partes por peso de etileno e de 95,5 partes por peso a 98,5 partes por peso de propileno, a segunda alimentação contém de 10 partes por peso a 30 partes por peso de etileno e de 70 partes por peso a 90 partes por peso de propileno, e

o copolímero em bloco aleatório contém de 80% de peso a 92% de peso de copolímero em bloco A e de 8% de peso a 20% de peso de copolímero em bloco B.

16. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que

a primeira alimentação contém de 2 partes por peso a 4 partes por peso de etileno e de 96 partes por peso a 98 partes por peso de propileno,

a segunda alimentação contém de 12 partes por peso a 17 partes por peso de etileno e de 83 partes por peso a 88 partes por peso de propileno, e

o copolímero em bloco aleatório contém de 88% de peso a 92% de peso do copolímero em bloco A e 8% de peso a 12% de peso do copolímero em bloco B.

17. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador é um catalisador de Ziegler-Natta ou catalisador de metaloceno.

18. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que ambas a primeira reação de polimerização e a segunda reação de polimerização são realizadas em um processo de fase de gás de leito agitado.

19. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que a primeira reação de polimerização é um processo de polimerização em massa conduzido em propileno liquefeito.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que a segunda reação de polimerização é um processo de fase gás e a segunda zona de reação inclui um leito fluidizado ou leito agitado.

21. Método, de acordo com da reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que a primeira e/ou segunda condições de reação de polimerização incluem uma temperatura de 20 a 150°C, uma pressão de 0,1 a 10 MPa, e um tempo de residência médio de 0,5 a 5 horas.

22. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de que a primeira e/ou segunda condições de reação de polimerização incluem temperaturas de 60 a 90°C, uma pressão de 1 a 5 MPa, e um tempo de residência médio de 0,5 a 3 horas.

23. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que compreende a introdução de

hidrogênio na primeira e/ou segunda zona de reação de polimerização.

24. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato do catalisador de polimerização compreender um catalisador de Ziegler-Natta.