



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

(21) PI 0915663-1 A2



(22) Data do Depósito: 10/07/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 21/01/2010

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA COM BAIXO CLTE

(51) Int. Cl.: C08K 3/00; C08K 5/00; C08L 23/12; C08L 23/16; C08L 23/08.

(30) Prioridade Unionista: 14/07/2008 EP 08160347.4.

(71) Depositante(es): BOREALIS AG.

(72) Inventor(es): FRANZ BRANDSTETTER; KLAUS MAUREDER; MICHAEL TRANNINGER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009058815 de 10/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/006999 de 21/01/2010

(85) Data da Fase Nacional: 06/01/2011

(57) Resumo: "COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA COM BAIXO CLTE". A invenção refere-se a novas composições de poliolefina tendo um baixo coeficiente de expansão térmica (CLTE), elevado endurecimento e elevada fluxabilidade. As novas composições que contêm um copolímero de propileno heterofásico, uma carga inorgânica, um elastômero de alfa-olefinaetileno e pelo menos dois diferentes agentes de alfa-nucleação.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA COM BAIXO CLTE**".

A presente invenção refere-se a novas composições de poliolefina tendo um baixo coeficiente de expansão térmica (CLTE), elevado endurecimento e elevada fluxabilidade. Mas particularmente, a invenção se refere a uma composição de poliolefina que compreende um copolímero de propileno heterofásico, um elastômero de α -olefina/etileno, uma carga inorgânica e agente de α -nucleação.

As composições de poliolefina da presente invenção são especialmente úteis para aplicações automotivas, em que partes grandes são preparadas por meio de moldagem por injeção com tanto pouco fornecimento de energia quanto possível e em que partes grandes devem realizar altos requisitos com respeito a endurecimento e estabilidade dimensional térmica, por exemplo, painéis de carroceria.

Antecedentes da Invenção

Modernos materiais de polímero para partes exteriores do automóvel são muitas vezes compreendidos de misturas de acrilonitrilo butadieno estireno com poliamida (ABS/PA) ou misturas de policarbonato com polibutileno tereftalato (PC/PBT). Estes materiais são caracterizados por endurecimento de preferência elevado (módulo de tensão acima 2000 MPa) e por uma excelente superfície brilhosa de partes moldadas por injeção produzidas a partir deste. A desvantagem destes materiais é que eles têm um CLTE de preferência elevado, o que não os torna adequados para aplicações de lacuna zero, em que o material de polímero deve ter um CLTE tão fechado quanto possível àqueles de partes adjacentes de aço. Uma outra desvantagem destes materiais é sua baixa fluidez (elevada viscosidade), que os torna difíceis de processá-los durante a moldagem por injeção. Muito mais pressão e energia são necessária para completamente encher um molde com ABS/PA ou PC/PBT do que com uma poliolefina.

As composições de poliolefina atuais não são adequadas para estas aplicações no painel de carroceria, porque - se bem que seu CLTE é

mais baixo e a fluidez mais elevada do que para a maioria dos sistemas de ABS/PA e PC/PBT – presentes nas composições de poliolefina são deficientes no endurecimento.

Objetivo

5 É por esse motivo o objetivo da presente invenção para fornecer uma composição de poliolefina tendo um baixo CLTE, elevado endurecimento e que simultaneamente tem elevada fluxabilidade.

Surpreendentemente, o objetivo acima pode ser obtido com uma composição de poliolefina que compreende

10 a) de 50 a 70% em peso de um copolímero de propileno heterofásico que compreende

i. de 70 a 90% em peso, com base no peso do copolímero de propileno heterofásico de um homopolímero de propileno,

15 ii. de 10 a 30% em peso, com base no peso do copolímero de propileno heterofásico de uma borracha de etileno-propileno,

b) de 2 a 10% em peso de um elastômero de α -olefina/etileno, a α -olefina sendo uma C_4 - C_{10} α -olefina,

c) de 20 a 46% em peso de uma carga inorgânica e

20 d) pelo menos dois diferentes agentes de α -nucleação em uma quantidade total de 0,0011 a 2,0% em peso.

Como deve ser mostrado nos exemplos da seção, as composições de poliolefina de acordo com a invenção têm uma fluxabilidade que é tal boa quanto ou até mesmo melhor do que a fluxabilidade de outras composições de poliolefina no mercado. No entanto, o endurecimento e a temperatura de deformação térmica (HDT) são notavelmente melhorados e o CLTE é o mais baixo no campo. Comparado a composições de não poliolefina (ABS/PA e PC/PBT), as composições de poliolefina de acordo com a invenção são adicionalmente muito melhoradas na fluxabilidade. de acordo com a invenção, a
25 composição de poliolefina de acordo com a invenção que compreende de 50 a 70% em peso de um copolímero de propileno heterofásico. De preferência a
30 quantidade do copolímero de propileno heterofásico é de pelo menos 54% em peso, mais de preferência de pelo menos 57 % em peso. De preferência, a

quantidade do copolímero de propileno heterofásico não é de mais do que 66% em peso, mais de preferência de não mais do que 63% em peso. Se a quantidade do copolímero de propileno heterofásico é abaixo de 50% em peso, a fluidez da composição de poliolefina é reduzida. Se a quantidade do copolímero de propileno heterofásico é acima de 70% em peso o endurecimento é reduzido e o CLTE deve tornar-se também grande.

A MFR do copolímero de propileno heterofásico pode ser selecionada para produzir ótima processabilidade ao mesmo tempo que mantendo todas as outras propriedades desejadas. Por conseguinte, a MFR do copolímero de propileno heterofásico é de 5 a 70 g/10 min. De preferência a MFR do copolímero de propileno heterofásico é de 8 a 50 g/10 min, mais de preferência de 10 a 40 g/10 min, ainda mais de preferência de 13 a 30/10 min, mais de preferência de 16 a 25 g/10 min.

De acordo com a invenção, o copolímero de propileno heterofásico é compreendido de 70 a 90% em peso de um homopolímero de propileno e de 10 a 30% em peso de uma borracha de etileno-propileno. De preferência a quantidade de homopolímero de propileno é de 73 a 87% em peso, mais de preferência de 75 a 85% em peso, ainda mais de preferência de 77 a 83% em peso. Por conseguinte, a quantidade preferida de borracha de etileno-propileno é de 13 - 27% em peso, mais de preferência de 15 a 25% em peso, ainda mais de preferência de 17 a 23% em peso. Uma relação cuidadosamente selecionada de homopolímero de propileno para borracha de etileno-propileno contribui para a resistência ao impacto da composição de poliolefina e da mesma forma para o comportamento do encolhimento.

De preferência, o copolímero heterofásico tem um conteúdo de XCS a partir de 10 a 35% em peso. O conteúdo de XCS do copolímero heterofásico está relacionado à quantidade de borracha de etileno-propileno, mas não é necessariamente exatamente o mesmo. Por exemplo, a borracha de etileno-propileno pode compreender, da mesma forma, uma porção com concentração muito elevada em etileno, que é cristalina e por esse motivo insolúvel em xileno frio. Mais de preferência de, o copolímero heterofásico tem um conteúdo de XCS a partir de 12 a 30% em peso, ainda mais de pre-

ferência de 15 a 25% em peso e mais de preferência de 17 a 23% em peso.

Um parâmetro adicional, que é útil para regular bem as propriedades da composição de poliolefina da presente invenção é o conteúdo de etileno do conteúdo de XCS do copolímero de propileno heterofásico. Tem sido constatado que um conteúdo de etileno de preferência baixo ajuda a assegurar uma relação favorável entre a resistência ao impacto e o CLTE. Por conseguinte, o conteúdo de etileno do conteúdo de XCS do copolímero de propileno heterofásico está na faixa a partir de 20 a 50% em peso, de preferência de 25 a 45% em peso, mais de preferência de 30 a 40% em peso, mais de preferência de 32 a 37% em peso.

Ainda um outro parâmetro que pode ser empregado para configurar as propriedades da composição de poliolefina é a viscosidade intrínseca (IV) do conteúdo de XCS do copolímero de propileno heterofásico. De acordo com a invenção, a IV do conteúdo de XCS do copolímero de propileno heterofásico está em uma faixa de 1,5 a 4 dl/g, de preferência de 1,8 a 3,5 dl/g, mais de preferência de 2,0 a 3,0 dl/g, mais de preferência de 2,3 a 2,8 dl/g. Esta faixa foi constatada assegurar boas propriedades de impacto. A fim de alcançar o nível desejado de endurecimento, CLTE e HDT, a composição de poliolefina da invenção compreende uma carga inorgânica em uma quantidade selecionada. Por conseguinte, a composição de poliolefina de acordo com a presente invenção compreende uma carga inorgânica em uma quantidade a partir de 20 a 46% em peso, de preferência de 25 a 40% em peso, mais de preferência de 25 a 35% em peso, ainda mais de preferência de 29 a 33% em peso. Se a quantidade de carga inorgânica é acima de 46% em peso, a composição de poliolefina não tem a fluxabilidade necessário e não a resistência ao impacto necessária. Se a quantidade de carga inorgânica é abaixo de 20% em peso, sua contribuição para o endurecimento é também baixo e CLTE também elevado.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a carga inorgânica é selecionada a partir do grupo consistindo em talco e volastonita. De acordo com uma modalidade, todavia, ainda preferida, a carga inorgânica é talco.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a carga inorgânica, que é empregada para a composição de poliolefina tem um tamanho médio de partícula (D_{50}) de 1,0 a 15 μm e um corte superior (D_{97}) de 3 a 50 μm .

5 Com $D_{50} > 15 \mu\text{m}$ e um corte superior $> 50 \mu\text{m}$, o efeito de reforço da carga inorgânica torna-se também pequeno. Com $D_{50} < 1 \mu\text{m}$ e um corte superior $< 3 \mu\text{m}$, a maioria das partículas da carga é na faixa da nano-escala, que significa que a energia que é necessária para uma distribuição homogênea das partículas da carga na poliolefina torna-se infavoravelmente grande.

O tamanho médio de partícula D_{50} é evidentemente definido, no entanto, cuja fração é empregada para definir o corte superior depende do produtor da carga inorgânica. Um método usual para a avaliação da distribuição de tamanho de partícula é um método de difração de laser. As frações usuais definindo o corte superior de uma carga inorgânica são D_{95} , D_{97} e D_{98} . Para a presente invenção, a fração D_{97} é preferida para definir o corte superior.

Além disso, mais modalidades preferidas para o tamanho de partícula da carga inorgânica são um tamanho médio de partícula D_{50} de 2,0 a 12 μm e um corte superior (D_{97}) de 5 a 40 μm , ainda mais preferido D_{50} de 3,0 a 10 μm e corte superior de 10 - 30 μm , mais preferido D_{50} de 4,0 a 8 μm e corte superior (D_{97}) de 15 a 25 μm .

De acordo com uma modalidade particularmente preferida, a carga inorgânica, que é empregada para a composição de poliolefina da presente invenção é talco que tem um tamanho médio de partícula D_{50} de 3,0 a 10 μm e um corte superior (D_{97}) de 10 a 30 μm , de preferência D_{50} de 4 a 8 μm e um corte superior (D_{97}) de 15 a 25 μm .

A composição de poliolefina de acordo com a invenção ainda compreende um elastômero de α -olefina/etileno, em que a α -olefina é uma C_4 - C_{10} α -olefina. De preferência, a α -olefina é 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, mais de preferência 1-buteno ou 1-octeno, mais de preferência 1-octeno. O elastômero de α -olefina/etileno, ajuda a estabelecer um nível desejado de resistência ao impacto.

De acordo com uma modalidade básica da presente invenção, a composição de poliolefina que compreende de 2 a 10% em peso de elastômero de α -olefina/etileno. De preferência, a composição de poliolefina que compreende de 3 a 8% em peso do elastômero de α -olefina/etileno. De acordo com uma modalidade preferida, a composição de poliolefina que compreende de 3 a 6% em peso de elastômero de etileno/1-octeno.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, o elastômero de α -olefina/etileno tem uma densidade a partir de 860 a 915 kg/m³.

De preferência a densidade é de 860 a 900 kg/m³, mais de preferência de 860 a 890 kg/m³. Particularmente preferida é uma densidade de qualquer dos dois 865 - 875 kg/m³, e especialmente de 870 kg/m³ quando a α -olefina é 1-octeno em uma quantidade de 38% em peso com base no peso do elastômero de α -olefina/etileno, ou uma densidade de 878 a 886 kg/m³ e especialmente de 882 kg/m³ quando a α -olefina é 1-octeno em uma quantidade de 27,5% em peso com base no peso do elastômero de α -olefina/etileno.

A MFR do elastômero de α -olefina/etileno que é empregada para a presente invenção é de preferência selecionada - junto com outras propriedades descritas aqui - para regular bem as propriedades de impacto da composição de poliolefina.

Uma faixa vantajosa de MFR para o elastômero de α -olefina/etileno tem sido constatada ser de 0,3 a 100 g/10 min (190°C, 2,16 kg).

Um limite superior preferido para a MFR do elastômero de α -olefina/etileno é de 30 g/10 min, mais de preferência de 15 g/10 min, ainda mais de preferência de 10 g/10 min, até mesmo mais de preferência de 7 g/10 min, mais de preferência de 4 g/10 min.

Uma faixa preferida para a MFR do elastômero de α -olefina/etileno é de 0,3 a 2 g/10 min, mais de preferência de 0,5 a 1,5 g/10 min.

A fluxabilidade da composição de poliolefina é selecionada tal que é adequada para uma faixa de aplicações, particularmente para aplica-

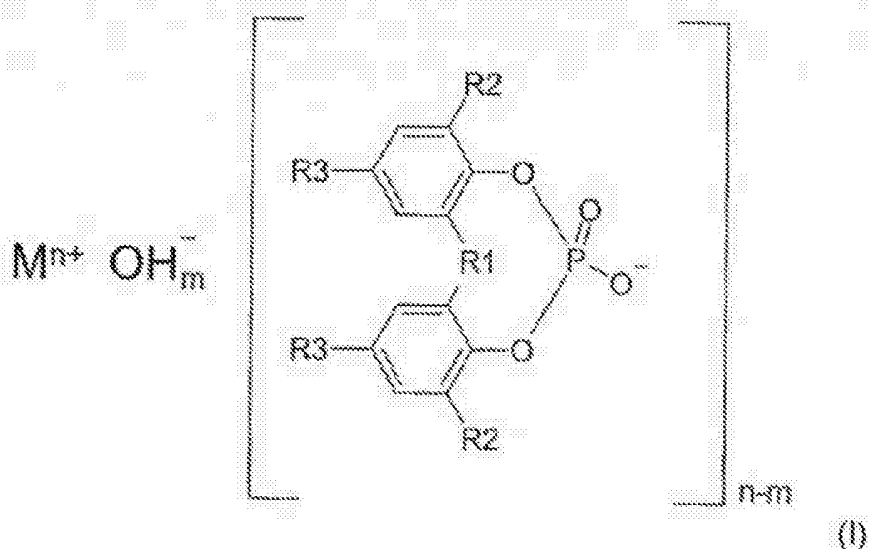
ções de moldagem, especialmente moldagem por injeção.

Por conseguinte, a MFR da composição de poliolefina é vantajosamente de 5,0 a 50 g/10 min (230°C, 2,16 kg) de preferência de 8 a 40 g/10 min, mais de preferência de 10 a 30 g/10 min, mais de preferência de 10 a 20 g/10 min.

A composição de poliolefina ainda contém até 2% em peso de dois ou mais agentes de alfa-nucleação. Um limite inferior de 0,001% em peso dos agentes de alfa-nucleação é preferido. De preferência a composição de poliolefina que compreende de 0,005 a 0,5% em peso, mais de preferência de 0,01 a 0,3% em peso, mais de preferência de 0,04 a 0,15% em peso de dois ou mais agentes de alfa-nucleação.

Menores quantidades dos agentes de alfa-nucleação do que 0,001% em peso geralmente não produzem o nível desejado de efeito, ao mesmo tempo que com maiores quantidades do que 2% em peso, se bem que produzindo o efeito desejado, as composições de poliolefina estão tornando-se também dispendiosas por causa do elevado preço dos agentes de nucleação.

Os agentes de alfa-nucleação que podem ser empregados para a composição de poliolefina da invenção incluem os agentes orgânicos de alfa-nucleação selecionados a partir do grupo dos agentes de nucleação com base em fosforoso tipo sais de metais de ésteres de ácido fosfórico representados pela fórmula I



em que R1 é oxigênio, enxofre ou um grupo de hidrocarboneto de 1 a 10 átomos de carbono; cada um de R2 e R3 é hidrogênio ou um hidrocarboneto ou um grupo de hidrocarboneto de 1 a 10 átomos de carbono; R2 e R3 podem ser os mesmos ou diferentes um do outro, dois de R2, dois de R3, ou R2 e R3 podem ser ligados juntos para formar um anel, M é um monovalente para átomo de metal trivalente; n é um número inteiro de 1 a 3 e m é qualquer dos dois 0 ou 1, com a condição de que $n > m$.

Os exemplos preferidos dos agentes de alfa nucleação representados pela fórmula acima incluem sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, sódio-2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, lítio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, lítio-2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato, sódio-2,2'-etilideno-bis(4-i-propil-6-t-butilfenil)fosfato, lítio-2,2'-metileno-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato, lítio-2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato, cálcio-bis[2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenil)-fosfato], cálcio-bis[2,2'-tiobis(4-etil-6-t-butilfenil)-fosfato], cálcio-bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], magnésio-bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], magnésio-bis[2,2'-tiobis(4-t-octilfenil)fosfato], sódio-2,2'-butilideno-bis(4,6-dimetilfenil)fosfato, sódio-2,2'-butolideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, sódio-2,2'-t-octilmetileno-bis(4,6-dimetilfenil)-fosfato, sódio-2,2'-t-octilmetileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, cálcio-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], magnésio-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], bário-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], sódio-2,2'-metileno-bis(4-metil-6-t-butilfenil)-fosfato, sódio-2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato, sódio(4,4'-dimetil-5,6'-di-t-butil-2,2'-bifenil)fosfato, cálcio-bis-[(4,4'-dimetil-6,6'-di-t-butil-2,2'-bifenil)fosfato], sódio-2,2'-etilideno-bis(4-m-butil-6-t-butilfenil)fosfato, sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-metilfenil)-fosfato, sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-etilfenil)fosfato, potássio-2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato, cálcio-bis[2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], magnésio-bis[2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], bário-bis[2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato], alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato], alumínio-tris[2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato].

Um segundo grupo dos agentes de nucleação com base em fos-

foroso inclui, por exemplo, alumínio-hidróxi-bis[2,4,8,10-tetracis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphosphocin-6-oxidato] e suas misturas com Li-miristato ou Li-estearato.

5 Dos agentes de nucleação com base em fosforoso sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato ou alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)-fosfato] ou alumínio-hidróxi-bis-[2,4,8,10-tetracis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphosphocin-6-oxidato] ou suas misturas com Li-miristato ou Li-estearato são especialmente preferidos.

Da mesma forma, os agentes de nucleação com base em Sorbitol, tipo sorbitol de dibenzilidina opcionalmente substituídos (por exemplo, 1,3 : 2,4 Sorbitol de dibenzilidenal, 1,3 : 2,4 Sorbitol de di(metilbenzilidena) 1,3 : 2,4 Sorbitol de di(etilbenzilidena), 1,3 : 2,4 Sorbitol de Bis(3,4-dimetilbenzilidena), etc.) ou rosina de pinheiro podem ser empregados como agentes de nucleação.

15 Os agentes adicionais de alfa-nucleação adequados são agentes poliméricos de nucleação selecionados a partir do grupo consistindo em polímeros de vinilcicloalcanos e polímeros de vinilalcanos. A nucleação com estes agentes poliméricos de nucleação é também realizada por uma técnica especial de reator, onde o catalisador é prepolimerizado com os monômeros tipo, por exemplo, vinilciclo-hexano (VCH), ou pela combinação do polímero de propileno com o polímero de vinil(ciclo)alcano. Estes métodos são descritos em maiores detalhes em, por exemplo, EP 0 316 187 A2 e WO 99/24479, a descrição a qual é incorporada aqui por referência.

25 Os agentes adequados de alfa-nucleação para a composição de poliolefina da invenção são, também, os agentes de nucleação, como descritos, por exemplo, em Macromolecules 2005, 38, 3688- 3695, a descrição a qual é incorporada aqui por referência. Os agentes de nucleação, tais como, sal de sódio de ADK NA-11 (Metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato) e ADK NA-21 (que compreendem alumínio hidróxi-bis[2,4,8,10-tetracis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphosphocin-6-oxidato]) 30 estão comercialmente disponíveis pela Asahi Denka Kokai e estão entre aqueles que são de preferência adicionados à composição de poliolefina da inven-

ção. Millad 3988 (Sorbitol 3,4-Dimetilbenzilidena), Millad 3905 e Millad 3940 disponibilizados pela Milliken & Company são outros exemplos dos agentes de nucleação que podem ser utilizados na invenção.

Os agentes de alfa-nucleação adicionais comercial disponíveis, que podem ser empregados para a composição da invenção são, por exemplo, Irgaclear XT 386 (N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetilpropionamida) da Ciba Speciality Chemicals, Hyperform HPN-68L e Hyperform HPN-20E da Milliken & Company.

Entre todos os agentes de alfa-nucleação mencionados acima, agentes de nucleação com base em alumínio hidróxi-bis[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphosphocin-6-oxidato], tipo ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F, etc., sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato (ADK NA-11), alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato], agentes de nucleação com base em sorbitol tipo Millad 3988, Millad 3905 e Millad 3940 e os agentes poliméricos de nucleação selecionados a partir do grupo consistindo em polímeros de vinilcicloalcanos e os polímeros de vinilalcanos são particularmente preferidos.

É preferido para a presente invenção, que pelo menos um dos pelo menos dois agentes de alfa-nucleação seja compreendido de um agente polimérico de nucleação selecionado a partir do grupo consistindo em polímeros de vinilcicloalcanos e polímeros de vinilalcanos, de preferência polivinilciclo-hexano (pVCH).

De acordo com uma modalidade preferida, a composição de poliolefina da invenção que compreende exatamente dois diferentes agentes de alfa-nucleação.

De acordo com uma modalidade, todavia, ainda preferida, um agente de alfa-nucleação é compreendido de um agente polimérico de nucleação selecionado a partir do grupo consistindo em polímeros de vinilcicloalcanos e polímeros de vinilalcanos, de preferência polivinilciclo-hexano (pVCH), e o segundo agente de alfa-nucleação é selecionado a partir do grupo consistindo em agentes de nucleação com base em alumínio hidróxi-bis[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphosphocin-6-oxidato], tipo ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F, etc., sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato (ADK NA-11), alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato], agentes de nucleação com base em sorbitol tipo Millad 3988, Millad 3905 e Millad 3940 e os agentes poliméricos de nucleação selecionados a partir do grupo consistindo em polímeros de vinilcicloalcanos e os polímeros de vinilalcanos são particularmente preferidos.

foshocin-6-oxidato] (por exemplo, ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F), sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato (ADK NA-11), alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato] e os agentes de nucleação com base em sorbitol (por exemplo, Millad 3988, Millad 3905 e Millad 3940).

5 É até mesmo ainda preferido, que a composição de poliolefina da invenção que compreende um agente de alfa-nucleação compreendido de um agente polimérico de nucleação selecionado a partir do grupo consistindo em polímeros de vinilcicloalcanos e polímeros de vinilalcanos, de preferência poli-vinilciclo-hexano (pVCH), e um segundo agente de alfa-nucleação
10 selecionado a partir do grupo consistindo em agentes de nucleação com base em alumínio hidróxi-bis[2,4,8,10-tetracis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxaphoshocin-6-oxidato] (por exemplo, ADK NA-21, NA-21 E, NA-21 F), sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato (ADK NA-11) e alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-fosfato].

15 Mais preferidas são as composições de poliolefina contendo como agentes de alfa-nucleação de poli-vinilciclo-hexano (pVCH) e sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato (ADK NA-11).

Para aquelas modalidades em que um dos agentes de alfa-nucleação é selecionado a partir do grupo consistindo em polímeros de vinil-
20 cicloalcanos e polímeros de vinilalcanos, de preferência poli- vinilciclo-hexano (pVCH), a concentração típica de polímero de vinil(ciclo)alcano na composição de poliolefina é de 0,0001 a 1,0% em peso, de preferência de 0,0001 a 0,1% em peso, mais de preferência de 0,001 a 0,05% em peso, mais de preferência de 0,001 a 0,01% em peso.

25 O segundo agente de alfa nucleação que não é um agente polimérico de nucleação está geralmente presente na composição de poliolefina em uma quantidade a partir de 0,001 a 1,0% em peso, de preferência de 0,001 a 0,5% em peso, mais de preferência de 0,01 a 0,5% em peso, mais de preferência de 0,01 a 0,3% em peso. As composições de poliolefina que
30 são empregadas para a invenção podem conter vários aditivos, que são, de modo geral, empregados nas composições de propileno, tais como, estabilizantes, antioxidantes, agentes de neutralização do ácido, lubrificantes, ab-

solventes de ultravioleta, pigmentos, com a condição de que não adversamente afetem as propriedades desejadas da composição.

É, por conseguinte, preferido, que os aditivos não sejam de mais do que 10,0% em peso, de preferência não mais do que 8,0% em peso, mais de preferência de não mais do que 5,0% em peso, ainda mais de preferência de não mais do que 4,0% em peso, ainda mais de preferência de não mais do que 3,0% em peso, na composição total de poliolefina.

Além disso, a presente composição de poliolefina pode compreender os componentes adicionais do polímero diferente do copolímero de propileno heterofásico e do elastômero de alfa-olefina/etileno. No entanto a presente invenção é em particular direcionada para uma composição de poliolefina em que o copolímero de propileno heterofásico e o elastômero de alfa-olefina/etileno juntos respondem por pelo menos 90,0% em peso de todos os componentes poliméricos da composição de poliolefina, de preferência de pelo menos 93,0% em peso, mais de preferência de pelo menos 95,0% em peso, ainda de preferência de pelo menos 97,0% em peso, ainda mais de preferência de pelo menos 99,0% em peso de todos os componentes poliméricos da composição de poliolefina. As composições de poliolefina da presente invenção são adequadas para uma ampla faixa de aplicações.

São particularmente adequados para a produção dos artigos modelados, em particular para a produção dos artigos modelados por injeção. Os exemplos preferidos de tais artigos modelados por injeção são em grande parte para as aplicações exteriores na indústria automotiva, em particular painéis de carroceria.

Por conseguinte, um aspecto adicional da invenção é um artigo modelado que compreende uma composição de poliolefina como aqui descrito.

Um aspecto, todavia ainda, da invenção é um artigo modelado por injeção que compreende uma composição de poliolefina como aqui descrito.

Comparada com as outras composições de poliolefina, que são hoje empregadas para as similares ou mesmas aplicações, as composições

inventivas de poliolefina têm um equilíbrio único das propriedades. Sua flu-
xabilidade (determinada por meio de um método que é descrito nos exem-
plos da seção) é muito melhorada comparadas as misturas de ABS/PA e
PC/PBT e comparáveis às modernas composições de poliolefina. Além dis-
so, exibem uma combinação única de baixo CLTE ($< 60 \mu\text{m/m.K}$), elevado
endurecimento (Módulo de tensão $\gg 2500 \text{ MPa}$) e elevada HDT ($> 60^\circ\text{C}$). É
notável, que os valores de endurecimento são superiores os respectivos va-
lores das misturas de ABS/PA e PC/PBT e modernas composições compa-
ráveis de poliolefina sem dúvida, ao mesmo tempo que o CLTE é sem dúvi-
da superior àqueles das misturas de ABS/PA e PC/PBT e ainda um pouco
melhor do que aquelas das modernas composições de poliolefina.

Por conseguinte, um aspecto adicional da invenção é direciona-
do ao uso de uma composição de poliolefina como aqui descrito para a pro-
dução dos artigos modelados por injeção tendo as propriedades que se-
guem:

- a. CLTE $< 60 \mu\text{m/m.K}$
- b. Módulo de Tensão $> 2500 \text{ MPa}$

Descrição do Copolímero Heterofásico

Um copolímero de propileno heterofásico de acordo com a in-
venção tem, de preferência, uma estrutura de multifase com uma matriz con-
tínua de homopolímero de propileno e inclusões que compreendem pelo
menos uma borracha amorfa de etileno-propileno, que é uma fase elastomé-
rica. Opcionalmente, a borracha da mesma forma que compreende algum
polietileno cristalino. Normalmente, um tal copolímero de propileno heterofá-
sico é obtido por realizar um processo de multiestágios, tipo pelo menos um
processo de dois estágios, resultando em tal sistema heterofásico.

De preferência, o poli-homopolímero de propileno é isotático.
A isotacticidade do polipropileno é determinada por RMN ^{13}C como porcen-
tagem triade (mm %). Por conseguinte, é observado que o poli-
homopolímero de propileno tem, de preferência, uma elevada porcentagem
triade, isto é, mais elevada do que 90%, mais de preferência mais elevada
do que 92%, ainda mais de preferência mais elevada do que 93%, até mes-

mo mais de preferência mais elevada do que 95% e mais de preferência mais elevada do que 98%.

Adicionalmente, é observado que o poli-homopolímero de propileno não é quimicamente modificado como é conhecido, por exemplo, a partir dos polímeros com alta resistência do fundido (HMS-polímero). Por conseguinte, o copolímero de propileno heterofásico não é reticulado. O comportamento do impacto pode ser, normalmente, também melhorado por empregar polipropilenos ramificados como, por exemplo, descrito na EP 0 787 750, isto é, tipos de polipropileno ramificado simples (Y-polipropilenos tendo um cadeia principal com uma cadeia lateral longa simples e uma arquitetura assemelha-se a um "Y"). Tais polipropilenos são caracterizados por de preferência de alta resistência do fundido. Um parâmetro do grau de ramificação é o índice de ramificação g' . O índice de ramificação g' correlaciona-se com a quantidade de ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ em que g' é o índice de ramificação, $[\eta]_{br}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado e $[\eta]_{lin}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular médio ponderado (dentro de uma faixa de $\pm 10\%$) como o polipropileno ramificado. Desse modo, um baixo valor de g' é um indicador para um elevado polímero ramificado. Em outras palavras, se o valor de g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. Referência é feita neste contexto para B. H. Zimm e W. H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). O documento é por meio deste incluído por referência. Por conseguinte, é preferido que o índice de ramificação g' do homopolímero de polipropileno será de pelo menos 0,85, mais de preferência de pelo menos 0,90, ainda mais de preferência de pelo menos 0,95, como 1,00.

O homopolímero de propileno de expressão empregado na presente invenção se refere a um polipropileno que consiste substancialmente, isto é, em pelo menos 97% em peso, de preferência de pelo menos 98% em peso, mais de preferência de pelo menos 99% em peso, ainda mais de preferência de pelo menos 99,8% em peso das unidades de propileno. Em uma modalidade preferida somente as unidades de propileno no homopolímero

de propileno são detectáveis. O conteúdo do comonômero pode ser determinado com espectroscopia de infravermelho FT, como descrito abaixo nos exemplos.

5 O homopolímero de propileno pode ser unimodal ou multimodal, como bimodal em vista da distribuição do peso molecular.

A expressão "multimodal" ou "bimodal" empregada aqui se refere à modalidade do polímero, isto é

10 • a forma de sua curva de distribuição do peso molecular, que é o gráfico da fração do peso molecular como uma função de seu peso molecular.

Como deve ser explicado abaixo, o homopolímero de propileno pode ser produzido em uma única etapa ou em um processo de etapa sequencial, empregando os reatores na configuração paralela ou em série e que pode ser operada em diferentes condições de reação. Como uma con-

15 sequência, cada fração preparada em um reator específico pode ter sua própria distribuição de peso molecular.

Quando as curvas de distribuição destas frações são sobrepostas para se obter a curva de distribuição do peso molecular do polímero final, estas curvas podem apresentar dois ou mais máximos ou pelo menos ser cla-

20 ramente ampliados quando comparados com as curvas para as frações individuais. Um tal polímero produzido em duas ou mais etapas paralelos ou em série, é chamado bimodal ou multimodal, dependendo do número de etapas.

Por conseguinte, o homopolímero de propileno pode ser multimodal ou bimodal em vista do peso molecular.

25 Além disso, no caso do homopolímero de polipropileno é de multimodal, como bimodal, em vista do peso molecular, é observado que as frações individuais estão presentes em quantidades influenciando as propriedades do material. Por conseguinte, é observado que cada uma destas frações está pelo menos presente em uma quantidade de 10% em peso com

30 base no homopolímero de polipropileno. Por conseguinte, no caso de um sistema bimodal, em particular em vista do peso molecular, a divisão das duas frações é de aproximadamente 50 : 50. Por conseguinte, em uma mo-

dalidade preferida o homopolímero de polipropileno que compreende duas frações que se diferem em seu peso molecular, em que a primeira fração tendo o mais baixo peso molecular está presente de 40 a 60% em peso e a segunda fração tendo o mais alto peso molecular de 60 a 40% em peso.

5 É ainda observado que o homopolímero de polipropileno tem uma média taxa de fluxo de fusão (MFR), isto é, um médio peso molecular. A taxa de fluxo de fusão principalmente depende do peso molecular médio. Isto é, devido ao fato de que as moléculas longas produz o material de uma
10 tendência de fluxo inferior de pequenas moléculas. Um aumento no peso molecular significa uma diminuição no valor de MFR. A taxa de fluxo de fusão (MFR) é avaliada em g/10 min do polímero descarregado através de uma matriz definida sob temperatura especificada e condições de pressão e a avaliação da viscosidade do polímero que, por sua vez, para cada tipo de polímero é principalmente influenciada por seu peso molecular, mas da
15 mesma forma por seu grau de ramificação. A taxa de fluxo de fusão avaliada sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) é indicada como MFR₂ (230°C). Por conseguinte, é preferido que na presente invenção o homopolímero de propileno tenha uma MFR₂ (230°C) abaixo de 80 g/10 min, mais de preferência abaixo de 70 g/10 min, ainda mais de preferência abaixo de 55
20 g/10 min.

 Como um requisito adicional da presente invenção o copolímero de propileno heterofásico deve compreender uma borracha de etileno-propileno.

 Como o homopolímero de polipropileno, a borracha elastomérica
25 de etileno-propileno pode ser unimodal ou multimodal, como bimodal. No entanto, é preferido que a borracha de etileno/propileno seja unimodal. No que refere-se à definição de unimodal e multimodal, como bimodal, é referida à definição acima.

 De acordo com a presente invenção, existe da mesma forma um
30 processo fornecido para a produção da composição de poliolefina discutido acima. A borracha de etileno-propileno pode ser misturada com o homopolímero de polipropileno após suas polimerizações e são subsequentemente

misturadas com o elastômero de alfa-olefina/etileno e a carga inorgânica e os agentes de alfa-nucleação. No entanto, mais desejavelmente, o copolímero de propileno heterofásico é produzido em um processo de multiestágios e subsequentemente misturado com o elastômero de alfa-olefina/etileno e a carga inorgânica e os agentes de alfa-nucleação. Em uma modalidade particular preferida o homopolímero de polipropileno é produzido em pelo menos um reator da suspensão ou uma suspensão e um reator de fase gasosa e subsequentemente a borracha de etileno-propileno é produzida em pelo menos um reator de fase gasosa. Por conseguinte, o copolímero de propileno heterofásico da presente invenção pode ser geralmente produzido em uma cascata de até 4 reatores, onde o primeiro reator é um reator de carga líquida de preferência de projeto de alça, o segundo reator é ou um reator de carga líquida de preferência de projeto de alça ou um reator de fase gasosa e todos os reatores subsequentes são os reatores de fase gasosa de preferência de projeto de leito fluidificado. Os componentes produzidos nos primeiros dois reatores é (são) homopolímero (s) de propileno cristalizável, ao mesmo tempo que o componente produzido no terceiro e/ou quarto reatores é um copolímero amplamente amorfo com quantidades mais elevadas de comonômero. De acordo com uma modalidade específica, somente três reatores são utilizados com ou dois reatores produzindo o homopolímero e o terceiro reator produzindo a borracha de etileno/propileno ou com um reator produzindo o homopolímero e dois reatores subsequentes produzindo a borracha de etileno/propileno. De acordo com outra modalidade específica somente dois reatores são empregados, um produzindo o homopolímero e o segundo produzindo a borracha de etileno-propileno.

No que segue, um processo preferido é descrito em mais detalhes: Um tal processo para a produção da presente invenção que compreende como as etapas que seguem:

- (i) propileno de polimerização em um primeiro sistema do reator, de preferência que compreende um reator de alça de carga e um reator opcionalmente de fase gasosa, para se obter um homopolímero de polipropileno

(ii) transferindo o homopolímero de propileno obtido em um segundo sistema do reator de preferência que compreende pelo menos um reator de fase gasosa,

5 (iii) propileno de polimerização e etileno no referido segundo sistema do reator na presença do homopolímero de polipropileno para se obter uma borracha de etileno-propileno, e

(iii) misturando, em particular misturação por fusão, o material obtido com o elastômero de alfa-olefina/etileno e a carga inorgânica e os agentes de alfa-nucleação.

10 A sequência (i) e (iii) pode ser de execução revertida, isto é, a borracha de etileno-propileno pode ser reduzida primeiro e subsequentemente o homopolímero de polipropileno. No entanto, é preferido ter a sequência de (i) a (iii) como acima estabelecido.

15 As alimentações do comonômero nos vários reatores podem ser adaptadas para produzir o copolímero de propileno heterofásico com as propriedades desejadas e as quantidades de comonômero devem ser facilmente determinadas pela pessoa versada na técnica.

20 Além disso, os detalhes no que diz respeito à produção dos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) podem ser derivados do WO 97/40080.

Em um tal procedimento, o sistema catalisador empregado pode ser variado entre os estágios, mas é de preferência o mesmo para todos os estágios. Especialmente de preferência um catalisador heterogêneo prepolymerizado é empregado.

25 Como um catalisador para a preparação do copolímero de propileno heterofásico, de preferência, um sistema catalisador Ziegler-Natta é empregado. Tais sistemas catalisadores Ziegler-Natta são conhecidos na técnica e compreendem um componente catalisador, um componente cocatalisador e um doador externo. O componente catalisador do sistema catalisador principalmente contem magnésio, titânio, halogênio e um doador interno. Os doadores de elétron controlam as propriedades estereoespecíficas e/ou melhoram a atividade do sistema catalisador. Um número de doadores

30

de elétron incluindo éteres, ésteres, polissilanos, polissiloxanos, e alcoxisilanos é conhecido na técnica.

O catalisador de preferência contém um composto de metal de transição como um componente procatalisador. O composto de metal de transição é selecionado a partir do grupo consistindo em compostos de titânio tendo um grau de oxidação de 3 ou 4, compostos de vanádio, compostos de zircônio, compostos de cobalto, compostos de níquel, compostos de tungstênio são compostos raros de metal terroso, tricloreto de titânio e tetracloreto de titânio sendo particularmente preferido.

É preferido para uso os catalisadores que podem suportar as elevadas temperaturas predominante no reator de alça. Os catalisadores convencionais Ziegler-Natta para polimerização isotática de propileno de modo geral tem um limite de temperatura de operação em torno de 80°C, acima da qual ou torna-se desativada ou perdem sua seletividade estérea. Esta baixa temperatura de polimerização pode colocar um limite prático na eficácia da remoção térmica do reator de alça.

Um catalisador preferido a ser empregado de acordo com a invenção é descrito na EP 591 224 que descreve um método para a preparação de uma composição procatalisadora de dicloreto de magnésio, um composto de titânio, um álcool inferior e um éster de ácido ftálico que contem pelo menos cinco átomos de carbono. De acordo com a EP 591 224, uma reação de trans-esterificação é realizada em uma temperatura elevada entre o álcool inferior e o éster de ácido ftálico, em que os grupos de éster do álcool inferior e o éster ftálico mudam de lugares.

O dicloreto de magnésio pode ser empregado como tal ou pode ser combinado com sílica, por exemplo, por absorção da sílica com uma solução ou suspensão contendo o dicloreto de magnésio. O álcool inferior empregado pode ser, de preferência, metanol ou etanol, particularmente etanol.

O composto de titânio empregado na preparação do procatalisador é, de preferência, composto de titânio orgânico ou inorgânico, que está no estágio de oxidação de 3 ou 4. Da mesma forma outros compostos de metal de transição, tais como, compostos de vanádio, zircônio, cromo, mo-

libdênio e tungstênio podem ser misturados com o composto de titânio. O composto de titânio geralmente é um haleto ou oxiaeto, um haleto de metal orgânico, ou um composto puramente de orgânico metal em que somente ligantes orgânicos têm sido ligados ao metal de transição. Particularmente preferidos são os haletos titânio, especialmente tetracloreto de titânio.

O grupo de alcóxi do éster de ácido ftálico usado que compreende pelo menos cinco átomos de carbono, de preferência de pelo menos oito átomos de carbono. Por conseguinte, como o éster pode ser usado, por exemplo, ftalato de propilhexila, ftalato de dioctila, ftalato de di-isodecila e ftalato de ditridecila. A relação molar de éster de ácido ftálico e haleto de magnésio é de preferência de cerca de 0,2:1.

A transesterificação pode ser realizada, por exemplo, por selecionar um éster de ácido ftálico – um par de álcool inferior, que espontaneamente ou pelo auxílio de um catalisador, que não lesiona a composição do procatalisador, *transesterifia* o catalisador em uma temperatura elevada. É preferido realizar a transesterificação em uma temperatura que é de 110 a 115°C, de preferência de 120 a 140°C.

O catalisador é empregado junto com um cocatalisador organometálico e com um doador externo. De modo geral, o doador externo tem a fórmula



em que

R e R' podem ser os mesmos ou diferentes e representam um grupo aromático, ou alifático cíclico ou linear, ramificado

R'' é metila ou etila;

n é um número inteiro de 0 a 3;

m é um número inteiro de 0 a 3; e

n+m é de 1 a 3.

Em particular, o doador externo é selecionado a partir do grupo consistindo em ciclo-hexil metilmetóxi silano (CHMMS), dicitlopentil dimetóxi silano (DCPDMS), di-isopropil dimetóxi silano, di-isobutil dimetóxi silano, e di-t-butil dimetóxi silano.

Um composto de organoalumínio é empregado como um cocatalisador. O composto de organoalumínio é de preferência selecionado a partir do grupo consistindo em trialquil alumínio, dialquil alumínio cloreto e alquil alumínio sesquicloreto.

- 5 De acordo com a invenção, tais catalisadores são geralmente introduzidos no primeiro reator somente. Os componentes do catalisador podem ser alimentados no reator separadamente ou simultaneamente ou os componentes do sistema catalisador podem ser precontatos antes do reator.

- 10 Tal precontatação pode da mesma forma incluir uma prepolimerização catalisadora antes da alimentação no adequado reator de polimerização. Na prepolimerização, os componentes catalisadores são contatados durante um curto período com um monômero antes da alimentação no reator.

- 15 Se a composição de poliolefina que compreende um agente polimérico de nucleação que é efetuada pela prepolimerização do catalisador com vinil(ciclo)hexano, isto é, de preferência, da mesma forma feito na prepolimerização do catalisador mencionado acima.

- 20 Como descrito acima, após a produção do copolímero de propileno heterofásico a misturação com a alfa-olefina/etileno e a carga inorgânica e o agente (s) de alfa-nucleação que seguem.

Produção de Elastômero de α -olefina/etileno

- 25 A produção de elastômero de α -olefina/etileno é descrita em detalhes em: Chum SP, Kao CI e Knight GW: *Structure, properties and preparation of polyolefins produced by single-site technology*. In: *Metallocene-based Polyolefins - Volume 1*, Scheirs J and Kaminsky W Eds, John Wiley and Sons Ltd, Chichester (West Sussex, England), 2000 pp. 262-264.

Alternativamente, o elastômero de α -olefina/etileno, de preferência elastômeros de etileno-1-octeno, que estão comercialmente disponíveis e que realizam os requisitos indicados, podem ser empregados.

- 30 Composição

O copolímero heterofásico, o elastômero de α -olefina/etileno, a carga inorgânica, o agente (s) de nucleação pode ser misturado, em particu-

lar, fusão misturada, de acordo com qualquer procedimento convencional conhecido na técnica.

As composições de poliolefina da presente invenção são, de preferência, produzidas por combinar o copolímero de propileno heterofásico, o elastômero de alfa-olefina/etileno, a carga inorgânica, o agente (s) de alfa-nucleação e quaisquer aditivos adicionais, como pigmentos, estabilizadores, auxiliares de processamento, etc. em um dispositivo de misturação por fusão.

Os adequados dispositivos de misturação por fusão para este processo são misturadores contínuos e descontínuos, extrusores de duas hélices e extrusões de única hélice com seções especiais de misturação e co-misturadores. O tempo de residência deve ser escolhido tal que um grau suficientemente elevado de homogeneização é obtido.

Métodos de medição

15 XCS

Os solúveis em xileno frio foram determinados a 23°C de acordo com ISO 6427. Os solúveis em xileno são definidos como a porcentagem em peso que permanece na solução após a amostra do polímero ser dissolvida no xileno quente e a solução é deixada esfriar a 23°C.

20 MFR

As taxas de fluxo de fusão foram avaliadas com uma carga de 2,16 kg a 230°C para polipropileno e as composições inventivas de polipropileno dos exemplos. A taxa de fluxo de fusão é avaliada com uma carga de 2,16 kg a 190°C para polietileno e o elastômeros de alfa-olefina/etileno. A taxa de fluxo de fusão é aquela quantidade de polímero em gramas em que o mecanismo de teste padronizado para ISO 1133 extrusar dentro de 10 minutos em uma temperatura de 230°C ou 190°C sob uma carga de 2,16 kg.

Módulo de Tensão

O Módulo de Tensão é avaliado de acordo com ISO 527-2 (velocidade da cruzeta = 50 mm/min; 23°C) empregando espécimes moldados por injeção como descrito em EN ISO 1873-2 (forma de osso de cachorro, 4 mm de espessura).

Resistência ao impacto entalhada por Charpy

A resistência ao impacto entalhada por Charpy foi determinada de acordo com ISO 179/1 eA a 23°C, por empregar espécimes de teste moldados por injeção como descrito em EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

5 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca foi avaliada de acordo com DIN ISO 1628-1 (Outubro de 1999) em Decalin a 135°C.

Densidade

A densidade foi determinada de acordo com ISO 1183.

10 CLTE

O Coeficiente de Expansão Térmica Linear foi determinado de acordo com DIN 53752 entre 23 e 80°C por empregar espécimes de teste moldados por injeção com dimensões de 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Temperatura de Deformação Térmica HDT

15 A Temperatura de Deformação Térmica foi determinada de acordo com ISO 75 A empregando espécimes de teste moldados por injeção como descrito em EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Tamanho de partícula

20 O tamanho médio de partícula D_{50} e o corte superior (por exemplo, D_{97} ou D_{95}) são determinados por um método de difração de *laser* ou um método de sedimentação. Os parâmetros atuais e os métodos de determinação são empregados a partir da planilha dos dados técnicos da carga (s) empregada.

Fluxabilidade

25 Para cada uma, simulações de moldagem por injeção do material 45 foram realizadas com o *software* Moldflow Plastics Insight 6.2. Os parâmetros empregados mais importantes são: dimensões do molde (largura (B) X comprimento (L) X espessura da parede (t)), temperatura da fusão e velocidade frontal do fluxo. A largura B do molde simulado foi mantida constante em $B = 50$ mm. Nas simulações, a espessura da parede t foi variada
30 entre 2,0 e 3,5 mm, o comprimento L (=comprimento do fluxo) foi variado de 100 mm a 600 mm, a temperatura da fusão foi variada entre 200 a 280°C

(limite de temperatura inferior depende do material), a velocidade frontal do fluxo foi variada entre 50 e 200 mm/s. As combinações adequadas do parâmetro foram selecionadas de acordo com DOE (Design of Experiments) por Modde 7.

- 5 Os dados do resultado da simulação (incl. progressão da pressão) foram extraídos e o DOE software Umetrics Modde 7 foi empregado para ajustar os dados em um espaço de regressão polinomial de 5 dimensional.

Exemplos

- 10 Os materiais que seguem foram empregados:

Polímero 1 : Copolímero de propileno heterofásico tendo uma MFR de 20 g/10 min, com 82% em peso de uma matriz de homopolímero de propileno (MFR = 40 g/10 min) e 18% em peso de uma borracha de etileno-propileno. O conteúdo de XCS é de 18% em peso. IV de XCS é de 2,6 dl/g.

- 15 O conteúdo de etileno de XCS é de 34% em peso. O copolímero heterofásico contém 35 ppm de pVCH como agente polimérico de nucleação. O Polímero 1 ainda contém 0,05% em peso de estearato de cálcio, 0,1% em peso de antioxidante (Pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc. butil-4-hidroxifenil)-propionato e Tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito na relação de 1:2) e 0,3% em peso de monoestearato de glicerila

Polímero 2 : Copolímero de propileno heterofásico tendo uma MFR de 12 g/10 min, com 70% em peso de uma matriz de homopolímero de propileno (MFR = 35 g/10 min) e 30% em peso de uma borracha de etileno-propileno. O conteúdo de XCS é de 30% em peso. IV de XCS é de 1,9 dl/g.

- 25 O conteúdo de etileno de XCS é de 40% em peso. O Polímero 2 ainda contém 0,1% em peso de Pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc. butil-4-hidroxifenil)-propionato e 0,1% em peso de Tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito e 0,05% em peso estearato de cálcio.

Polímero 3 : Copolímero de propileno heterofásico tendo uma MFR de 12,5 g/10 min, com 70% em peso de uma matriz de homopolímero de propileno (MFR = 30 g/10 min) e 30% em peso de uma borracha de etileno-propileno. O conteúdo de XCS é de 19 % em peso. IV de XCS é de 2,2

dl/g. O conteúdo de etileno de XCS é de 40% em peso. O Polímero 3 ainda contém 0,03% em peso de Pentaeritril-tetracis(3-(3'-5'-di-terc. butil-4-hidroxifenil)-propionato e 0,06% em peso de Tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito e 0,3% em peso de monoesterato de glicerila, 0,05% em peso de estearato de cálcio, 0,03% de hidrotalcita sintética.

Talco: Tital 15, comercialmente disponível pela Ankerpoort NV. O Talco 1 tem um D_{50} de 5,7 μm e um corte superior (D_{97}) de 21 μm . De acordo com a planilha dos dados técnicos de Tital 15, ambos os valores são determinados por um método de difração de laser.

10 Elastômero 1 : copolímero de etileno-1-octeno tendo um conteúdo de comonômero de 38% em peso, uma MFR (190°C, 2,16 kg) de 1,0 g/10 min e uma densidade de 870 kg/m³. O Elastômero 1 está disponível como Engage 8100 da DuPont Dow Elastomers L. L. C.

15 Elastômero 2: copolímero de etileno-1-octeno, tendo uma MFR (190°C, 2,16 kg) de 30,0 g/10 min e uma densidade de 882 kg/m³. O Elastômero 2 está disponível como Exact 8230 da Exxonmobil.

NA11 : sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-di-*t*-butilfenil)fosfato

ABS/PA: Triax[®] DP 3157, uma mistura of acrilonitrilo butadieno estireno com poliamida, comercialmente disponível pela INEOS ABS S. L.

20 PC/PBT: XENOY XD1575S, uma mistura de policarbonato com polibutileno tereftalato, comercialmente disponível pela SABIC.

Tabela 1 (composições do exemplo)

	exemplo 1	exemplo 2	exemplo 3	exemplo 4	exemplo 5
	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]
polímero 1	60,9	-	-	-	-
polímero 2	-	62,5	-	-	-
polímero 3	-	-	71,9	-	-
ABS/PA	-	-	-	100	-
PC/PBT	-	-	-	-	100
talco	34	26	24	-	-
NA11	0,1	-	0,1	-	-
elastômero 1	5	-	4	-	-
elastômero 2	-	11,5			-

Tabela 2 (propriedades das composições do exemplo)

		exemplo 1	exemplo 2	exemplo 3	exemplo 4	exemplo 5
Densidade	g/cm ³	1,15	1,05	1,05	1,17	1,21
CLTE	µm/mm.K	48	51	58	92	113
Tensão Módulo	MPa	3100	1350	1800	2175	2150
Fluxabilidade	mm	550	610	600	275	380
HDT A	°C	71	50	56	87	67
NIS +23°C	kJ/m ²	6,9	40	30	8,5	58

Os valores da fluxabilidade na Tabela 2 foram selecionados a partir da simulação dos resultados para um molde tendo as dimensões de 50 x 600 3.5 mm³, uma velocidade frontal do fluxo de 150 mm/s, um pressão por injeção de 50 MPa e uma temperatura da fusão de 240°C (para as poliolefinas) e 280°C (exemplos 4 e 5). Como pode ser visto, a composição de

- poliolefina do exemplo 1 tem uma fluxabilidade significativamente melhorada (para uma geometria de molde produzida e condições de injeção produzidas) comparada as misturas de ABS/PA e PC/PBT. As temperaturas de fusão escolhidas são temperaturas típicas de processamento para o respectivo material e, por esse motivo, adequadas para os propósitos da comparação. A composição do exemplo 1 é até mesmo superior na fluxabilidade às composições dos exemplos 2 e 3.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliolefina que compreende:

a. de 50 a 70% em peso de um copolímero de propileno heterofásico que compreende:

5 i. de 70 a 90% em peso, com base no peso do copolímero de propileno heterofásico de um homopolímero de propileno,

ii. de 10 a 30% em peso, com base no peso do copolímero de propileno heterofásico de uma borracha de etileno-propileno,

10 b. de 2 a 10% em peso de um elastômero de α -olefina/etileno, a α -olefina sendo uma C_4 - C_{10} α -olefina

c. de 20 a 46% em peso de uma carga inorgânica

d. pelo menos dois diferentes agentes de α -nucleação em uma quantidade total de 0,0011 a 2,0% em peso.

15 2. Composição de poliolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a carga inorgânica é selecionada a partir do grupo consistindo em talco e volastonita.

20 3. Composição de poliolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a carga inorgânica tem um tamanho médio de partícula (D_{50}) de 1,0 a 15 μm e um corte superior (D_{97}) de 3 a 50 μm .

4. Composição de poliolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a elastômero de α -olefina/etileno tem uma densidade a partir de 860 a 915 kg/m^3 .

25 5. Composição de poliolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o elastômero de α -olefina/etileno tem uma MFR a partir de 0,3 a 100 (190°C, 2,16 kg).

6. Composição de poliolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a MFR da composição de poliolefina é de 5,0 a 50 g/10 min (230°C, 2,16 kg).

30 7. Composição de poliolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que os agentes de α -nucleação são selecionados a partir da lista consistindo em alumínio hidróxi-

bis[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletil)-6-hidróxi-12H-dibenzo-[d,g]-dioxo-fosho-
cin-6-oxidato] que contem agentes de nucleação, sódio-2,2'-metileno-bis(4,6-
di-t-butilfenil)fosfato, alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butil-fenil)-
fosfato], agentes de nucleação com base em sorbitol e agentes poliméricos
5 de nucleação selecionados a partir do grupo consistindo em polímeros de
vinilcicloalcanos e polímeros de vinilalcanos.

8. Composição de poliolefina, de acordo com a reivindicação 7,
caracterizada pelo fato de que pelo menos um agente de alfa nucleação é
um agente polimérico de nucleação selecionado a partir do grupo consistin-
10 do em polímeros de vinilcicloalcanos e polímeros de vinilalcanos.

9. Artigo modelado que compreende uma composição de poliole-
fina como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8.

10. Artigo modelado, de acordo com a reivindicação 9, caracteri-
zado pelo fato de que é um artigo modelado por injeção.

15 11. Uso de uma composição de poliolefina, como definida em
qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, para a produção de artigos mo-
delados por injeção tendo as propriedades que seguem:

a. CLTE < 60 $\mu\text{m}/\text{m.K}$

b. Módulo de Tensão > 2500 MPa

RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA COM BAIXO CLTE".

5 A invenção refere-se a novas composições de poliolefina tendo um baixo coeficiente de expansão térmica (CLTE), elevado endurecimento e elevada fluxabilidade. As novas composições que contem um copolímero de propileno heterofásico, uma carga inorgânica, um elastômero de alfa-olefina/etileno e pelo menos dois diferentes agentes de alfa-nucleação.