



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0804522-4 A2



(22) Data de Depósito: 09/01/2008
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)

(51) Int.CI.:
C08L 23/14

(54) Título: COMPOSIÇÃO ADEQUADA PARA MANUFATURAR ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO E ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 20/01/2007 US 60/880,290

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

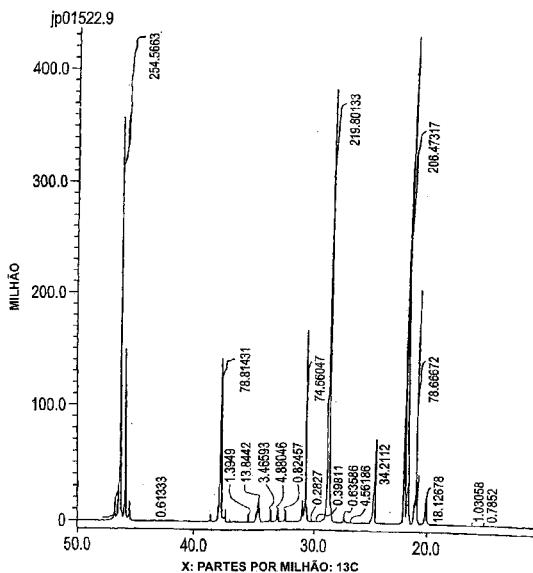
(72) Inventor(es): Enrique Torres, Olaf Henschke

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2008050612 de 09/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/088995de 24/07/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ADEQUADA PARA MANUFATURAR ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO E ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO. Composição adequada para manufaturar artigos moldados por injeção, tendo uma espessura de parede de 500 µm a 2,0 mm, compreendendo: (A) de 2 a 15% em peso de um copolímero de propileno-étileno tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas; (B) de 85 a 98% em peso de um copolímero de polipropileno aleatório tendo um teor de etileno de 2,0-5,0 por cento em peso, uma taxa de fluxo de fundido de 25 a 130 gramas/10 minutos e sendo que a taxa de fluxo de fundido é de 20 a 125 gramas/10 minutos; e (C) de 500 a 2500 ppm em peso de aditivo nucleante/clarificador (baseado no peso do copolímero de polipropileno aleatório) Tipicamente, a taxa de fluxo de fundido das composições é de 20 a 125 g/10 min, e o copolímero de propileno-étileno compreende pelo menos 75% em peso de propileno e tem uma taxa de fluxo de fundido de 4 a 30 g/10 min.





"COMPOSIÇÃO ADEQUADA PARA MANUFATURAR ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO E ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO".

Campo da invenção

Esta invenção se refere a composições termoplásticas adequadas para uso na manufatura de artigos moldados por injeção de parede fina, tendo uma espessura de parede de 500 µm a 2,0 milímetros, que exibam boas propriedades óticas, tenacidade e resistência à deformação e resistência à tração - carga de ruptura. Adicionalmente, a invenção se refere a artigos moldados por injeção incorporando a composição inventiva. Ademais, a invenção se refere a artigos moldados por injeção, tais como engradados, caixas, baldes, artigos domésticos, móveis, copos para bebidas, tampas e fechamentos e outros que incorporem a composição da invenção.

Antecedentes da invenção

O polipropileno é amplamente usado, devido à sua alta versatilidade e relativamente boa resistência à temperatura. Sua rigidez e baixa densidade tornam-no um material economicamente eficaz, de opção para muitos artigos moldados por injeção, ao longo de uma ampla gama de aplicações. Hoje, a falta de tenacidade em homopolímeros de polipropileno, especialmente em baixas temperaturas, é contornada adicionando borrachas intrareator. Os copolímeros de impacto resultantes não possuem um bom equilíbrio de rigidez/impacto e estão comercialmente disponíveis com taxas de fluxo de fundido (230°C, 2,16 kg) por MFR fracionário de mais que 100 g/10 min. Uma necessidade não atendida em aplicações de moldagem por injeção, requerendo tanto rigidez quanto tenacidade, é um polipropileno que proveja boas propriedades óticas, tais como baixa névoa e alta limpidez, e exiba baixa sensibilidade ao esbranquiçamento por tensão. A combinação de propriedades deverá ser confiável a uma alta taxa de fluxo de fundido, de maneira a permitir curtos tempos de ciclo e custos vantajosos na produção de artigos moldados de parede fina (500 µm a 2,0

mm).

Historicamente, artigos transparentes são moldados por injeção com copolímeros de polipropileno aleatórios clarificados, com reduzida cristalinidade. A rigidez mais baixa comparada com homopolímeros poderá ser compensada pelo design do artigo. Uma vez que nos homopolímeros de polipropileno a falta de tenacidade, especialmente a baixas temperaturas, requer a adição de pelo menos um componente de borracha para a maioria das aplicações, especialmente onde os artigos devam ser transportados em baixas temperaturas.

Composições contendo misturas de copolímeros de polipropileno aleatórios com polietilenos de baixa cristalinidade, p.ex., polietileno de metalloceno, requerem altos níveis de modificadores de impacto, de maneira a alcançarem um melhoramento significativo na resistência ao impacto. A adição desses altos níveis de modificadores de impacto é difícil em uma máquina de moldagem por injeção, e resulta em um aumento de custo inaceitável.

Produtos comerciais estão disponíveis que compreendem borracha de etileno-propileno intra-reactor e um copolímero de polipropileno aleatório. Esses produtos são menos transparentes comparativamente com copolímeros aleatórios não modificados, oferecem um nível fixo de resistência ao impacto e são limitados na taxa de fluxo de fundido. Em aplicações de moldagem por injeção de paredes finas, o uso de tais produtos conduz a um custo de matéria-prima mais alto e alto custo de conversão devido a tempos mais longos de ciclo, quando comparado com copolímeros de polipropileno aleatórios.

O que se deseja é uma composição que possa ser prontamente moldada por injeção a artigos que exibam um equilíbrio superior de rigidez, excelentes propriedades óticas (tais como baixa névoa e/ou alta limpidez), e níveis aceitáveis de tenacidade, enquanto que também provendo menores custos de matéria-prima e menores custos

de conversão devido a tempos de ciclo competitivos. Adicionalmente, é desejável que os artigos resistam a tensões sem esbranquiçar quando manipulados e manuseados. Objetivos da invenção:

- 5 Um objetivo da invenção é prover uma composição que possa ser transformada em artigos moldados por injeção exibindo um excelente equilíbrio entre rigidez, tenacidade e propriedades óticas, tais como limpidez e/ou névoa.
- Outro objetivo da invenção é que artigos moldados exibam
10 as propriedades mencionadas acima e, adicionalmente, exibam boa resistência ao esbranquiçamento por tensão.
- Um objetivo adicional da invenção é prover uma composição contendo um modificador de impacto que seja compatível com polipropilenos límpidos e, daí, possa ser misturada a
15 seco em uma máquina moldadora por injeção, e elimine a necessidade de longos tempos de misturação.

Sumário da invenção

Em uma primeira concretização, a invenção é um a composição adequada para manufaturar artigos moldados por
20 injeção tendo um mínimo de espessura de parede de 500 µm a 2,0 mm, a composição compreendendo:

- (A) de 2 a 15% em peso (preferivelmente 4-10% em peso, mais preferivelmente de 5-9% em peso) de um copolímero de propileno-etileno tendo sequências de propileno
25 substancialmente isotáticas, o copolímero de propileno- etileno compreendendo:
- (1) pelo menos 75% em peso de unidades derivadas de propileno e de 11 a 18% em peso de unidades derivadas de etileno;
- 30 (2) o copolímero de propileno-etileno tendo uma taxa de fluxo de fundido de 4 a 30 gramas/10 minutos (preferivelmente de 5 a 26 gramas/10 minutos, mais preferivelmente de 6 a 20 gramas/minuto; e
- (B) de 85 a 98% em peso de um copolímero de polipropileno
35 aleatório tendo de 2,5 a 5,0% em peso de unidades derivadas de etileno (para melhor equilíbrio ótico/rigidez, preferivelmente o copolímero de

polipropileno aleatório tem de 3,0 a 4,0% em peso de unidades derivadas de etileno), uma taxa de fluxo de fundido de 25 a 130 gramas/10 minutos (para manufatura mais rápida de artigos moldados por injeção, a taxa de fluxo de fundido é preferivelmente de 30 a 60 gramas/10 minutos e mais preferivelmente de 40 a 50 gramas/10 minutos);

5 (C) de 500 a 2500 ppm em peso de aditivo nucleante/clarificador (baseado no peso do copolímero de polipropileno aleatório),

10 sendo que a taxa de fluxo de fundido da composição é de 20 a 125 gramas/10 minutos e sendo que uma seção com 1,6 mm de espessura do artigo moldado por injeção exibe:

(1) Resistência ao Impacto com Dardo à temperatura ambiente (23°C) de acordo com ISO 6603 de pelo menos 7,5 J/mm (preferivelmente de 7,5 a 15 J/mm);

15 (2) Resistência à Tração - carga de ruptura de acordo com ISO 527 entre 20 e 30 MPa;

(3) Resistência ao Impacto com Dardo a 0°C de acordo com ISO 6603 de pelo menos 0,43 a 0,75 J/mm (preferivelmente de 0,45 a 0,75 J/mm); e

20 (3) um valor de névoa de menos que 50%, preferivelmente menos que 45% de acordo com ASTM 1003.

Qualquer aditivo que simultaneamente clarifique e nucleie 25 poderá ser usado como o aditivo nucleante/clarificador.

Aditivos nucleantes/ clarificadores tais como ADK NA-11 e ADK NA-21 estão comercialmente disponíveis da Asahi Denka Kokai e poderão ser adicionados ao polipropileno cristalino para melhorar o equilíbrio de

30 firmeza/rigidez/limpidez das resinas. Sorbitóis (nucleantes/clarificadores tipo sorbitol) tais como o Millad 3988 comercialmente disponível da Milliken &

Company ou Geniset MD LM-30 comercialmente disponível da RIKA International Ltd. são outros exemplos de 35 nucleantes/clarificadores úteis para a invenção. O

nucleante/clarificador estará preferivelmente presente dentro do copolímero de polipropileno aleatório em níveis

de pelo menos 500 ppm e menos que 2500 ppm (com base no peso do copolímero de polipropileno aleatório); mais preferivelmente o nucleante/clarificador estará presente em níveis de pelo menos 800 ppm e menos que 2400 ppm; o

5 mais preferivelmente, o nucleante/clarificador estará presente em níveis de pelo menos 1200 ppm e menos que 2200 ppm. Em algumas aplicações onde os baixos níveis de névoa forem particularmente importantes, o agente nucleante/ clarificador, preferivelmente um

10 nucleante/clarificador tipo de sorbitol, tal como o Millad 39888 (1,2,3,4-di-meta,para-metilbenzilideno sorbitol) ou o Geniset LM-30 (1,3,2,4-di (metilbenzilideno)sorbitol), estarão presentes em níveis de entre 800 e 2500 ppm, preferivelmente entre 1200 e

15 2300 ppm, mais preferivelmente entre 1700 ppm e 2200 ppm, com base no peso do copolímero de polipropileno aleatório utilizado. O clarificador também funciona como um nucleante e permite curtos tempos de ciclos no processo de moldagem por injeção.

20 Preferivelmente, o aditivo nucleante/clarificador é adicionado ao copolímero de polipropileno aleatório durante a pelotização do copolímero de polipropileno aleatório.

Os copolímeros de propileno-etileno têm uma distribuição

25 de peso molecular (M_w/M_n) de menos que 3,5. Em um aspecto preferido da invenção, os copolímeros de etileno-propileno também exibem uma distribuição ampla de cristalinidade, conforme será descrito mais tarde na seção que tratará dos copolímeros de propileno-etileno.

30 Em um aspecto alternativo preferido da invenção, o copolímero de etileno-propileno exibe uma distribuição de cristalinidade estreita.

Em uma segunda concretização, a composição inclui ainda

35 um interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo selecionado dentre um polietileno substancialmente linear e um polietileno linear homogeneousemente ramificado tendo uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de menos que

3,5, uma densidade de 0,885 a 0,915 g/mL, e um calor de fusão de 65 a 125 J/grama, sendo que a proporção em peso do copolímero de propileno-etenilo (A) para o interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo é de 97:3
5 a 80:20. Caso presente, o interpolímero de etileno-alfa olefina é pré-misturado com o copolímero de etileno-propileno antes de ser introduzido na extrusora da máquina de moldagem por injeção. Mais preferivelmente, o interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo é
10 misturado com o copolímero de propileno-etenilo durante a manufatura do copolímero de propileno-etenilo, mais preferivelmente antes da pelotização do copolímero de propileno-etenilo.

Em uma terceira concretização, a invenção é um artigo
15 moldado por injeção de parede fina tendo um mínimo de espessura de 500 µm a 2,0 mm que incorpora a composição da primeira ou segunda concretização. Exemplos de artigos moldados por injeção de parede fina incluem recipientes para alimentos, engradados, caixas, artigos domésticos,
20 móveis, copos para bebidas, tampas e fechamentos e outros, que incorporem a composição.

Preferivelmente, os artigos moldados por injeção de parede fina exibem comportamento de baixo esbranquiçamento por tensão. O comportamento de
25 esbranquiçamento por tensão é determinado conforme segue. O nível de esbranquiçamento por tensão é visualmente avaliado de uma maneira qualitativa pelo que amostras impactadas com um dardo foram agrupadas em termos do nível de esbranquiçamento por tensão exibido na área de
30 impacto. "Baixo" foi dado para amostras exibindo quase nenhum esbranquiçamento por tensão. "Mediano" para amostras exibindo algum grau de esbranquiçamento por tensão, e "Alto" para amostras que se tornaram brancas na superfície de impacto.

35 Breve descrição dos desenhos

A seguir, a invenção será descrita com relação aos desenhos em anexo, nos quais:

A figura 1 mostra o Espectro de NMR de C¹³ de um copolímero de propileno-etileno (feito com catalisador de ligante de heteroarila, centrado em metal, não metalocênico semelhante ao Catalisador A), que é 5 semelhante aos copolímeros de propileno-etileno usados nos exemplos;

A figura 2 mostra o Espectro de NMR de C¹³ do mesmo copolímero de propileno-etileno do exemplo 1. Entretanto, 10 o espectro é mostrado com uma escala de eixo "Y" expandida relativamente à figura 1, de maneira a mostrar mais claramente os picos de régio-erro em cerca de 14,6 e 15,7 ppm;

A figura 3 mostra o Espectro de NMR de C¹³ de um copolímero de propileno-etileno preparado usando um 15 catalisador de metaloceno. A figura demonstra a ausência de picos de régio-erro na região em torno de 15 ppm para um copolímero de propileno-etileno feito com um catalisador de metaloceno;

A figura 4 mostra um traço de DSC para dois copolímeros 20 de propileno-etileno;

A figura 5 mostra um exemplo de espectro de infravermelho para um copolímero de propileno-etileno;

A figura 6 mostra a calibração usada para calcular a fração em peso de propileno usando a área total e a área 25 parcial das absorbâncias em frequências maiores de 2940 cm⁻¹ em um espectro de infravermelho tal como o da figura 5;

A figura 7 mostra a distribuição de composição por GPC-FTIR para o copolímero de propileno-etileno (P-E 2) da 30 figura 4; e

A figura 8 mostra a distribuição de composição por GPC-FTIR para um copolímero de propileno-etileno de metaloceno tendo 13,7 por cento em peso de unidades derivadas de etileno (conforme calculado pelo método de 35 NMR descrito acima).

Descrição detalhada da invenção

COPOLÍMERO DE POLIPROPILENO ALEATÓRIO PARA A COMPOSIÇÃO:

O polipropileno usado na composição é um copolímero de polipropileno aleatório. O copolímero de polipropileno aleatório tem pelo menos 94% em peso de unidades derivadas de propileno, com 5% em peso ou menos de 5 unidades derivadas de etileno.

O copolímero de polipropileno compreendendo de 2,0 a 5,0% em peso de unidades derivadas de etileno, preferivelmente de 3,0 a 4,0% em peso de unidades derivadas de etileno. O teor de etileno é de 5,0% em peso ou menos para atender a 10 requisitos para contato com alimentos. O copolímero de polipropileno aleatório poderá ser feito com catalisadores geralmente disponíveis, incluindo catalisadores de Ziegler-Natta e de metalloceno. Preferivelmente, o copolímero de polipropileno aleatório 15 é manufaturado usando um sistema de catalisador tipo Ziegler-Natta.

Os copolímeros de polipropileno aleatórios úteis para a invenção têm uma taxa de fluxo de fundido de 2,5 a 130 g/10 min, preferivelmente de 30 a 60 g/10 min, e mais 20 preferivelmente de 40 a 50 g/10 min.

Preferivelmente é adicionado suficiente aditivo nucleante/clarificador ao copolímero de polipropileno para prover 500 a 2500 ppm do aditivo nucleante/clarificador com base no peso do copolímero de 25 polipropileno aleatório, preferivelmente de 800 a 2400 ppm, mais preferivelmente de 1200 a 2300 ppm com base no peso do copolímero de polipropileno aleatório.

COPOLÍMERO DE PROPILENO-ETILENO:

O copolímero de propileno-etileno da presente invenção é 30 caracterizado por ter sequências de propileno substancialmente isotáticas. "Sequências de propileno substancialmente isotáticas" e termos semelhantes significam que as sequências têm uma triade isotática (mm) medida por NMR de C¹³ de mais que cerca de 0,85, 35 preferivelmente de mais que cerca de 0,90, mais preferivelmente de mais que cerca de 0,92 e o mais preferivelmente de mais que cerca de 0,93. Triades

isotáticas são bem conhecidas na técnica e são descritas, por exemplo, na USP 5.504.172 e WO 00/01745, que se referem à sequência isotática em termos de uma unidade de triade na cadeia molecular do copolímero conforme determinada por espectros de NMR de C¹³. Os espectros de NMR são descritos abaixo.

- Os copolímeros de propileno-etileno compreendem pelo menos 75% em peso de unidades derivadas de propileno (às vezes referidas como o "teor de propileno"). O copolímero de propileno-etileno compreende de 11 a 18% em peso de unidades derivadas de etileno (às vezes referidas como o "teor de etileno"), preferivelmente de 12 a 17% de unidades derivadas de etileno, mais preferivelmente de 13 a 16% em peso de unidades derivadas de etileno.
- Os copolímeros de propileno-etileno tipicamente exibem um calor de fusão de 2,5 Joules/grama a 36 Joules/grama, preferivelmente de 7,5 Joules/grama a 31 Joules/grama, mais preferivelmente de 12 Joules/grama a 20 Joules/grama.
- Os copolímeros de propileno-etileno da invenção poderão conter unidades derivadas de outras alfa-olefinas, adicionalmente a unidades derivadas de propileno e etileno.

A espectroscopia de NMR de C¹³ é uma de um número de técnicas conhecidas na arte de medir a incorporação de comonômeros a um polímero e medir níveis de triades isotáticas em copolímeros baseados em propileno, tais como o presente copolímero de propileno-etileno. Um exemplo desta técnica é descrito para a determinação de teor de comonômero para copolímeros de etileno- α -olefina em Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)). O procedimento básico para determinar o teor de comonômero de um interpolímero de olefina envolve obter o espectro de NMR de C¹³ sob condições onde a intensidade dos picos correspondentes aos diferentes carbonos na amostra é diretamente proporcional ao número

total de núcleos contribuindo na amostra. Métodos para assegurar esta proporcionalidade são conhecidos na técnica e envolvem a permissão de tempo suficiente para relaxamento após um pulso, o uso de técnicas de desacoplamento descontínuo ("gated decoupling"), agentes de relaxamento, e semelhantes. A intensidade relativa de um pico ou grupo de picos é obtida na prática a partir da sua integral gerada por computador. Após obtido o espcro e integrando os picos, aqueles picos associados com o comonômero são atribuídos. Esta atribuição poderá ser feita por referêcia a espectros conhecidos ou à literatura, ou por síntese e análise de compostos modelo, ou pelo uso de um comonômero isotopicamente rotulado. O % molar de comonômero poderá ser determinado pela razão das integrais correspondentes ao número de moles de comonômero para as integrais correspondentes ao número de moles de todos os monômeros no interpolímero, conforme descrito em Randall, por exemplo. Os dados são coletados usando um espectrômetro de NMR Varian UNITY Plus 400 MHz, correspondente à uma frequência de ressonância de C¹³ de 100,4 MHz. Parâmetros de aquisição são selecionados de maneira a assegurar a aquisição de dados de C¹³ quantitativos na presença do agente de relaxamento. Os dados são adquiridos usando um desacoplamento descontínuo de H¹, 4000 transientes por arquivo de dados, um retardo de repetição de pulso de 7 seg, amplitude espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de 32K pontos de dados, com a cabeça da sonda aquecida a 130°C. A amostra é preparada adicionando aproximadamente 3 mL de uma mistura a 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenzeno que está a 0,025M em acetilacetônato de cromo (agente de relaxamento) a 0,4 g de amostra em um tubo de NMR de 10 mm. O espaço vazio de topo do tubo é purgado de oxigênio para deslocamento com nitrogênio puro. A amostra é dissolvida e homogeneizada aquecendo o tubo e seu conteúdo até 150°C com refluxo periódico iniciado por uma pistola térmica.

Em seguida à coleta de dados, os deslocamentos químicos são internamente referenciados à pêntade mínima de 21,90 ppm.

5 Para copolímeros de propileno-etileno, o seguinte procedimento é usado para calcular o percentual molar de etileno no polímero. Regiões integrais são determinadas conforme segue:

Tabela A: Regiões Integrais para Determinar 10 de Etileno

Designação da Região	PPM
A	44 - 49
B	36 - 39
C	32,8 - 34
P	31,0 - 30,8
Q	Pico em 30,4
R	Pico em 30
F	28,0 - 29,7
G	26 - 28,3
H	24 - 26
I	19 - 23

A região D é calculada como $D = P \times (G \times Q) / 2$. A região E = 10 $R + Q + (G \times Q) / 2$.

Tabela B Cálculo da Região D

PPP = $(F + A - 0,5 D) / 2$
PPE = D
EPE = C
EEE = $(E - 0,5 G) / 2$
PEE = G
PEP = H
Moles de P = soma de triades centradas de P
Moles de E = soma de triades centradas de E
Moles de P = $(B + 2^a) / 2$
Moles de E = $(E + G + 0,5 B + H) / 2$

Os valores de C2 são calculados como a média dos dois métodos acima (somatório da triade e algébrico) apesar de que os dois geralmente não variam. O percentual em peso 15 de unidades derivadas de etileno nos copolímeros de propileno-etileno poderá ser calculado a partir dos valores para percentual molar de etileno por aquele entendido no assunto.

Em um aspecto preferido da invenção, o copolímero de

propileno-etileno utilizado na invenção compreende um copolímero de propileno-etileno feito usando um catalisador com ligante de heteroarila, centrado em metal, não metalocênico, conforme descrito no pedido de 5 patente U.S. nº de série 10/139.786, depositado em 5 de maio de 2002, que é aqui integralmente incorporado por referência pelos seus ensinamentos referentes a tais catalisadores. Para tais catalisadores, o termo "heteroarila" inclui heteroarila substituído. Um exemplo 10 de um tal catalisador de ligante de heteroarila centrado em metal, não metalocênico é o catalisador A descrito nos exemplo. Os copolímeros de propileno-etileno feitos com um tal catalisador de ligante de heteroarila centrado em metal, não metalocênico exibem um régio-erro único. O 15 régio-erro é identificado por picos de NMR de C¹³ em cerca de 14,6 e cerca de 15,7 propileno, que se acredita sejam o resultado erros de inserção 2,1 estéreo-seletiva de unidades de propileno na cadeia polimérica em crescimento. Neste aspecto particularmente preferido, 20 estes picos são de cerca de igual intensidade.

Uma comparação de diversos espectros de NMR de C¹³ ilustra adicionalmente os régio-erros inéditos de copolímeros de propileno-etileno preferivelmente utilizados no aspecto particularmente preferido da 25 invenção. As figuras 1 e 2 são os espectros dos copolímeros de propileno-etileno semelhantes aos copolímeros de propileno-etileno utilizados nos exemplos. O espectro de cada polímero reporta um alto grau de isotaticidade (tríade isotática (mm) medida por NMR de 30 C¹³ de mais que 0,94) e os régio-erros inéditos desses copolímeros baseados em propileno-etileno. O espectro de NMR de C¹³ da figura 3 é aquele de um copolímero de propileno-etileno preparado usando um catalisador de metaloceno. Este espectro não reporta o régio-erro (cerca 35 de 15 ppm).

A isotaticidade no nível de tríade (mm) é determinada a partir das integrais da tríade mmm (22,70-21,28 ppm), da

triade mr (21,28-20,67 ppm) e da triade rr (20,67-19,74 ppm). A isotaticidade de mm é determinada dividindo a intensidade da triade mmm para a soma das triades de mm, mr e rr. Para copolímeros de propileno-etileno a região 5 mr é corrigida subtraindo a integral de 37,5-39 ppm. Para copolímeros com outros monômeros que produzam picos nas regiões das triades mm, mr e rr, as integrais dessas regiões serão semelhantemente corrigidas subtraindo a intensidade do pico interferente usando técnicas padrões 10 de NMR, uma vez que o pico tenha sido identificado. Isto poderá ser realizado, por exemplo, por análise de uma série de copolímeros com diversos níveis de incorporação de monômero, por atribuição da literatura, por rotulação isotópica, ou outros meios que são conhecidos na técnica.

15 Distribuição de Cristalinidade Ampla

Em um outro aspecto particularmente preferido da invenção, os copolímeros de propileno-etileno exibem distribuição de cristalinidade ampla. Os inventores acreditam que o uso de um copolímero de propileno-etileno 20 tendo uma distribuição de cristalinidade ampla venha a resultar em composições tendo melhor (isto é, valores mais altos de) tenacidade.

Para copolímeros de propileno-etileno tendo um calor de fusão maior que 20 Joules/grama, a distribuição de 25 cristalinidade é preferivelmente determinada por análise de TREF/ATREF conforme descrito abaixo.

A determinação de distribuição de comprimento de sequência cristalizável poderá ser realizada em uma escala preparativa de fracionamento por eluição em 30 temperatura crescente (TREF). A massa relativa de frações individuais poderá ser usada como uma base para estimar uma distribuição mais contínua. L. Wild, et al., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed.* **20**, 441 (1982), reduziram em escala o tamanho da amostra e adicionaram um 35 detector de massa para produzir uma representação contínua da distribuição como uma função da temperatura de eluição. Esta versão em escala reduzida de

fracionamento por eluição em temperatura crescente analítico (ATREF), não está preocupada com o isolamento propriamente dito de frações, mas sim em determinar pais precisamente a distribuição de peso das frações.

- 5 Enquanto a TREF foi originalmente aplicada a copolímeros de etileno e α -olefinas superiores, ela também poderá ser usada para a análise de copolímeros de propileno com etileno (ou α -olefinas superiores). A análise de copolímeros de propileno requer altas temperaturas para a dissolução e cristalização de polipropileno isotáctico, puro, mas grande parte dos produtos de polimerização de interesse eluem a temperaturas semelhantes àquelas observadas para copolímeros de etileno. A seguinte tabela é um sumário de condições usadas para a análise de copolímeros de propileno. Exceto conforme notado as condições de TREF são consistentes com aquelas de Wild et al., *ibid*, e Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25 (1990).

Tabela C: Parâmetros Usados para TREF

Parâmetro	Explicação
Tipo e tamanho de coluna	Granalha de aço inoxidável c/1,5 cm ³ de volume intersticial
Detector de massa	Detector de infravermelho de feixe único s 2920 cm ⁻¹
Temperatura de injeção	150°C
Dispositivo de controle de temperatura	Estufa de CG
Solvente	1,2,4-triclorobenzeno
Concentração	0,1 a 0,3% (peso/peso)
Taxa de Resfriamento 1	140°C a 120°C @ -6,0°C/min.
Taxa de Resfriamento 2	120°C a 44,5°C @ -0,1°C/min.
Taxa de Resfriamento 3	44,5°C a 20°C @ -0,3°C/min.
Taxa de Aquecimento	20°C a 1400°C @ 1,8°C/min.
Taxa de aquisição de dados	12/min

- 20 Os dados obtidos da TREF são expressos como uma plotagem normalizada da fração em peso como uma função da temperatura. O mecanismo de separação é análogo àquele de copolímeros de etileno, pelo que o teor molar do componente cristalizável (etileno) é o fator primário que

determina a temperatura diferente eluição. No caso de copolímeros de propileno, é o teor molar de unidades de propileno isotáctico que determina prioritariamente a temperatura de eluição.

- 5 Um fator estatístico que pode ser usado para descrever a distribuição de cristalinidade de um copolímero de propileno-etileno é a dissimetria, que é um dado estatístico que reflete a assimetria da curva de TREF para um polímero particular. A equação 1 representa
10 matematicamente o índice de dissimetria, S_{ix} , como uma medida desta assimetria.

Equação 1:

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

O valor T_{Max} , é definido como a temperatura da maior fração molar eluindo entre 50 e 90°C na curva de TREF. T e w são a temperatura de eluição e a fração em peso, respectivamente, de uma iésima fração arbitrária na distribuição de TREF. As distribuições foram normalizadas (a soma dos w_i é igual a 100%) com relação à área total da curva eluindo acima de 30°C. Portanto, o índice reflete apenas o formato do polímero cristalizado e qualquer polímero cristalizado (polímero ainda em solução a abaixo de 30°C) foi omitido do cálculo mostrado na equação 1. Em um aspecto particularmente preferido da corrente invenção, o índice de dissimetria para o copolímero de propileno-etileno é maior que (-1,2), preferivelmente maior que -1,0, mais preferivelmente maior que -0,8 e ainda mais preferivelmente maior que -0,7, e em algumas situações maior que -0,60. Um tal índice de dissimetria é indicativo de um copolímero de propileno-etileno tendo uma distribuição de cristalinidade ampla.
30

Adicionalmente ao índice de dissimetria, outra medida da largura da curva de TREF (e, daí, uma medida da largura

da distribuição de cristalinidade de um copolímero) é a Temperatura de Eluição Mediana do quartil eluente final (T_{M4}). A Temperatura de Eluição Mediana é a temperatura de eluição mediana de uma fração da distribuição TREF (o polímero ainda em solução a ou abaixo de 30°C é excluído do cálculo conforme discutido acima para o índice de dissimetria) que elui no final ou nas temperaturas mais altas.

A Faixa de Quartil de Temperatura Superior ($T_{M4} - T_{Máx}$) define a diferença entre a Temperatura de Eluição Mediana do quartil eluente final e a temperatura pico $T_{Máx}$. Neste aspecto particularmente preferido da invenção, os copolímeros de propileno- α -olefina apresentam distribuições de cristalinidade amplas indicadas em parte por uma Faixa de Quartil de Temperatura Superior de mais que 4,0°C, preferivelmente de pelo menos 4,5°C, mais preferivelmente de pelo menos 5°C, ainda mais preferivelmente de pelo menos 6°C, o mais preferivelmente de pelo menos 7°C, e em alguns casos de pelo menos 8°C e até pelo menos 9°C. Em geral, quanto maior o valor da Faixa de Quartil de Temperatura Superior, mais ampla a distribuição de cristalinidade do copolímero.

Adicionalmente, neste aspecto particularmente preferido, copolímeros de propileno-etileno exibem resultados inusitados e inesperados quando examinados por TREF. A distribuição tende a cobrir uma ampla faixa de temperatura de eluição enquanto que ao mesmo tempo dando um pico pronunciado, estreito. Adicionalmente, ao longo de uma ampla gama de incorporação de etileno, a temperatura pico, $T_{Máx}$, é próxima de 60°C a 65°C. Em copolímeros de propileno-etileno convencionais, para níveis semelhantes de incorporação de etileno, este pico move-se para temperaturas de eluição mais altas com incorporação mais baixa de etileno.

Para catalisadores de metalloceno convencionais, a relação aproximada da fração molar de propileno, X_p , para a temperatura de eluição de TREF no pico máximo, $T_{Máx}$, é

dada pela seguinte equação:

$$\text{Log}_e(X_p) = -289(273 + T_{\text{Máx}}) + 0,74$$

Para os copolímeros de propileno-etileno neste aspecto particularmente preferido, o log natural da fração molar de propileno, LnP , é maior que aquele dos metalocenos convencionais, conforme mostrado nesta equação:

$$\text{LnP} > -289(273 + T_{\text{Máx}}) + 0,75$$

Para copolímeros de propileno-alfa olefina exibindo um calor de fusão de menos que 20 Joules/grama, é preferivelmente indicada uma distribuição ampla de cristalinidade tanto para a determinação da fração altamente cristalina (HCF) usando DSC quanto para a determinação do desvio relativo de composição (RCD) usando GPC-FTIR. Estas análises são realizadas conforme segue:

A Fração Altamente Cristalina, HCF, é definida como a área parcial na curva de fusão por DSC para o copolímero de etileno-alfa olefina acima de 128°C. A área parcial é obtida primeiro obtendo o calor de fusão, então baixando uma linha vertical até 128°C e obtendo a área parcial acima de 128°C (relativamente à mesma linha base que foi usada para o calor de fusão). Os copolímeros de propileno-etileno utilizados em um aspecto particularmente preferido da corrente invenção têm um calor de fusão de menos que 20 Joules/grama e têm uma fração HCF maior que cerca de 0,1 J/g e um teor de etileno maior que cerca de 11% em peso, mais preferivelmente a HCF será maior que 0,2 J/g, e o mais preferivelmente a HCF será maior que cerca de 0,5 J/g e também terá um teor de etileno maior que cerca de 11% em peso.

A figura 4 mostra uma comparação de distribuições de cristalinidade amplas e estreitas por DSC para um copolímero de propileno-etileno (P-E 2) semelhante àquele copolímero de propileno-etileno de P/E-1 dos exemplos, exceto que tem uma taxa de fluxo de fundido de 12 gramas/10 min, um teor de unidades derivadas de etileno

de 15 por cento em peso, um calor de fusão de cerca de 9,6 J/g, e uma MWD de 2,46, e um copolímero de propileno- etileno catalisado por metalloceno tendo cerca de 13,7 por cento em peso de unidades derivadas de etileno e uma taxa 5 de fluxo de fundido de aproximadamente 150 g/10 minutos. A figura também mostra a área parcial da fração de alta cristalinidade (HCF) relativamente à área representando o calor de fusão.

Como uma alternativa ou adjunto ao método de DSC descrito 10 acima, a largura relativa da distribuição de cristalinidade para copolímeros de cristalinidade mais baixa poderá ser estabelecida usando metodologias de GPC- FTIR {tal como R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers*, v. 521, 15 págs. 270-276; R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 65, 98-100, 1991; P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing, E.T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers Using Size Exclusion Chromatography and 20 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer*, 43 (2002), 159-170]. Estes métodos, originalmente pretendidos para copolímeros baseados em etileno, poderão ser prontamente adaptados para os sistemas baseados em propileno para prover uma composição 25 de copolímero como uma função de peso molecular do polímero. Também se constatou que copolímeros de propileno-etylano exibindo distribuições composição amplas (com relação à incorporação de etileno), quando medidas conforme descrito no seguinte método de GPC-FTIR 30 exibem amplas distribuições de cristalinidade conforme indicado por altos valores de HCF no método de DSC descrito acima. Por este motivo, para os propósitos da corrente invenção, a distribuição de composição e a distribuição de cristalinidade serão consideradas como 35 congruentes, devido à largura relativa da distribuição de cristalinidade conforme indicada pela amplitude do valor de HCF para um copolímero de cristalinidade globalmente

baixa (i.e., calor de fusão de menos que 20 Joules/grama) corresponder a uma distribuição de com mais ampla conforme indicado pela grandeza de RCD (a ser descrito abaixo) medido por GPC-FTIR.

- 5 Os diversos parâmetros e especificações para a análise de GPC-FTIR são dados nas tabelas D e E. Espectros sequenciais são obtidos pelo sistema de GPC-FTIR enquanto frações de copolímero dissolvidas eluem da coluna de GPC (de maneira a decrescer o peso molecular) por um fluxo
10 apropriadamente dimensionado através da célula [Peça # 0820-2000, Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA]. Uma região de absorbância de 2750 cm^{-1} a 3050 cm^{-1} dentro de cada espectro de FTIR é integrada conforme mostrado na figura 5 e registrada como uma função do número de
15 espectro ou volume de eluição e é usada como uma muito boa aproximação da massa (ou concentração) em cada número de espectro ou volume de eluição no cromatograma de GPC. Esta área integrada é referida como a absorbância total do espectro e é adicionalmente normalizada dividindo pela
20 soma de toda a outra área total para todos os outros espectros. Esta área total normalizada é, portanto, igual à fração em peso do polímero total representado por um dado espectro (a um volume de eluição específico). Daí, a fração em peso de polímero eluído é a curva conformada
25 Gaussiana em cada uma das figuras 7 e 8 que é derivada das áreas totais normalizadas de cada espectro. A composição de polipropileno/etileno em cada conjunto de
espectros sequenciais (ou cada volume sucessivo de
eluição) é estimada usando a área parcial das
30 absorbâncias no espectro ocorrente em mais que 2940 cm^{-1} conforme mostrado na figura 5 usando uma curva de calibração (tal como, por exemplo, na figura 6). A calibração é preparada integrando à média de espectros eluídos para diversos copolímeros cuja composição foi
35 previamente determinada por NMR usando os métodos encontrados aqui. Daí, a composição (fração em peso de etileno) poderá ser determinada para cada espectro e

plotada como uma função do número de espectro ou volume de eluição. Estas distribuições são mostradas nas figuras 7 e 8.

Finalmente, a largura de qualquer distribuição de composição por GPC-FTIR (e pela definição descrita acima, a distribuição de cristalinidade relativa) poderá ser estimada comparando o teor de etileno máximo e mínimo (das frações) usando apenas os espectros com a absorbância total mais alta (i.é, a concentração de polímero mais alta) que quando somados dão 95% (em peso) do polímero eluído e ignorando os espectros com a absorbância total mais baixa (ou as "asas" na curva de GPC conforme mostrado nas figuras 7 e 8). Isto é necessário para evitar problemas surgindo de baixos sinais para ruídos. Os valores máximos e mínimos são escolhidos como o valor mediano dos três valores de etileno calculados mais altos e mais baixos, respectivamente, dentre os 95% (em peso) de espectros para os quais composições são calculadas. A diferença entre a composição de etileno máxima e a mínima dividida pela composição média calculada de todo o polímero de etileno é definida como o desvio composicional relativo ou RCD e é expresso em percentagem. Caso a espécie eluindo tendo o mais alto teor de etileno ocorrer a um peso molecular mais alto (i.é, em volumes de eluição mais iniciais) que a espécie tendo o mais baixo teor de etileno, então o valor de RCD é positivo, caso contrário ele é negativo. Copolímeros de propileno-etileno utilizados em um aspecto particularmente preferido da invenção exibem uma ampla distribuição de cristalinidade conforme definida por um RCD maior que cerca de 15%, mais preferivelmente maior que 30%, e o mais preferivelmente maior que 45%. Ademais, no aspecto mais preferido, os valores de RCD exibidos por estes copolímeros de propileno-etileno são positivos. Neste aspecto particularmente preferido, os copolímeros de propileno-alfa-olefina exibem tanto uma distribuição de

cristalinidade ampla como também, em média, têm cadeias poliméricas que apresentam uma incorporação mais alta de etileno e peso molecular mais alto relativamente às cadeias poliméricas incorporando quantidades mais baixas de etileno.

Os pesos moleculares são calculados a partir do peso molecular médio ponderal reportado, M_w , e o peso molecular médio numérico reportado, M_n , para cada polímero. Esses são obtidos de análises descritas em outros trechos deste documento. Cada número de espectro sequencial (ou volume de eluição) poderá ser convertido em um peso molecular resolvendo as seguintes equações simultâneas.

$$M_w = \sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s \quad M_n = \left[\sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^{-1} \quad \log M_s = m \cdot S + b$$

Nestas equações, S é um número de espectro (que é análogo ao volume de eluição) para cada um dos $N + 1$ ($0 \leq S \leq N$) espectros de FTIR sequenciais, M_s é o peso molecular no número de espectro, S e m e b são os coeficientes necessários para calcular o peso molecular em cada espectro S . Estas equações são facilmente resolvíveis usando ferramentas tais como o SOLVER* [Microsoft Corp., Redmond, WA], por exemplo, minimizando a seguinte função para a e b :

$$f(a,b) = \left[1 - \frac{Mw}{M_w} \right]^2 + \left[1 - \frac{Mn}{M_n} \right]^2 = \left[1 - \frac{Mw}{\sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s} \right]^2 + \left[1 - Mn \cdot \sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^2$$

Tabela D: Sumário de parâmetros de FTIR [Thermo Electron Corp., Waltham, MA]

INFORMAÇÕES DE COLETA DE DADOS	DESCRIÇÃO DO ESPECTRÔMETRO
Nº de varreduras de amostras: 32	Espectrômetro: Magna System 560
Intervalo de amostragem: 9,32 s	Fonte: IR
Resolução: 4,000	Detector: MCT/A
	Separador de feixe: KBr
Níveis de enchimento zero: 0	Espaçamento de amostra: 2,0000
Nº de pontos de varredura: 8480	Bits do digitalizador: 20
Nº de pontos de FFT: 8192	Veloc. do espelho: 3, 1647
Frequência do laser: 15797,3 cm ⁻¹	Abertura: 95,00
Posição pico interferograma: 4096	Ganho de amostra: 1,0
Apodização: Happ-Genzel	Filtro passa-alto: 200,0000
Nº de varreduras de fundo: 0	Filtro passa-baixo: 20000,0000
Ganho de fundo: 0,0	
	HISTÓRIA DE PROCESSAMENTO DE DADOS
Descrição de dados	Coleta de dados tipo: GC/IR
Nº de pontos: 1738	Tempo total de coleta: 30,01
Eixo X: números de ondas (cm ⁻¹)	Formato final: feixe único
Eixo Y: feixe único	Resolução: 4,000
Primeiro valor de X: 649,9036	de 649,9036 a 3999,7031
Último valor de X: 3999,7031	
Espaçamento de dados: 1,928497	Descrição de séries
	Valor mínimo: 0,1553
	Valor máximo: 30,0080
	Tamanho de passo: 0,1555
	Nº de espectros: 193

Tabela E:

Sumário de parâmetros de fluxo através de célula [Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA] e de GPC [Waters Corp., Milford, MA]

Interface de FTIR Polymer Labs (Peça # 0820-2000) com conexões líquidas no topo
Janelas de célula: Fluoreto de cálcio (Volume morto: 70 μ L, Comprimento de trajeto: 1 milímetro)
Instrumento de GPC: Waters 150C High Temperature GPC
Colunas: 4 x 300 x 7,5 milímetros Polymer Labs Mixed B 10 micra
Solvente: Percloroetileno (Sigma-Aldrich grau HPLC)
Taxa de fluxo: 1 mL/min
Concentração: 2,5 mg/mL
Injeção: 250 μ L
Temperaturas: 110°C

- 5 A figura 5 mostra um espectro de infravermelho para um copolímero de propileno-etenólico exemplificativo. O espectro é de um sistema de GPC-FTIR e mostra as regiões de esticamento de carbono-hidrogênio. As absorbâncias em frequências maiores que 2940 cm^{-1} são calculadas como uma fração da absorbância total de 2750 cm^{-1} a 3050 cm^{-1} e usadas para calcular a fração em peso do propileno.
- 10 A figura 6 mostra a calibração usada para calcular a fração em peso de propileno usando a área total e uma área parcial das absorbâncias em frequências maiores que 15 2940 cm^{-1} em um espectro de infravermelho tal como na figura 5.
- A figura 7 mostra a distribuição de composição para GPC-FTIR para o copolímero de propileno-etenólico (P-E 2) da figura 4. Os dados chave representados são a absorbância 20 normalizada total em cada espectro (volume de eluição), a fração de etenólico para cada espectro (volume de eluição), e o desvio relativo de composição ("RCD") para a distribuição de composição. As composições são calculadas apenas para 95% (em peso) dos espectros representando as 25 concentrações mais altas do polímero para evitar erros

causados por baixo sinal para ruído.

A figura 8 mostra a distribuição de composição por GPC-FTIR para um copolímero de propileno etileno de metalloceno tendo 13,7 por cento em peso de unidades derivadas de etileno (conforme calculado pelo método de NMR descrito anteriormente). Os dados chave representados são a absorbância normalizada total em cada espectro (volume de eluição), a fração de etileno para cada espectro (volume de eluição), e o desvio relativo de composição ("RCD") para a distribuição de composição. As composições são calculadas apenas para 95% (em peso) dos espectros representando as concentrações mais altas do polímero para evitar erros causados por baixo sinal para ruído.

15 Peso Molecular e Distribuição de Peso Molecular

O copolímero baseado em propileno tem uma distribuição de peso molecular (MWD), definida como o peso molecular médio ponderal dividido pelo peso molecular médio numérico (M_w/M_n) de 3,5 ou menos.

20 A distribuição de peso molecular dos polímeros é determinada usando cromatografia de permeação de gel (GPC) em uma unidade cromatográfica de alta temperatura da Polymer Laboratories PL-GPC-220 equipada com quatro colunas de leitos mistos (Polymer Laboratories (tamanho de partícula 20 micra)). A temperatura da estufa é de

25 160°C com a zona quente do auto-amostrador a 160°C e a zona aquecida a 145°C. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. A taxa de fluxo é de 1,0 mililitro/minuto e o tamanho da injeção é de 100 microlitros. São preparadas soluções com cerca de 0,2% em peso das amostras para injeção dissolvendo a amostra em 1,2,4-triclorobenzeno purgado com nitrogênio contendo 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160°C com misturação suave.

30 35 A determinação de peso molecular é deduzida usando dez padrões de poliestireno com distribuição estreita de peso molecular (da Polymer Laboratories, EasiCal PS1 variando

de 580-7.500.000 g/mol) em conjunto com seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de copolímero de propileno-etenos equivalentes são determinados usando coeficientes de Mark-Houwink para polipropileno apropriados (conforme descrito por Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, e A.M.G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3763-3782 (1984)) e poliestireno (conforme descrito por E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, *Macromolecules*, 4, 507 (1971)) na equação de Mark-Houwink:

$$\{N\} = KM^a$$

onde $K_{pp} = 1,90E-04$, $a_{pp} = 0,725$ e $K_{ps} = 0,702$.

Calorimetria de Varredura Diferencial

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica comum que também poderá ser usada para examinar a fusão e a cristalização de polímeros semi-cristalinos. Princípios gerais de medições de DSC e aplicações de DSC para estudar polímeros semi-cristalinos são descritos em textos padrões (p.ex., E.A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981). No aspecto particularmente preferido da invenção, copolímeros de propileno-etenos são utilizados na invenção e são caracterizados por uma curva de DSC com uma T_{me} que permanece essencialmente igual (a ou acima de 128°C, preferivelmente acima de 140°C) e uma $T_{máx}$ que decresce à medida que a quantidade de comonômero no copolímero é aumentada. T_{me} significa a temperatura na qual a fusão termina e $T_{máx}$ significa a temperatura pico de fusão, ambas conforme determinadas por aquele entendido no assunto a partir da análise de DSC usando dados da etapa de aquecimento final.

A análise por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) é determinada usando um modelo DSC Q1000 da TA Instruments, Inc. A calibração do DSC é feita conforme segue. Primeiro, uma linha base é obtida operando o DSC de -90°C até 290°C sem nenhuma amostra na panela de DSC de alumínio. Então, 7 miligramas de uma amostra fresca de

índio é analisada aquecendo a amostra até 180°C, resfriando a amostra até 140°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min seguido de manter a amostra isotermicamente a 140°C durante 1 minuto, seguido de aquecimento de 140°C a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o surgimento de fusão da amostra de índio são determinados e verificados como estando dentro de 0,5°C de 156,6°C para o surgimento da fusão e dentro de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de fusão. Então, água deionizada é analisada resfriando uma pequena gota de uma amostra fresca na panela de DSC de 25°C até -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min. A amostra é mantida isotermicamente a -30°C durante 2 minutos e aquecida até 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O surgimento da fusão é determinado e verificado como estando dentro de 0,5°C de 0°C.

Os copolímeros baseados em propileno são prensados a uma película fina a uma temperatura de 190°C. Cerca de 5 a 8 mg de amostra são pesados e colocados na panela de DSC. A tampa é recravada na panela para assegurar uma atmosfera fechada. A panela de amostra é colocada na célula de DSC e então aquecida a uma alta taxa de cerca de 100°C/min até uma temperatura de cerca de 30°C acima da temperatura de fusão. A amostra é mantida a esta temperatura durante cerca de 3 minutos. Então, a amostra é resfriada a uma taxa de 10°C/min até -40°C, e mantida isotermicamente naquela temperatura durante 3 minutos. Consequentemente, a amostra é aquecida a uma taxa de 10°C/min até a completa fusão.

Os dados de saída do DSC consistem de tempo (seg), temperatura (°C), e fluxo de calor (watts). Etapas subsequentes na análise de endotermas em fusão são conforme segue. Primeiro, o fluxo de calor é dividido pela massa da amostra para dar o fluxo de calor específico (unidade: W/g). Segundo, uma linha base é construída e subtraída do fluxo de calor específico para dar o fluxo de calor diminuído da linha base. Para as

análises apresentadas aqui, é usada uma linha base reta. O limite inferior de temperatura para a linha base é escolhido como o ponto no lado de alta temperatura da transição vítreia. O limite de temperatura superior para a 5 linha base é escolhido como uma temperatura de cerca de 5-10°C acima da complementação da endoterma de fusão. Não obstante uma linha base em linha reta teoricamente não ser exata, ela oferece mais facilidade e consistência de análise, e o erro introduzido é relativamente pequeno 10 para amostras com calores específicos de fusão de cerca de 15-20 Joules por grama ou maiores. Empregando uma linha base reta ao invés de uma linha base teoricamente mais correta não afeta substancialmente qualquer dos resultados ou conclusões apresentados abaixo, apesar de 15 que se esperaria que detalhes finos dos resultados mudassem com uma prescrição diferente da linha base instrumental.

As curvas de entalpia resultantes são analisadas para temperatura de fusão pico (que é a temperatura na qual o 20 fluxo de calor diminuído da linha base é um máximo (aqui a convenção é que o fluxo de calor para dentro da amostra é positivo)), temperaturas de surgimento e pico de cristalização, calor de fusão e calor de cristalização, T_{m_e} , e quaisquer outras análises de interesse. O fator 25 que é usado para converter calor de fusão em cristalinidade % em peso é 165 J/g = cristalinidade de 100% em peso. Com este fator de conversão, a cristalinidade total de um copolímero baseado em propileno (unidade: cristalinidade % em peso) é calculada 30 como 100% vezes o calor de fusão dividido por 165 J/g.

A medição de taxa de fluxo de fundido (MFR) é realizada de acordo com ASTM D-1238, Condição 230°C/2,16 quilogramas (kg) de peso. Conforme com o índice de fusão, a taxa de fluxo de fundido é inversamente proporcional ao 35 peso molecular do polímero. Portanto, quanto mais alto o peso molecular, mais baixa é a taxa de fluxo de fundido, apesar de que a relação não é linear.

INTERPOLÍMERO DE ETILENO-ALFA OLEFINA HOMOGÊNEO OPCIONAL

O interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo usado na mistura preferivelmente é um interpolímero de unidades derivadas de etileno e um comonômero de alfa-olefina C₄-C₂₀. Os comonômeros de alfa-olefina preferidos são alfa-olefinas C₄ a C₁₂, mais preferivelmente alfa-olefinas C₄ a C₈ e 4-metil-1-penteno, ainda mais preferivelmente alfa-olefinas C₄, C₆ e C₈, e o mais preferivelmente, 1-octeno.

O interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo compreende 91 a 97 moles por cento de unidades derivadas de etileno com o restante compreendendo uma alfa olefina.

Os interpolímeros de etileno-alfa olefina homogêneos são selecionados dentre polímeros de polietileno substancialmente linear e de polietileno linear ramificado homogêneo (ambos descritos mais detalhadamente abaixo). Os interpolímeros de etileno-alfa olefina poderão ser feitos usando processos de manufatura conhecidos daqueles entendidos no assunto, tais como processos em fase gasosa, solução, ou pasta. Exemplos de interpolímeros de etileno-alfa olefina homogêneos úteis na invenção são polietileno substancialmente linear etileno/1-octeno de etileno/1-octeno comercialmente disponível da The Dow Chemical Company sob a designação comercial "AFFINITY" e "ENGAGE", polietileno linear homogeneamente ramificado comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical DEXPlastomers (DSM/ExxonMobil Chemical) sob as designações comerciais "EXACT" e "EXCEED" e interpolímeros de etileno -alfa-olefina comercialmente disponíveis da Innovene (subsidiária do BP Group) sob a designação comercial "INNOVEX", copolímeros de etileno-alfa-olefina comercialmente disponíveis da Basell sob as designações comerciais "LUPOLEX" e "LUFLEXEN", e copolímeros de etileno-alfa olefina comercialmente disponíveis da Mitsui Chemicals sob a designação comercial "TAFMER".

Um polietileno é qualquer polímero compreendendo mais que setenta moles por cento de unidades repetitivas de -CH₂-

CH_2 - derivadas de monômero de etileno. Interpolímeros incluem copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, e polímeros de ordem superior de etileno e olefinas de C₄ a C₂₀.

5 "Polietileno substancialmente linear" é polietileno conforme descrito nas patentes U.S. n°s 5.272.236 e 5.278.272.

"Polietilenos lineares homogeneamente ramificados" são polietilenos rendo um CDBI maior que 50% conforme 10 calculado de acordo com WO 1993004486(A1) usando o equipamento e procedimentos conforme descritos na patente U.S. n° 5.008.204, tais como polietilenos comercialmente disponíveis da Exxon Chemical Company sob a designações comerciais "EXCEED" e "EXACT".

15 O índice de fusão ("MI") do interpolímero de etileno-alfa olefina é de 0,1 a 1500 g/10 min, mais preferivelmente de 0,3 a 20 g/10 min, ainda mais preferivelmente de 0,5 a 15 g/10 min, o mais preferivelmente de 1 a 10 g/10 min. A medição do índice de fusão ("MI") é realizada de acordo 20 com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 quilogramas (kg) de peso, antigamente conhecida como "Condição E" e também como MI ou I₂. O índice de fusão é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero.

A densidade dos interpolímeros de etileno-alfa olefina 25 homogêneos é de 0,885 a 0,915 g/cm³, preferivelmente de 0,890 a 0,910 g/cm³, mais preferivelmente de 0,895 a 0,905 g/cm³, e o mais preferivelmente de 0,897 a 0,903 g/cm³ (medida em amostras moldadas por compressão a 190°C de acordo com ASTM D4703-00 e resfriadas usando o 30 procedimento B).

Os interpolímeros de etileno-alfa olefina homogêneos exibem um calor de fusão de 65 a 125 Joules/grama, preferivelmente de 75 a 115 Joules/grama, mais preferivelmente de 80 a 105 Joules/grama, e o mais 35 preferivelmente de 89 a 101 Joules/grama.

Os interpolímeros de etileno-alfa olefina homogêneos exibem uma temperatura pico de cristalização de 64°C a

94°C, preferivelmente de 69°C a 90°C, mais preferivelmente de 75°C a 83°C, e o mais preferivelmente de 76°C a 82°C. Os interpolímeros de etileno-alfa olefina homogêneos exibem uma temperatura de fusão pico de 78°C a 110°C, 5 preferivelmente de 84°C a 105°C, mais preferivelmente de 90°C a 101°C, e o mais preferivelmente de 92°C a 99°C. O interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo exibe um módulo flexional (secante 2%, de acordo com ASTM D790) para amostras moldadas por compressão usando a condição 10 anteriormente descrita de cerca de 27 a 131 MPa; preferivelmente de cerca de 35 a 101 MPa; mais preferivelmente de cerca de 45 a 78 MPa; e o mais preferivelmente de cerca de 51 a 70 MPa.

Preferivelmente, o interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo tem um índice de refração medido de acordo com 15 ASTM D542-00 de 1,496 a 1,516, mais preferivelmente de 1,503 a 1,509, e o mais preferivelmente de 1,505 a 1,507. Conquanto não se querendo ficar limitado por nenhuma teoria, acredita-se que limitando o índice de refração do 20 interpolímero de etileno-alfa olefina a estas faixas será particularmente benéfico para melhorar as propriedades óticas quando incorporado à composição inventiva, o que inclui o copolímero de polipropileno aleatório.

Os interpolímeros de etileno-alfa olefina homogêneos 25 estarão presentes em um nível de pelo menos 3 por cento em peso com base no peso do copolímero de propileno-etileno e o interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo presentes na composição, mais preferivelmente pelo menos 5 por cento em peso; e menos que 25 por cento 30 em peso; preferivelmente menos que 18 por cento em peso com base no peso total do copolímero de propileno-etileno e o interpolímero de etileno-alfa olefina presentes na composição.

A quantidade máxima de interpolímero de etileno-alfa 35 olefina a ser utilizada é limitada pela necessidade de compatibilidade entre o copolímero de propileno aleatório, o copolímero de propileno-etileno, e o

copolímero de etileno-alfa olefina homogêneo. Adicionalmente, interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo em excesso poderá conduzir a um aumento no esbranquiçamento por tensão.

5 ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO (MENOS QUE 2,0 MM):

Os artigos feitos a partir da composição poderão ser usados para uma ampla gama de aplicações. Eles serão particularmente úteis como recipientes rígidos para armazenamento de alimentos ou outras mercadorias líquidas

10 ou sólidas. Os artigos moldados por injeção exibirão um excelente equilíbrio entre rigidez (resistência à tração -carga de ruptura de 20 a 30 MPa conforme medições de acordo com ISO 527), tenacidade (Resistência ao Impacto com Dardo de pelo menos 7,5 J/mm medida a 23°C e de pelo

15 menos 0,43 J/mm medida a 0°C, ambas medidas de acordo com ISO 6603) e propriedades óticas (valores de névoa de menos que 50% medida em uma seção com 1,6 mm de espessura de um artigo moldado por injeção medida de acordo com ASTM 1003). Adicionalmente, artigos moldados por injeção

20 de parede fina feitos a partir da composição exibirão excelente comportamento de resistência ao esbranquiçamento por tensão conforme avaliada pelo efeito de esbranquiçamento resultante de um impacto de dardo em um ensaio de Impacto com Dardo de acordo com ISO 6603.

25 EXEMPLOS

P-E 1 é uma mistura de (1) 85 por cento em peso de um copolímero de propileno-etileno tendo uma taticidade de triade de pelo menos 93%, um teor de etileno de aproximadamente 15 por cento em peso, uma densidade de

30 0,857 g/cm³, um calor de fusão de 9,6 Joules/grama, uma taxa de fluxo de fundido de 8 gramas/10 minutos, uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,5, e possui uma ampla distribuição de cristalinidade, que é feita usando o Catalisador A usando um método de polimerização

35 semelhante ao procedimento de polimerização descrito abaixo e (2) 15 por cento em peso de um polietileno substancialmente linear (E/O-1), que é um polietileno

substancialmente linear de etileno-1-octeno comercialmente disponível da The Dow Chemical Company sob a designação comercial AFFINITY PL 1280 tendo um teor de etileno de 81 por cento em peso, um teor de octeno de 19 por cento em peso, uma densidade de 0,900 g/cm³, um índice de fusão de 6 gramas/10 minutos, um I₁₀/I₂ de 8, uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 2,3 e exibe um calor de fusão de 95 Joules/grama. A mistura tem uma taxa de fluxo de fundido de 8 gramas/10 minutos.

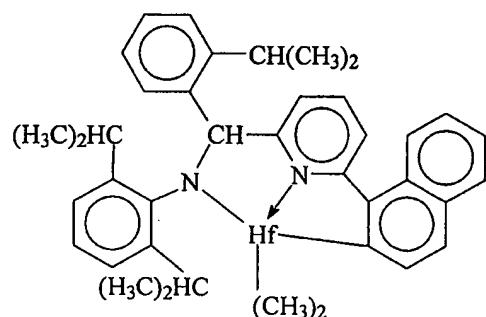
RCP-1 é um copolímero de polipropileno aleatório nucleado comercialmente disponível da The Dow Chemical Company sob a designação R798-42RN, que é feito com um catalisador de Ziegler-Natta. A resina tem uma taxa de fluxo de fundido de 42 g/10 min, contém 2000 ppm de Geniset LM-30 (um aditivo nucleante/clarificador tipo de sorbitol). A resina continha 96,3 por cento em peso de unidades derivadas de propileno e 3,7 por cento em peso de unidades derivadas de etileno.

E/O-2 é um polietileno substancialmente linear de etileno-1-octeno comercialmente disponível da The Dow Chemical Company sob a designação comercial AFFINITY EG8185 tendo um teor de etileno de 69 por cento em peso, um teor de octeno de 31 por cento em peso, uma densidade de 0,885 g/cm³, um índice de fusão de 30 gramas/10 minutos, um I₁₀/I₂ de 7,2, uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 2,2.

Catalisador A

Síntese do Catalisador A

Háfnio, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-a-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftanlenil-κN¹, κN²]dimetila



a) 2-Formil-6-bromopiridina. Este composto é sintetizado de acordo com procedimentos da literatura, Tetrahedron Lett., (2001) 42, 4841.

5 b) 6-Bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina). Um frasco de fundo redondo de 3 gargalos, de 500 mL, é carregado com uma solução de 2-formil-6-bromopiridina (72,1 g, 383 mmoles) e 2,6-diisopropilanilina (72,5 g, 383 mmoles) em 500 mL de tolueno anidro contendo peneiras moleculares com tamanho de poros de 0,3 nm (6 g), e 80 mg de *p*-TsoH. O reator é equipado com um condensador, um agitador mecânico de topo e um poço de termopar. A mistura é aquecida até 70°C sob N₂ durante 12 h. Após filtração e remoção dos voláteis sob pressão reduzida, um óleo marrom é isolado. O rendimento foi de 109 g, 81,9 por cento.

10 GC/MS 346 (M⁺), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

15 c) 6-(1-Naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina. Ácido naftilborônico (54,5 g, 316 mmoles) e Na₂CO₃ (83,9 g, 792 mmoles) são dissolvidos em 200 mL de H₂O/EtOH a 1:1 desgaseificado. Esta solução é adicionada a uma solução em tolueno (500 mL) de 6-bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)-iminopiridina (109 g, 316 mmoles). Dentro de uma caixa seca, 1 g (0,86 mmol) de 20 tetraquis(trifenil-fosfina)paládio(0) é dissolvido em 50 mL de tolueno desgaseificado. A solução é removida da caixa seca e carregada no reator purgado com nitrogênio. A solução bifásica é vigorosamente agitada e aquecida a 70°C durante 4-12 horas. Após resfriar à temperatura 25 ambiente, a fase orgânica é separada, a camada aquosa é lavada com tolueno (3 x 75 mL), então os extractos orgânicos são lavados com H₂O (3 x 200 mL) e secados sobre MgSO₄. Após remover os voláteis sob pressão reduzida, o óleo amarelo claro resultante é purificado 30 por recristalização a partir de metanol para dar um sólido amarelo. Rendimento 109 g, 87,2 por cento; pf 142-144°C.

NMR H¹ (CDCl₃) δ 1,3 (d, 12H), 3,14 (m, 2H), 7,26 (m, 3H), 7,5-7,6 (m, 5H), 7,75-7,8 (m, 3H), 8,02 (m, 1H), 8,48 (m, 2H).

NMR C¹³ (CDCl₃) δ 23,96, 28,5, 119,93, 123,50, 124,9 3, 5 125,88, 125,94, 126,49, 127,04, 127,24, 128,18, 128,94, 129,7, 131,58, 134,5, 137,56, 137,63, 138,34, 148,93, 154,83, 159,66, 163,86.

GC/MS 396 (M⁺), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

d) 2-Isopropilfenil lítio. Dentro de uma caixa de luvas em atmosfera inerte, n-butil lítio (52,5 mmol, 21 mL de 2,5M e, hexanos) é adicionado por funil de adição ao longo de um período de 35-45 min a uma solução em éter (50 mL) de 2-isopropil bromobenzeno (9,8 g, 49,2 mmoles). Depois de completada a adição, a mistura é agitada lentamente à temperatura ambiente durante 4 h. Então, o solvente éter é removido sob vácuo da noite para o dia. No dia seguinte, hexano é adicionado ao sólido branco restante e a mistura é filtrada, lavada com hexano adicional, e então secada a vácuo. 2-Isopropilfenil lítio (4,98 g, 39,52 mmoles) é coletado na forma de um pó brilhante. Uma segunda colheita de produto (0,22 g) é obtida mais tarde de uma segunda filtração do filtrante hexano original.

NMR H¹ (*d*₈- THF) δ 1,17 (d, J=6,8 Hz, 6H), 2,91 (sept, J=6,8, 1H), 6,62-6,69 (multipletes, 2H), 6,77 (d, J=7,3 Hz, 1H), 7,69 (multiplete, 1H).

NMR C¹³ (*d*₈- THF) δ 25,99, 41,41, 120,19, 122,73, 122,94, 142,86, 160,73, 189,97.

e) 2-piridinametanamina, *N*-[2,6-bis(1-metiletifenil)-a-[2(1-metiletítil)fenil]-6-(naftanlenila)]. A imina, 6-(1-naftil)-2-[2,6-diisopropilfenil]imino]piridina da etapa c) (2,20 g, 5,6 mmoles) é magneticamente agitado como uma pasta em 60-70 mL de éter seco ou sob atmosfera de nitrogênio. Uma solução em éter de 2-isopropilfenil lítio (1,21 g, 9,67 mmoles em 25 mL de éter seco) é adicionada usando uma seringa ao longo de um período de 4-5 min. Após completada a adição, uma pequena amostra é removida,

resfriada com NH₄Cl e a camada orgânica analisada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) para verificar o consumo completo do material de partida. O restante da reação é resfriado pela adição cuidados, 5 lenta de NH₄Cl 1N (10 mL). A mistura é diluída com mais éter e a camada orgânica lavada duas vezes com salmoura, secada (Na₂SO₄), filtrada, e extraída com solvente sob pressão reduzida. O produto bruto obtido na forma de um óleo vermelho grosso (2,92 g; rendimento teórico = 2,87 10 g) é usado sem purificação adicional.

NMR H¹ (CDCl₃) δ 0,96 (d, J=6,6 Hz), 3H), 1,006 (d, J=6,8 Hz, 3H), 1,012 (d, J=6,8 Hz, 6H), 1,064 (d, J=6,8 Hz, 6H), 3,21-3,34 (multipletes, 3H), 4,87(br s, NH), 5,72 (s, 1H), 6,98 (d, J=7,6 Hz, 1H) 7,00-7,20 (multipletes, 15 7H), 7,23-7,29 (multipletes, 4H), 7,51 (d, J=7,1 Hz 1H), 7,60-7,65 (multipletes, 2H), 7,75 (multiplete, 1H), 8,18 (multiplete, 1H).

NMR C¹³ (CDCl₃) δ 23,80, 24,21, 24,24, 24,36, 28,10, 28,81, 67,08, 120,20, 122,92, 123,96, 124,42, 125,35, 20 125,81, 126,01, 126,28, 126,52, 126,58, 126,65, 127,80, 128,52, 128,62, 129,25, 131,82, 134,52, 136,81, 138,82, 140,94, 143,37, 143,41, 146,66, 159,05, 162,97.

f) Háfnio, [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-a-[2-(1-metiletil) fenil]-6-(1-naftanlenil-κN¹, κ N²]dimetila
25 Um jarro de vidro é carregado com 8,89 mmoles do ligante da etapa e) dissolvidos em 30 mL de tolueno. A esta solução são adicionados 8,98 mmoles de n-BuLi (solução 2,5M em hexanos) com seringa. Esta solução é agitada durante 1 hora, então 8,89 mmoles de HfCl₄ são 30 adicionados. O jarro é tampado com um condensador de refluxo refrigerado a ar e a mistura é aquecida ao refluxo durante 1 hora. Após resfriar, 31,1 mmoles de MeMgBr (3,5 equivalentes, solução 3,0M em éter dietílico) são adicionados com seringa e a mistura resultante é 35 agitada da noite para o dia à temperatura ambiente. Solvente (tolueno, hexanos e éter dietílico) é removido da mistura reagente usando um sistema de vácuo ligado à

caixa seca. Tolueno (30 mL) é adicionado ao resíduo e a mistura é filtrada, e o resíduo (saís de magnésio) é lavado com tolueno adicional (30 mL). O solvente é removido por vácuo da solução de tolueno combinada, e 5 hexano é adicionado, e então removido por vácuo. Hexano é novamente adicionado e a pasta resultante é filtrada e o produto lavado com pentano para dar o desejado produto na forma de um pó amarelo.

NMR H¹ (C₆D₆): δ 8,58 (d, J=7,8 Hz, 1H), 8,25 (d, J=8,4 Hz, 1H), 7,82 (d, J=7,5 Hz 1H), 7,72 (d, J=6,9 Hz 1H), 7,50 (d, J=8,1 Hz 1H), 7,36-7,27 (multipletes, 3H), 7,19-6,99 (multipletes, 7H), 6,82 (t, J=8,1 Hz, 1H), 6,57 (s, 1H), 6,55 (d, J=7,8 Hz, 1H), 3,83 (septeto, J=6,9 Hz, 1H), 3,37 (septeto, J=6,9 Hz, 1H), 2,89 (septeto, J=6,9 Hz, 1H), 1,38 (d, J=6,6 Hz, 3H), 1,37 (d, J=6,9 Hz, 3H), 1,17 (d, J=6,9 Hz, 3H), 1,15 (d, J=7,2 Hz, 3H), 0,96 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,69 (d, J=5,4 Hz, 3H), 0,39 (d, J=6,9 Hz), 3H).

Procedimento Geral para Copolimerização em Solução em 20 Laço Contínuo de Propileno-Etileno

Os copolímeros de propileno-etileno usados nos exemplos são feitos usando um método de polimerização semelhante ao procedimento de polimerização descrito abaixo. O Catalisador A é usado para manufaturar todos os 25 copolímeros de propileno-etileno dos exemplos.

O processo de polimerização é exotérmico. São liberadas ~900 BTU por libra de propileno polimerizado e ~1.500 BTU por libra de etileno polimerizado. A consideração de design de processo primária é como remover o calor de 30 reação. Os copolímeros de propileno-etileno são produzidos em um reator de laço de polimerização em solução, de baixa pressão, constituído de um cano de laço de 3" mais dois trocadores de calor, o volume total dos quais é de 31,4 galões. Solvente e monômero (propileno) 35 são injetados no reator como um líquido. O gás comonômero (etileno) é plenamente dissolvido no solvente líquido. A alimentação é resfriada até 5°C antes da injeção no

reator. O reator opera a concentrações de polímero iguais a 18% p/p. O aumento adiabático da temperatura da solução é responsável pela remoção de algum calor da reação de polimerização. Os trocadores de calor dentro do reator 5 são utilizados para remover o restante do calor de reação, permitindo o controle de temperatura do reator em 105°C.

O solvente usado é uma fração iso-parafínica de alta pureza adquirida da Exxon chamada de Isopar E. Propileno 10 fresco é passado através de um leito de Selexsorb COS para purificação antes da misturação com a corrente de reciclagem (contém solvente, propileno, etileno, e hidrogênio). Após a misturação com a corrente de reciclagem, a corrente combinada é passada através de um 15 leito de 75% p/p de Peneira Molecular 13X e 35% p/p de Selexsorb CD para purificação adicional antes de usar uma bomba de alimentação de alta pressão (700 psig) para bombear o conteúdo ao reator. Etíleno fresco é passado através de um leito de Selexsorb COS para purificação 20 antes de comprimir a corrente a 750 psig. Hidrogênio (um telogênio usado para reduzir o peso molecular) é misturado com o etileno comprimido antes dos dois serem 25 misturados/dissolvidos na alimentação líquida. A corrente total é resfriada até a temperatura de alimentação apropriada (5°C). O reator opera a 525 psig e uma 30 temperatura de controle igual a 105°C. A conversão de propileno no reator é mantida controlando a taxa de injeção de catalisador. A temperatura de reação é mantida controlando a temperatura da água através do lado da camisa do trocador de calor a 85°C. O tempo de residência 35 no reator é curto, 10 minutos. A conversão de propileno por passagem pelo reator é de 60% p/p.

Quando da saída do reator, água e aditivo são injetados 35 na solução de polímero. A água hidrolisa o catalisador, terminando a reação de polimerização. Os aditivos consistem de antioxidantes, 500 ppm de Irganox^{MR} 1010 e 1000 ppm de Irgafos^{MR} 168, que permanecem com o polímero

e atuam como estabilizantes para evitar a degradação do polímero enquanto em armazenamento antes da subsequente fabricação nas facilidades do usuário final. A solução pós-reactor é superaquecida da temperatura do reator para 5 230°C na preparação para uma desvolatilização de 2 estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte subaquático de pelotas. Vapores de solvente e monômero 10 saindo pelo topo dos desvolatilizadores são encaminhados para um coalescedor. O coalescedor remove polímero arrastado no vapor durante a desvolatilização. A corrente de vapor limpo deixando o coalescedor é parcialmente condensada através de uma série de trocadores de calor. A 15 mistura bifásica entra em um tambor de separação. O solvente e monômeros condensados são purificados (esta é a corrente de reciclagem descrita acima) e reutilizados no processo de reação. Os vapores saindo do tambor de separação, grande parte contendo propileno e etileno, são 20 enviados para um "block flare" e queimados.

MISTURANDO OS POLÍMEROS:

As composições poderão ser feitas de uma maneira simples e barata por processos conhecidos daquele medianamente entendido no assunto, tal como: (a) misturar a seco as 25 pelotas dos componentes; (b) alimentar diretamente as pelotas dos componentes através de um sistema de misturação (volumétrico ou gravimétrico) montado em uma extrusora de moldagem por injeção.

Devido à boa compatibilidade entre o copolímero de 30 propileno aleatório clarificado (que constitui a grande parte da matriz) e o copolímero de propileno-etileno (que está disperso na matriz), misturar a seco e alimentar a uma extrusora de moldagem por injeção de rosca única ou dupla misturará suficientemente os componentes. Também, 35 as composições da invenção poderão ser feitas por processos intra-reactor conhecidos daquele medianamente entendido no assunto, pelos quais componentes do polímero

são feitos em reatores e/ou etapas de polimerização individuais ou em série ou em paralelo, com o componente sendo combinado segundo uma "mistura intra-reactor".

As composições são moldadas por injeção formando artigos 5 com até 2 mm de espessura, de acordo com métodos conhecidos daquele medianamente entendido no assunto. Os artigos moldados por injeção de parede fina geralmente têm pelo menos 500 micra (μm).

Nos exemplos a seguir, baldes de onze (11) litros de 10 formato redondo com paredes de 1,6 mm de espessura e fundos chatos foram utilizados. Os componentes foram misturados a seco antes de alimentá-los à máquina. A máquina usada para moldar por injeção os baldes dos exemplos foi uma Nestal SynErgy 420 (rosca de extrusora 15 tamanho 70 mm). A extrusora foi operada com um perfil de temperatura tal que a temperatura do fundido fosse de 220°C.

Ensaios subsequentes nos baldes indicaram que eles exibem excelente resistência a esbranquiçamento por tensão. 20 As propriedades trativas e óticas foram medidas em corpos de ensaio cortados do meio do balde na direção do fluxo. As propriedades de Impacto com Dardo e de resistência ao esbranquiçamento por tensão foram medidas em corpos de ensaio cortados do fundo do balde.

25 Exemplos 1-4:

Tabela 1

Ex.	RCP-1	E/O-2	P-E 1	Taxa de Fluxo de Fundido da Composição (g/10 min)
1	92% p/p	8% p/p		Não Medida
2	92% p/p		8% p/p	Não Medida
3	95% p/p		5% p/p	Não Medida
4	92% p/p	5,5% p/p	2,5% p/p	Não Medida

As composições dos exemplos 1-4 são testadas para as propriedades mostradas na tabela 2.

Tabela 2

Exemplo Número	1	2	3	4
Impacto ao Dardo (ISO 6603 a 23°C)	6,99	11,13	8,45	8,41
Impacto ao Dardo (ISO 6603 a 0°C)	0,39	0,46	0,55	0,68
% Névoa (ASTM D1003) (espessura da seção do artigo moldado por injeção 1,6 mm)	46,3	47,2	45,8	45,2
Resistência à tração - carga de ruptura (ISO 527) (MPa)	22,35	22,32	23,72	22,59
Esbranquiçamento por tensão	Alto	Baixo	Baixo	Médio

Os dados na tabela 2 demonstram que todas as composições da invenção resultam em um excelente equilíbrio entre propriedades óticas, tenacidade e rigidez. O exemplo 4 mostra que quando o interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo adicional é utilizado em níveis acima dos níveis preferidos, a resistência ao esbranquiçamento por tensão poderá deteriorar resultando em níveis mais altos de esbranquiçamento por tensão. Para muitas aplicações de uso final, baixos níveis de esbranquiçamento por tensão são aceitáveis, mas níveis médios de esbranquiçamento por tensão não o são.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adequada para manufaturar artigos moldados por injeção, tendo uma espessura de parede de 500 µm a 2,0 mm, caracterizada pelo fato de compreender:
 - 5 (A) de 2 a 15% em peso de um copolímero de propileno-eteno tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas, o copolímero de propileno-eteno compreendendo:
 - (1) pelo menos 75% em peso de unidades derivadas de propileno e de 11 a 18% em peso de unidades derivadas de eteno;
 - (2) o copolímero de propileno-eteno tendo uma taxa de fluxo de fundido de 4 a 30 gramas/10 minutos;
 - (B) de 85 a 98% em peso de um copolímero de polipropileno aleatório tendo um teor de eteno de 2,0-5,0 por cento em peso, uma taxa de fluxo de fundido de 25 a 130 gramas/10 minutos e sendo que a taxa de fluxo de fundido é de 20 a 125 gramas/10 minutos; e
 - (C) de 500 a 2500 ppm em peso de aditivo nucleante/clarificador, baseado no peso do copolímero de polipropileno aleatório (B), sendo que a taxa de fluxo de fundido da composição é de 20 a 125 gramas/10 minutos e sendo uma seção com 1,6 mm de espessura do artigo moldado por injeção exibe:
 - 25 (1) Resistência ao Impacto com Dardo à temperatura ambiente (23°C) de acordo com ISO 6603 de pelo menos 7,5 J/mm;
 - (2) resistência à tração - carga de ruptura de acordo com ISO 527 entre 20 e 30 MPa;
 - 30 (3) Resistência ao Impacto com Dardo a 0°C de acordo com ISO 6603 de pelo menos 0,43 a 0,75 J/mm; e
 - (3) um valor de névoa de menos que 50%, de acordo com ASTM 1003.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a seção com 1,6 mm de espessura exibir baixo esbranquiçamento por tensão.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de o copolímero de propileno-
etileno ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de
menos que 3,5.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
5 caracterizada pelo fato de o aditivo
nucleante/clarificador ser um nucleante/clarificador do
tipo de sorbitol.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4,
caracterizada pelo fato de o nucleante/clarificador ser
10 selecionado dentre Geniset LM-30 (1,3,2,4-
di(metilbenzilideno)sorbitol e Millad 39888 (1,2,3,4-di-
meta,para-metilbenzilideno sorbitol).

6. Composição, de acordo com a reivindicação 4,
caracterizada pelo fato de o nucleante/clarificador estar
15 presente em um nível entre 800 e 2500 ppm, como base no
peso do copolímero de polipropileno aleatório na
composição.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 4,
caracterizada pelo fato de o nucleante/clarificador estar
20 presente em um nível entre 1700 e 2200 ppm, como base no
peso do copolímero de polipropileno aleatório na
composição.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de o copolímero de propileno-
25 etileno ter uma taxa de fluxo de fundido de 5 a 26 g/10
min.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de o copolímero de polipropileno
aleatório conter 3 a 4 por cento em peso de unidades
30 derivadas de etileno.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de o copolímero de polipropileno
aleatório ter uma taxa de fluxo de fundido de 30 a 60
g/10 min.

35 11. Composição, de acordo com a reivindicação 9,
caracterizada pelo fato de o copolímero de polipropileno
aleatório ter uma taxa de fluxo de fundido de 40 a 50

g/10 min.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição conter de 4 a 10 por cento em peso do copolímero de propileno-etileno.

5 13. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizada pelo fato de a seção com 1,5 mm de espessura da amostra moldada por injeção exibir:

(1) Impacto por dado à temperatura ambiente (23°C) de 7,5
10 a 15 J/mm;

com 1,5 mm de espessura da amostra moldada por injeção exibir:

(2) Impacto por dado a 0°C de 0,45 a 0,75 J/mm; e

(3) um valor para névoa de menos que 48% de acordo com
15 ASTM D1003.

14. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizada pelo fato de a composição incluir ainda um interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo.

20 15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo estar presente entre 3 e 25 por cento em peso com base no peso do copolímero de propileno-etileno e interpolímero de etileno-alfa olefina homogêneo.
25

16. Artigo moldado por injeção, de parede fina, caracterizado pelo fato de ter uma espessura de parede mínima entre 500 µm e 2,0 mm incorporando a composição conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a
30 15.

17. Artigo moldado por injeção, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de compreender engradados, caixas, baldes, artigos domésticos, móveis, copos para bebidas, tampas e fechamentos.

1/8

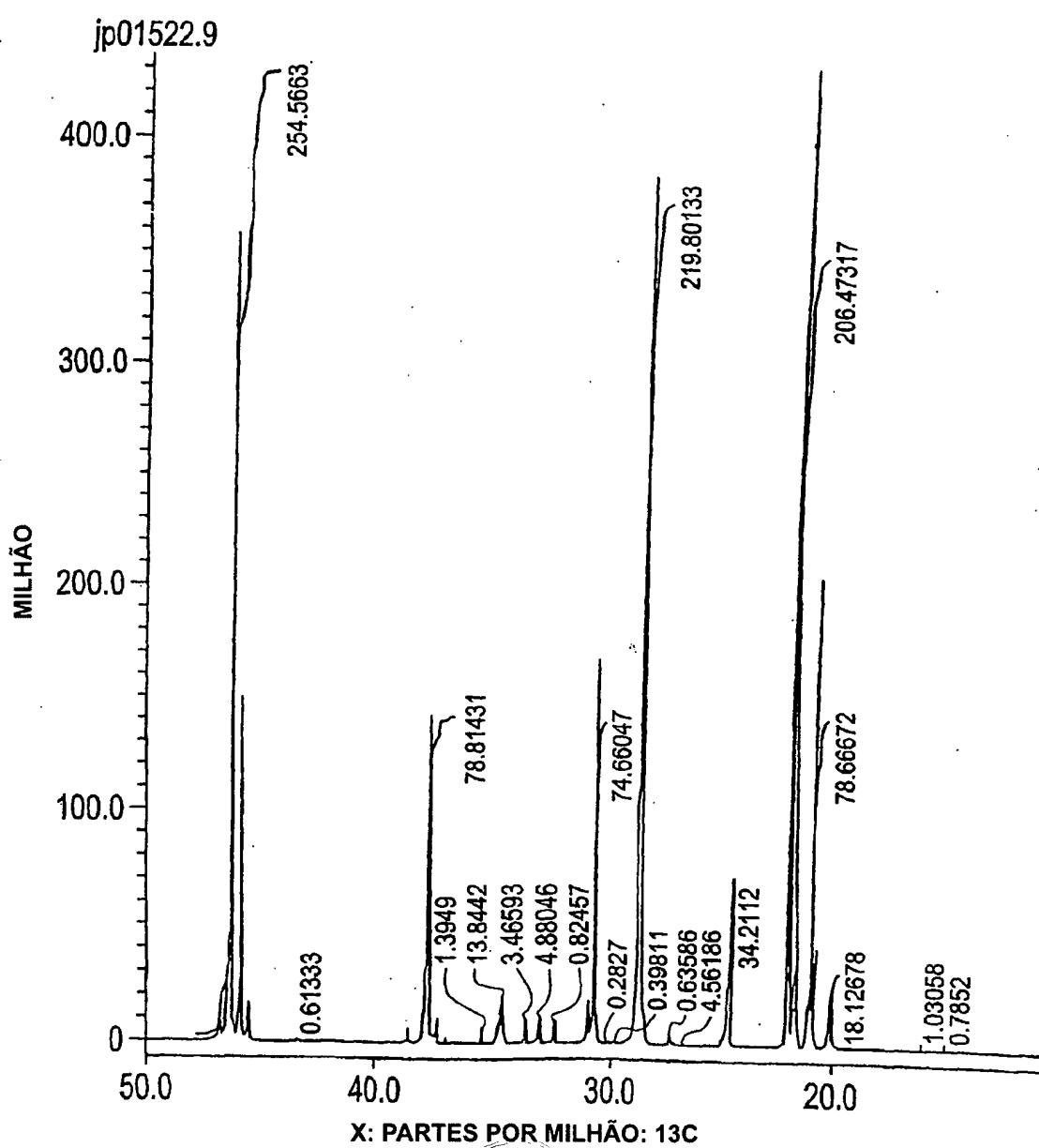


FIG.1

2/8

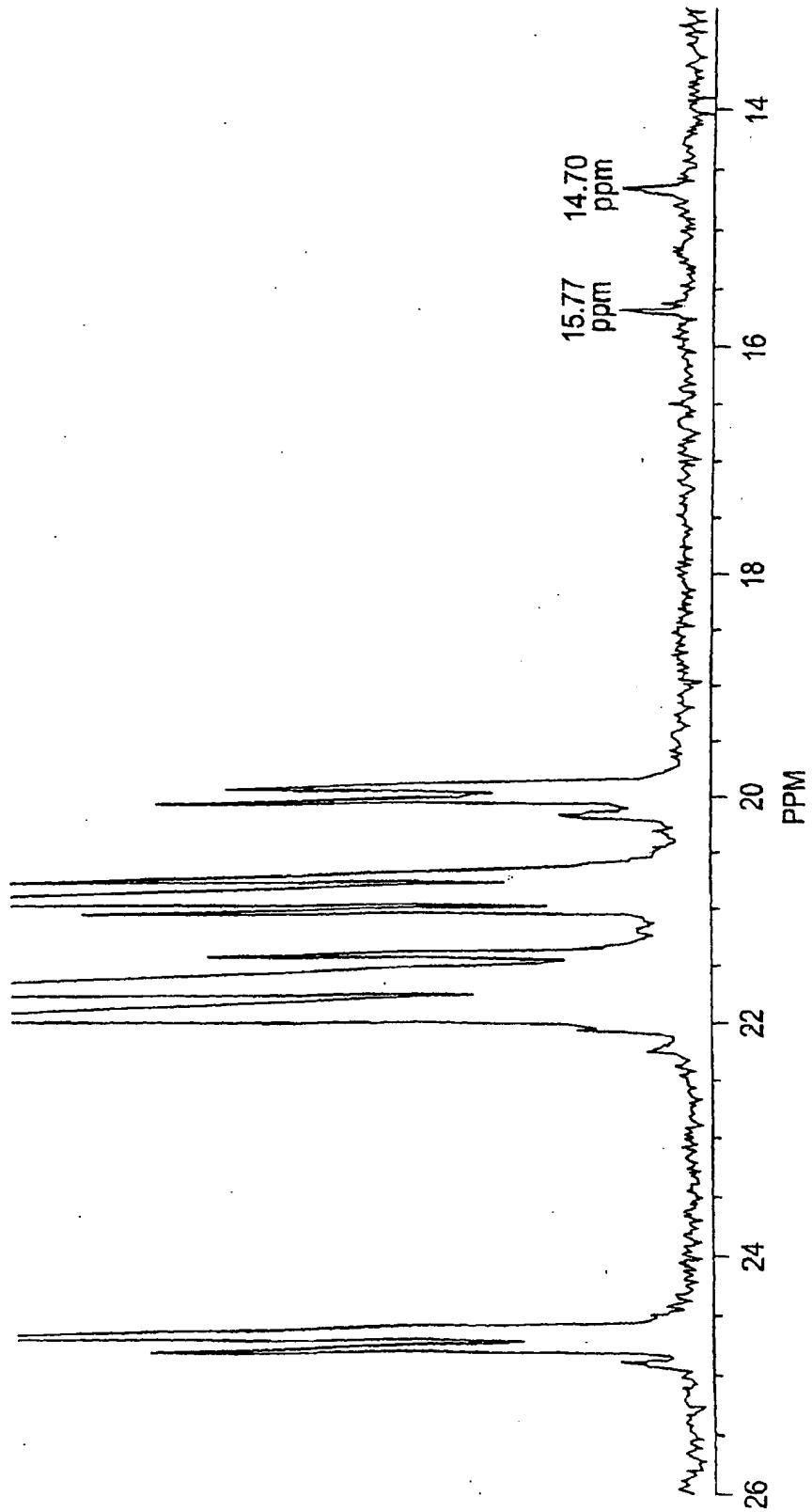


FIG.2

3/8

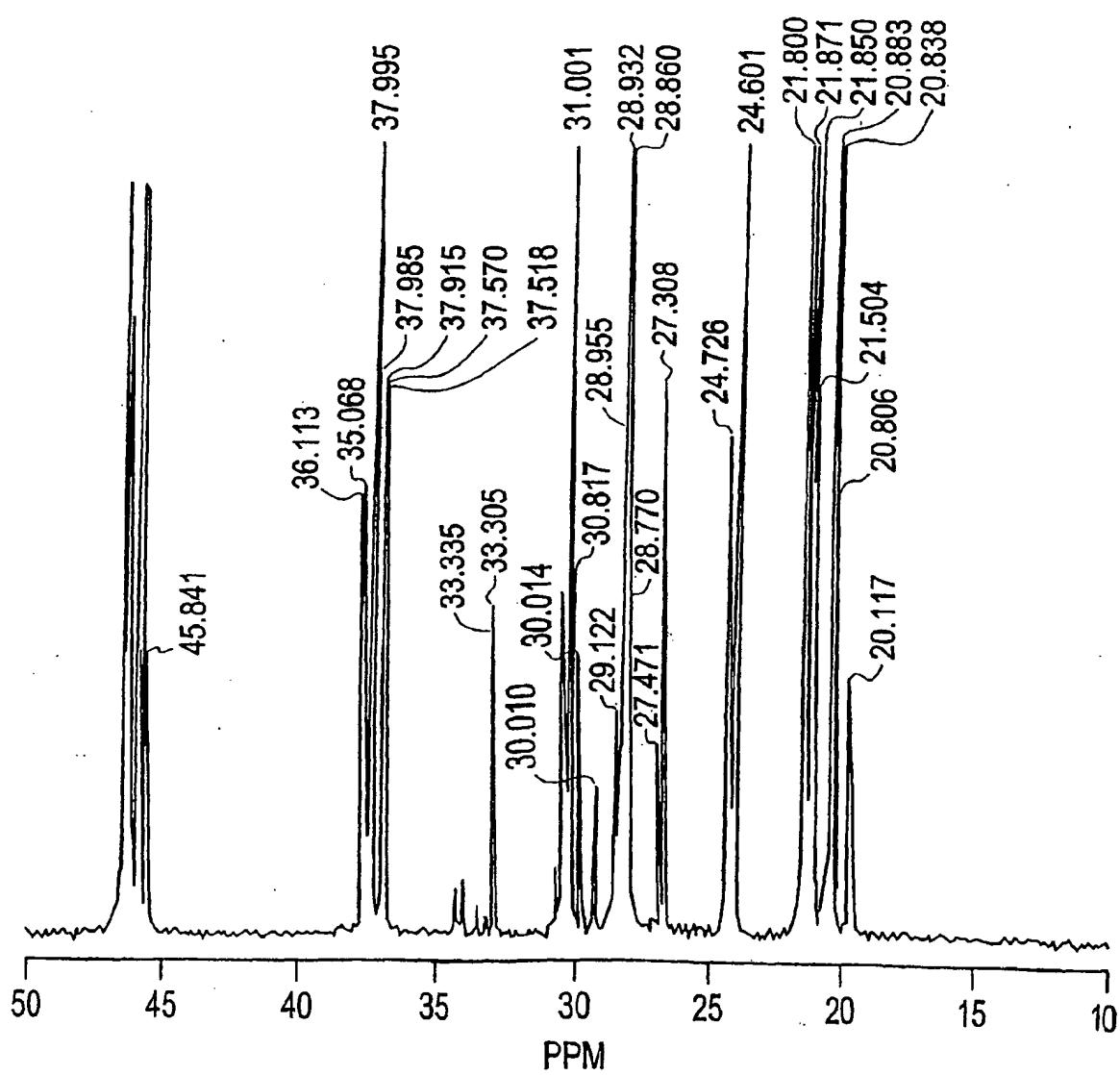


FIG.3

4/8

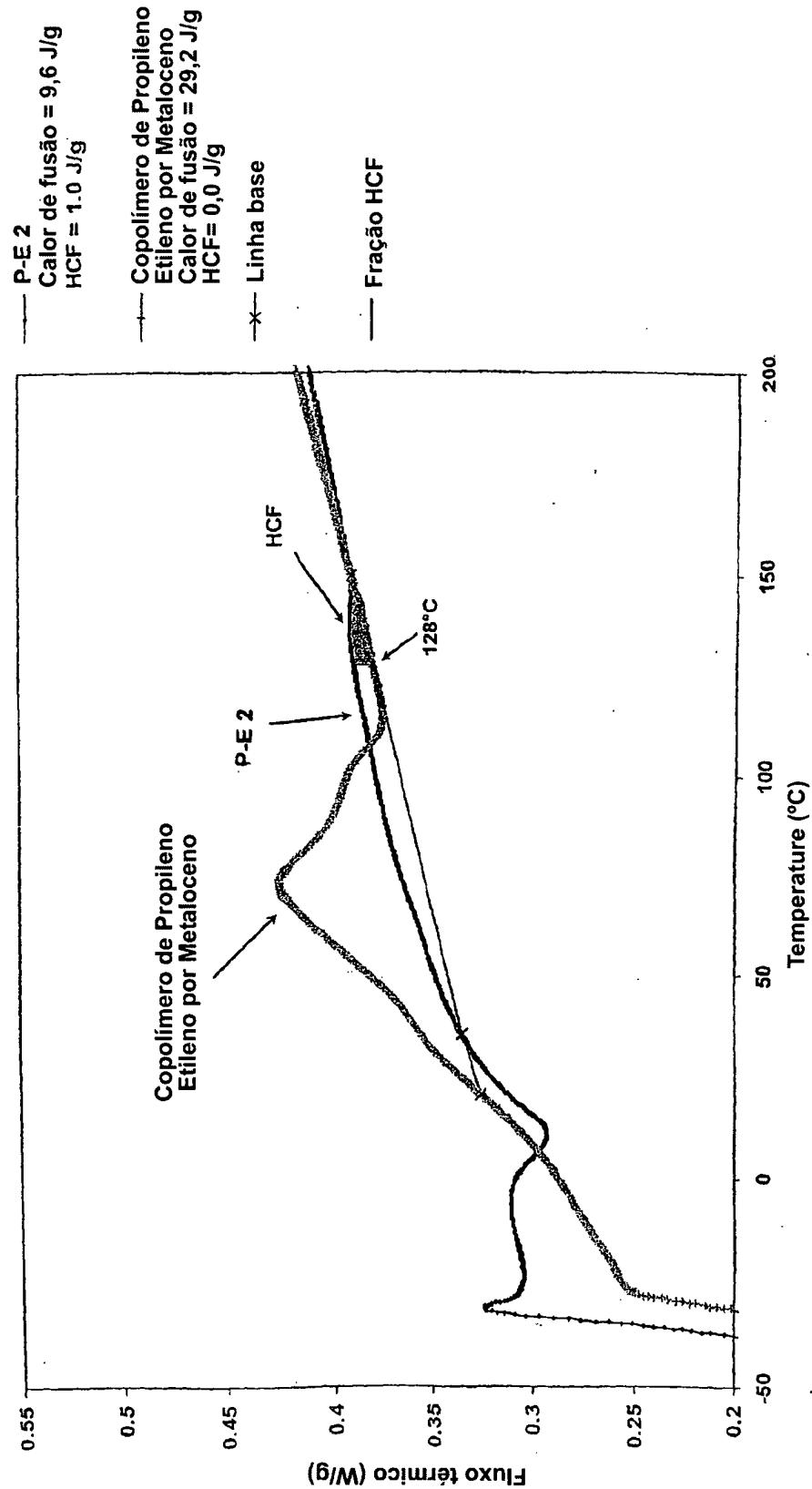


FIG.4

5/8

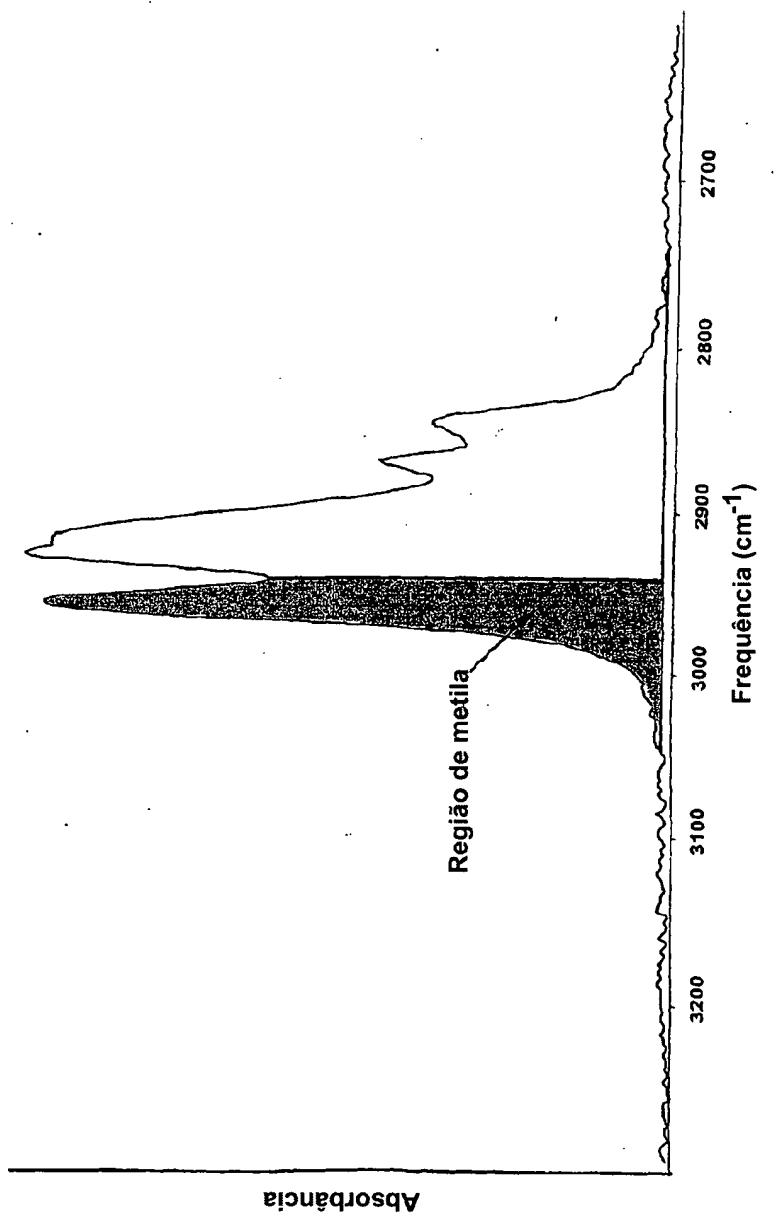


FIG.5

6/8

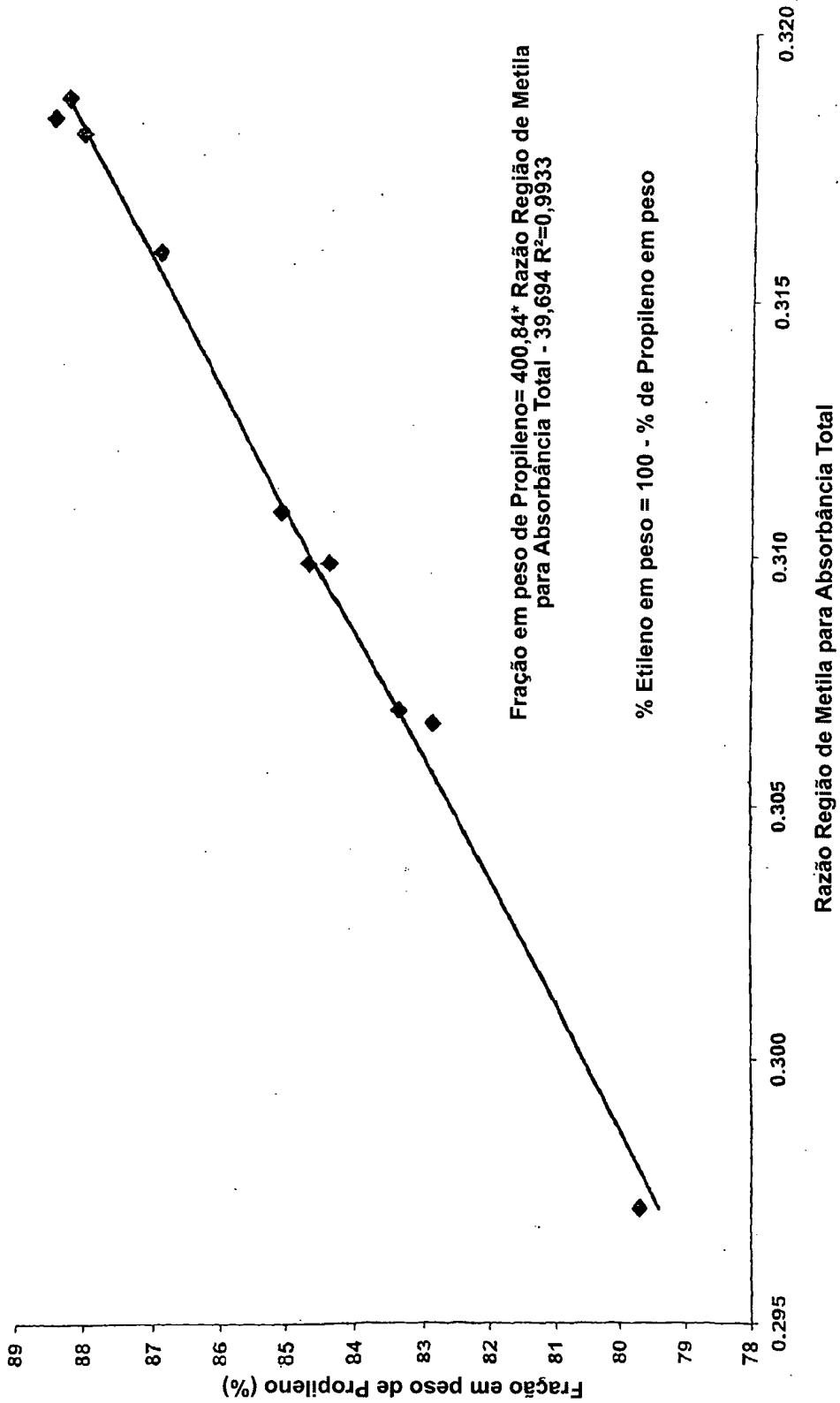


FIG.6

7/8

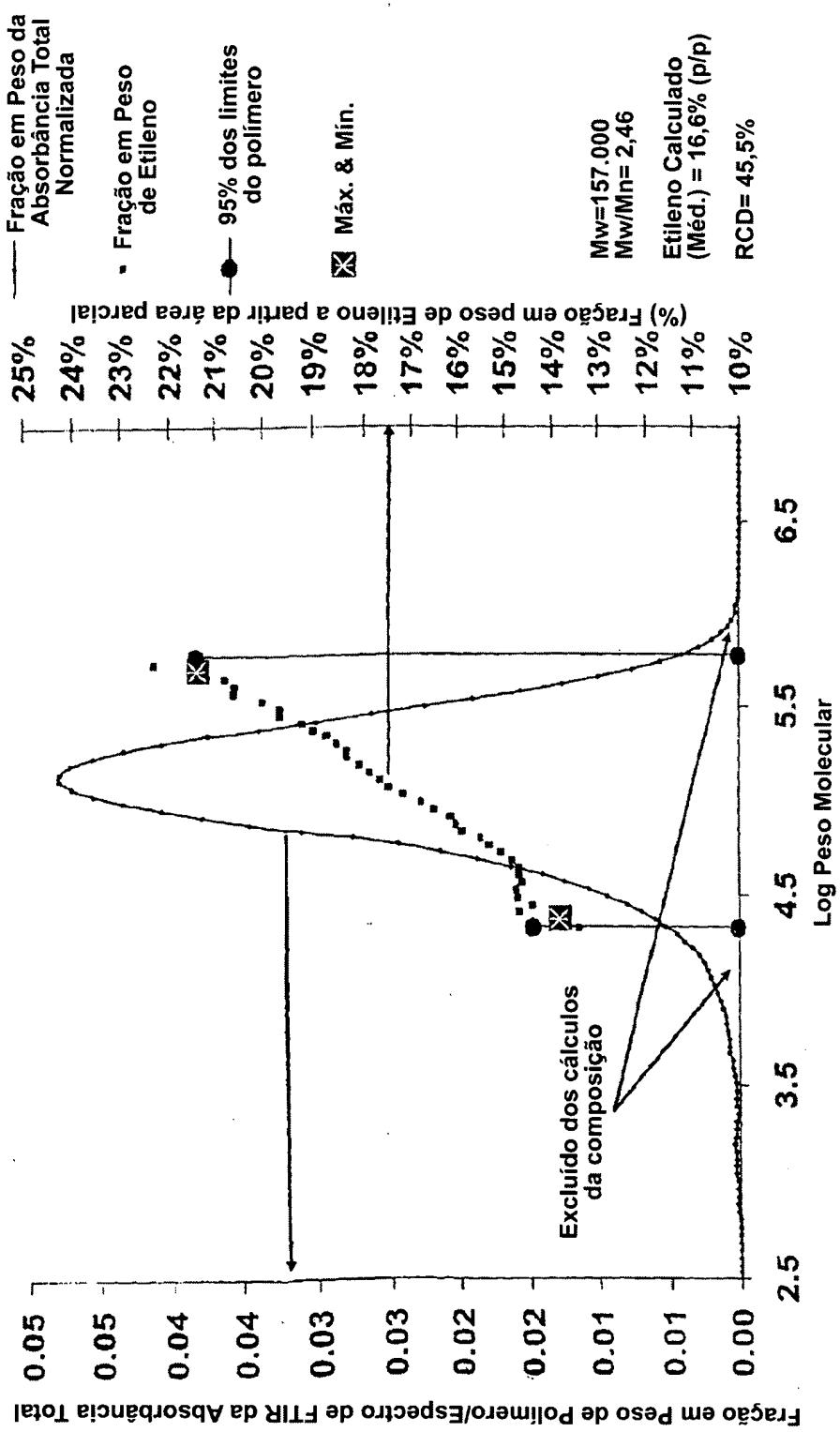


FIG.7

8/8

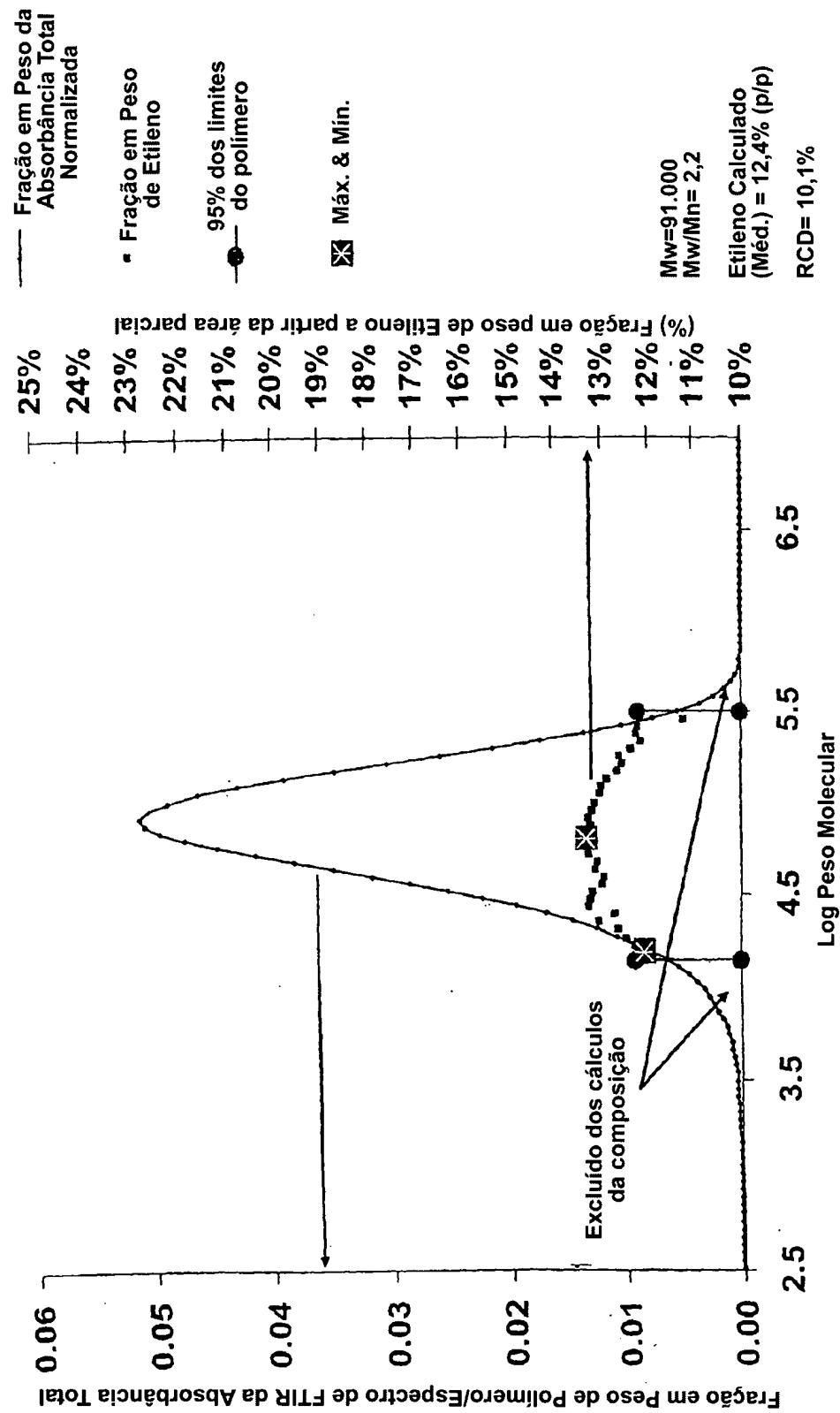


FIG.8

RESUMO

"COMPOSIÇÃO ADEQUADA PARA MANUFATURAR ARTIGOS MOLDADOS POR INJEÇÃO E ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO".

Composição adequada para manufaturar artigos moldados por
5 injeção, tendo uma espessura de parede de 500 µm a 2,0 mm, compreendendo: (A) de 2 a 15% em peso de um copolímero de propileno-etileno tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas; (B) de 85 a 98% em peso de um copolímero de polipropileno aleatório tendo um teor de etileno de 2,0-5,0 por cento em peso, uma taxa de fluxo de fundido de 25 a 130 gramas/10 minutos e sendo que a taxa de fluxo de fundido é de 20 a 125 gramas/10 minutos; e
10 (C) de 500 a 2500 ppm em peso de aditivo nucleante/clarificador (baseado no peso do copolímero de polipropileno aleatório). Tipicamente, a taxa de fluxo de fundido das composições é de 20 a 125 g/10 min, e o copolímero de propileno-etileno comprehende pelo menos 75% em peso de propileno e tem uma taxa de fluxo de fundido
15 de 4 a 30 g/10 min.

20