



INPI
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0820496-9

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

(21) Número do Depósito: PI 0820496-9

(22) Data do Depósito: 27/10/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 14/05/2009

(51) Classificação Internacional: C08L 53/00; C08K 3/00; C08L 23/08; C08L 23/12.

(30) Prioridade Unionista: JP 2007-291908 de 09/11/2007.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIPROPILENO PARA PARTES DE AUTOMÓVEIS E ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO

(73) Titular: PRIME POLYMER CO., LTD., Sociedade Japonesa. Endereço: 5-2, Higashi-Shimbashi 1-Chome, Minato-Ku Tokyo 1057117, JAPÃO(JP)

(72) Inventor: YOSHIKI TSUKAHARA; IKUNORI SAKAI; YOSHIO SUGIMOTO; SATOKO TOEI; NORIYUKI FUJIYAMA.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 12/02/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 12/02/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIPROPILENO PARA PARTES DE
AUTOMÓVEIS E ARTIGO MOLDADO POR INJEÇÃO**

Campo Técnico

[001] A presente invenção refere-se a composições de resina de polipropileno específicas para partes de automóveis. Em mais detalhe, a presente invenção refere-se a composições de resina de polipropileno que podem produzir artigos moldados por injeção tendo excelente fluidez e resistência a impacto, menos linhas de solda e marcas de fluxo e boa aparência e são apropriadas para produzir partes de automóveis moldadas por injeção.

Fundamentos da Técnica

[002] Composições de resina de polipropileno têm uma ampla gama de usos como materiais resistentes a calor e rígidos. Por exemplo, são amplamente utilizados como materiais para partes de automóveis como pára-choques, painéis instrumentais (painéis de instrumentos), guarnições de porta e colunas. O uso como partes de automóveis exige excelentes propriedades gerais como rigidez, resistência a calor e resistência à luz, e também elevada resistência a impacto. Para melhorar a resistência a impacto, uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno é formada durante o processo de produção de polímero para ser um copolímero em bloco, ou uma borracha de copolímero de α -olefina/etileno é adicionada após a produção do polímero. Em particular, artigos moldados utilizados como partes de automóveis são relativamente grandes e têm freqüentemente formatos complicados. Na moldagem por injeção de tais artigos grandes e complexos através de um pequeno número de portas, o material é induzido a fluir por uma distância

longa a partir das portas e padrão riscado com defeito, denominadas marcas de fluxo são prováveis de ocorrer próximo à extremidade frontal do material em fluxo. Por outro lado, quando a moldagem por injeção é executada com um molde tendo múltiplas portas, o material injetado de cada porta fluirá por um comprimento mais curto e, portanto a ocorrência de marcas de fluxo é reduzida. Entretanto, muitas linhas de solda são formadas quando frentes de fusão separadas se encontram, e a aparência dos artigos moldados é danificada.

[003] As linhas de solda e marcas de fluxo são profundamente associadas não somente ao local e formato dos artigos moldados e o número de portas, como também propriedades das composições de resina de propileno. JP A 2003 041088 (documento de patente 1) revela um material projetado para artigos moldados grandes tendo excelente aparência com menos linhas de solda ou marcas de fluxo. Entretanto, o documento não descreve explicitamente o equilíbrio de aparência entre linhas de solda e marcas de fluxo e não assegura equilíbrio suficiente de aparência.

[004] Os presentes inventores estudaram esses problemas e verificaram que composições de resina de polipropileno específicas podem fornecer artigos moldados por injeção que têm poucas linhas de solda e marcas de fluxo e obtêm propriedades mecânicas elevadas, resistência a calor e resistência a luz o suficiente para uso como partes de automóveis. A presente invenção foi realizada com base na descoberta.

Documento de patente 1: JP-A-2003-041088

REVELAÇÃO DA INVENÇÃO

PROBLEMAS A SEREM RESOLVIDOS PELA INVENÇÃO

[005] Um objetivo da presente invenção é o de fornecer composições de resina de polipropileno capazes de fornecer artigos moldados por injeção, em partes de automóveis moldadas por injeção, específicas, tendo excelente resistência a impacto e rigidez e em particular excelente aparência com menos linhas de solda e marcas de fluxo.

MEIO PARA RESOLVER OS PROBLEMAS

[006] Uma composição de resina de polipropileno de acordo com a presente invenção compreende:

14 a 39% em peso de um copolímero em bloco de propileno (A-1) tendo uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 200 g/10 min., o copolímero em bloco de propileno compreendendo 70 a 95% em peso de uma parte insolúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{insol}}(1)$) composto principalmente de uma parte de homopolímero de propileno e 5 a 30% em peso de uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{sol}}(1)$) composta principalmente de uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno, o $D_{\text{insol}}(1)$ tendo uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR, o $D_{\text{sol}}(1)$ tendo uma viscosidade intrínseca (η) de 4 a 10 dl/g como determinado a 135°C em decalina;

20 a 60% em peso de um copolímero em bloco de propileno (A-2) tendo uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 200 g/10 min., o copolímero em bloco de propileno compreendendo 70 a 95% em peso de uma parte insolúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{insol}}(2)$) composto principalmente de uma parte de homopolímero de propileno e 5 a 30% em peso de uma parte

solúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{sol}(2)$) composta principalmente de uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno, o $D_{insol}(2)$ tendo uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR, o $D_{sol}(2)$ tendo uma viscosidade intrínseca (η) de 1,5 a 4 dl/g como determinado a 135°C em decalina;

5 a 30% em peso de uma borracha de copolímero de etileno/ α -olefina (B); e

10 a 30% em peso de uma carga inorgânica (C)

(em que o total de (A-1), (A-2), (B) e (C) é 100% em peso).

[007] De acordo com outra modalidade da presente invenção, a composição de resina de polipropileno compreende ainda:

0,1 a 20% em peso de um homopolímero de propileno (A-3) tendo uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR e uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 5 a 500 g/10 min. (em que o total de (A-1), (A-2), (A-3), (B) e (C) é 100% em peso).

[008] Preferivelmente, quando a composição de resina de polipropileno é moldada por injeção, a uma placa com 350 mm de comprimento, 100 mm de largura e 3 mm de espessura utilizando um molde por injeção que tem uma porta em uma posição central na direção de largura e uma barragem que bloqueia o fluxo da composição e tem um centro localizado 50 mm abaixo da porta na direção de fluxo, a barragem tendo um diâmetro de 40 mm e uma espessura de 3 mm, a placa moldada atende a relação da equação (III):

$$500 \leq \alpha \times \beta \leq 2000 \dots (III)$$

em que α é uma taxa de desaparecimento de solda obtida pela equação (I) a partir de um comprimento de solda (a) de uma linha de solda que ocorre além da barragem, e β é uma taxa de desenvolvimento de marca de fluxo obtida pela equação (II) a partir de um comprimento livre de marca de fluxo (b) medido a partir de uma extremidade no lado da porta até um ponto de partida de uma marca de fluxo:

$$\alpha = 100 - (a/280 \times 100) \dots (I)$$

$$\beta = 100 - (b/350 \times 100) \dots (II).$$

[009] Um artigo moldado por injeção, de acordo com a presente invenção, é obtido por moldagem por injeção da composição de resina de polipropileno e é adequadamente utilizado como uma parte de automóvel.

Efeito da Invenção

[010] As composições de resina de polipropileno da presente invenção podem fornecer artigos moldados por injeção tendo excelentes propriedades mecânicas e boa aparência com menos linhas de solda e marcas de fluxo.

Breve Descrição do Desenho

[011] A figura 1 é uma vista esquemática que explica como um comprimento de solda e um comprimento sem marca de fluxo são medidos.

Melhor Modo para Realização da Invenção

[012] Os componentes para as composições de resina de polipropileno de acordo com a presente invenção serão descritos abaixo.

(A-1) copolímeros de bloco de propileno

[013] O copolímero em bloco de propileno (A-1) de acordo com a presente invenção compreende uma parte de homopolímero de propileno e uma parte de copolímero

aleatório de etileno/propileno e tem uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 200 g/10 min., preferivelmente 20 a 150 g/10 min., mais preferivelmente 50 a 140 g/10 min., e ainda mais preferivelmente 70 a 120 g/10 min.

[014] O copolímero em bloco de propileno (A-1) de acordo com a presente invenção é fracionado em uma parte insolúvel n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{insol}}(1)$) composta principalmente da parte de homopolímero de propileno e uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{sol}}(1)$) composta principalmente da parte de copolímero aleatório de etileno/propileno. O teor de $D_{\text{insol}}(1)$ é 70 a 95% em peso, preferivelmente 75 a 95% em peso e mais preferivelmente 82 a 92% em peso. O teor de $D_{\text{sol}}(1)$ é 5 a 30% em peso, preferivelmente 5 a 25% em peso, e mais preferivelmente 8 a 18% em peso.

[015] O $D_{\text{insol}}(1)$ tem uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR.

[016] A fração de quinteto isotático (mmmm) representa uma proporção de seqüências de quinteto isotático em relação às seqüências de quinteto em uma cadeia molecular de homopolímero de propileno medida por ^{13}C -NMR. Em mais detalhe, a fração de quinteto isotático é uma razão da intensidade de absorção de espectro ^{13}C -NMR dos grupos de metila na unidade de monômero de propileno central de cinco unidades de monômero de propileno meso-ligadas consecutivamente, em relação à intensidade de absorção total da região de carbono de metila.

[017] O $D_{\text{insol}}(1)$ tem preferivelmente uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 2 a 1000 g/10

min., mais preferivelmente 20 a 400 g/10 min., ainda mais preferivelmente 50 a 300 g/10 min., e particularmente preferivelmente 80 a 250 g/10 min.

[018] O D_{sol} (1) tem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 4 a 10 dl/g, e preferivelmente 5 a 9 dl/g, como determinado a 135°C em decalina.

[019] O D_{sol} (1) tem um teor de unidades estruturais derivadas de etileno de 20 a 60% mol, e preferivelmente 30 a 50% mol de acordo com ^{13}C -NMR.

[020] O D_{sol} (1) pode conter unidades estruturais derivadas de olefinas conhecidas como buteno e hexeno, dienos como 1,7-octadieno, e compostos de vinila como estireno enquanto ainda obtém o objetivo da presente invenção. Dessas, unidades estruturais derivadas de buteno são preferíveis. O teor dessas unidades estruturais opcionais derivadas dos compostos como olefinas é 0 a 5% mol, e preferivelmente 0 a 2% mol. O D_{insol} (1) pode conter unidades estruturais derivadas de etileno ou dos compostos acima. O teor dessas unidades estruturais é preferivelmente 0 a 2% mol, e mais preferivelmente 0 a 1% mol.

[021] Se o copolímero em bloco tiver uma taxa de fluxo de fusão ou uma viscosidade intrínseca abaixo da faixa acima, as composições de resina obteníveis tendem a fornecer artigos moldados tendo marcas de fluxo e linhas de solda.

(A-2) copolímeros de bloco de propileno

[022] O copolímero em bloco de propileno (A-2) de acordo com a presente invenção compreende uma parte de homopolímero de propileno e uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno e tem uma taxa de fluxo de

fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 200 g/10 min., preferivelmente 20 a 140 g/10 min., mais preferivelmente 30 a 140 g/10 min., e ainda mais preferivelmente 70 a 120 g/10 min.

[023] O copolímero em bloco de propileno (A-2) de acordo com a presente invenção é fracionado em uma parte insolúvel n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{insol}}(2)$) composta principalmente da parte de homopolímero de propileno e uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{\text{sol}}(2)$) composta principalmente da parte de copolímero aleatório de etileno/propileno. O teor de $D_{\text{insol}}(2)$ é 70 a 95% em peso, preferivelmente 75 a 90% em peso. O teor de $D_{\text{sol}}(2)$ é 5 a 30% em peso, preferivelmente 10 a 25% em peso.

[024] O $D_{\text{insol}}(2)$ tem preferivelmente uma taxa de fluxo de fusão (MFRF) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 600 g/10 min., mais preferivelmente 10 a 300 g/10 min., ainda mais preferivelmente 20 a 130 g/10 min., e particularmente preferivelmente 30 a 100 g/10 min.

[025] O $D_{\text{insol}}(2)$ tem uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR.

[026] O $D_{\text{sol}}(2)$ tem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 1,5 a 4 dl/g, e preferivelmente 2 a 3,5 dl/g, como determinado a 135°C em decalina.

[027] O $D_{\text{sol}}(2)$ tem um teor de etileno de 20 a 60% mol, e preferivelmente 30 a 50% mol de acordo com ^{13}C -NMR.

[028] O $D_{\text{sol}}(2)$ da presente invenção pode conter unidades estruturais derivadas de olefinas conhecidas como buteno e hexeno, dienos como 1,7-octadieno, e compostos de vinila como estireno enquanto ainda obtém o objetivo da

presente invenção. Dessas, unidades estruturais derivadas de buteno são preferíveis. O teor dessas unidades estruturais opcionais derivadas dos compostos como olefinas é 0 a 5% mol, e preferivelmente 0 a 2% mol. O D_{insol}(2) pode conter unidades estruturais derivadas de etileno ou dos compostos acima. O teor dessas unidades estruturais é preferivelmente 0 a 2% mol, e mais preferivelmente 0 a 1% mol.

[029] Se o copolímero em bloco tiver uma MFR ou uma viscosidade intrínseca abaixo da faixa acima, as composições de resina obteníveis tendem a fornecer artigos moldados tendo marcas de fluxo e linhas de solda.

(A-3) homopolímeros de propileno

[030] O homopolímero de propileno (A-3) de acordo com a presente invenção tem uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ¹³C-NMR e uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 5 a 500 g/10 min., preferivelmente 15 a 300 g/10 min., e mais preferivelmente 30 a 200 g/10 min.

Produção de componentes (A-1) a (A-3)

[031] Cada dos componentes (A-1) a (A-3) de acordo com a presente invenção pode ser produzido utilizando um catalisador de titânio conhecido. Exemplos preferidos dos catalisadores de titânio incluem catalisadores de polimerização sólidos em que os componentes principais são um componente de catalisador de titânio sólido contendo titânio, magnésio e halogênio, e um composto de alumínio.

[032] Os copolímeros de bloco de propileno (A-1) e (A-2) da presente invenção podem ser produzidos por polimerização de multiestágios na presença de um

catalisador de produção de polipropileno altamente estereoespecífico de acordo com o método descrito no Pedido de Patente Japonês No. H11-107975 ou JP-A-2004-262993. Em detalhe, o copolímero em bloco de propileno pode ser produzido por polimerização de multiestágios que tem dois ou mais estágios incluindo: um primeiro estágio em que propileno é polimerizado na presença ou ausência substancial de hidrogênio para fornecer uma parte de homopolímero de propileno em uma quantidade que responderá por 75 a 95% em peso do copolímero em bloco de propileno final; e um estágio posterior em que etileno e propileno são copolimerizados para fornecer uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno em uma quantidade que responderá por 5 a 25% do copolímero em bloco de propileno final, esses estágios sendo executados na presença de um catalisador de produção de polipropileno altamente estereoespecífico que inclui (i) um componente catalisador de titânio sólido contendo titânio de magnésio, um halogênio e um doador de elétrons, (ii) um componente catalisador de composto organometálico, e (iii) um componente doador. MFR e viscosidade intrínseca $[\eta]$ dos copolímeros de bloco de propileno (A-1) e (A-2) podem ser controlados apropriadamente, por exemplo, por alteração de condições de polimerização e não são particularmente limitados. Hidrogênio é preferivelmente utilizado como um modificador de peso molecular.

[033] A polimerização de multiestágios pode ser realizada continuamente, em batelada ou semi-continuamente, e é preferivelmente realizada continuamente. A polimerização pode ser executada por métodos conhecidos

incluindo polimerização de fase de gás e polimerização de fase de líquido como polimerização de solução, polimerização de pasta ou polimerização de volume. A polimerização no segundo estágio e estágios posteriores é preferivelmente realizada continuamente a partir do estágio anterior. No caso de polimerização em batelada, a polimerização de multiestágios pode ser executada em um reator de polimerização.

[034] Hidrocarbonetos inertes podem ser utilizados como meios de polimerização, ou propileno líquido pode ser utilizado como meio de polimerização. Condições de polimerização em cada estágio são apropriadamente selecionadas enquanto a temperatura de polimerização é aproximadamente -50 a +200°C, preferivelmente aproximadamente 20 a 100°C, e a pressão de polimerização é pressão atmosférica a 9,8 MPa (pressão manométrica), preferivelmente aproximadamente 0,2 a 4,9 MPa (pressão manométrica).

[035] O homopolímero de propileno (A-3) da presente invenção pode ser produzido por estágio único ou multiestágios, isto é, dois ou mais estágios, de polimerização de propileno sozinho de acordo com o método para produzir os copolímeros (A-1) e (A-2).

(B) borrachas de copolímero de etileno/ α -olefina

[036] Os exemplos das borrachas de copolímero de etileno/ α -olefina (B) de acordo com a presente invenção incluem copolímeros de etileno/ α -olefina e copolímeros de etileno/ α -olefina/dieno não conjugado.

[037] As α -olefinas incluem α -olefinas tendo 3 a 10 átomos de carbono, com propileno, 1-butenos, 1-hexeno e 1-

octeno sendo concretamente preferidos. Os dienos não conjugados incluem dienos não conjugados cíclicos como 5-etilideno-2-norborneno, 5-propilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno, 5-vinil-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno e norbornadieno; e dienos não conjugados lineares como 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,5-heptadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 6-metil-1,7-octadieno e 7-metil-1,6-octadieno.

[038] Das borrachas de copolímero de etileno/ α -olefina (B), copolímero de etileno/propileno e copolímero de etileno/buteno são preferíveis. O teor de propileno ou buteno no copolímero está na faixa de 5 a 80% em peso, preferivelmente 10 a 60% em peso e mais preferivelmente 15 a 50% em peso.

[039] As borrachas de copolímero de etileno/ α -olefina (B) podem ser produzidas por métodos conhecidos ou podem ser comercialmente obtidas. Produtos comercialmente disponíveis incluem série A e série H TAFMER fabricadas por Mitsui Chemicals, Inc., série ENGAGE fabricada pela The Dow Chemical Company, e série EXACT fabricada por Exxon.

(C) Cargas inorgânicas

[040] As cargas inorgânicas incluem talco, argila, carbonato de cálcio, mica, silicatos, carbonatos e fibras de vidro, com talco sendo preferido. Talco preferível tem um diâmetro médio de partícula de 1 a 10 μm , e preferivelmente 2 a 6 μm , como medido por análise a laser.

Composições de Resina de Polipropileno

[041] As composições de resina de polipropileno da presente invenção compreendem os componentes (A-1), (A-2),

(B) e (C), e opcionalmente o componente (A-3) como necessário. Os componentes constituindo a composição de resina de polipropileno são selecionados de materiais que atendem as propriedades e composição acima descritas. Dois ou mais tipos dos componentes idênticos podem ser utilizados em combinação. Por exemplo, dois ou mais copolímeros de bloco de propileno (A-1) atendendo as condições acima mencionadas podem ser utilizados em combinação.

[042] As proporções de cada componente na composição de resina de polipropileno em relação a 100% dos componentes (A-1), (A-2), (B) e (C) são: 14 a 39% em peso, preferivelmente 20 a 35% em peso para o copolímero em bloco de propileno (A-1); 20 a 60% em peso, preferivelmente 30 a 50% em peso para o copolímero em bloco de propileno (A-2); 5 a 30% em peso, preferivelmente 10 a 20% em peso para a borracha de copolímero de etileno/ α -olefina (B); e 10 a 30% em peso, preferivelmente 15 a 25 % em peso para a carga inorgânica (C).

[043] Quando a composição de resina de polipropileno compreende ainda o homopolímero de propileno (A-3), os teores dos componentes (A-1), (A-2), (B) e (C) são como descrito acima e o teor do homopolímero de propileno (A-3) é 0,1 a 20% em peso, e preferivelmente 0,1 a 10% em peso, em relação a 100% em peso de (A-1), (A-2), (A-3), (B) e (C).

[044] Na composição de resina de polipropileno da presente invenção, a parte de resina exceto a carga inorgânica (C) tem uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 200 g/10 min., preferivelmente 20

a 140 g/10 min., e mais preferivelmente 40 a 130 g/10 min.

[045] Para determinar MFR da parte de resina da composição de resina de polipropileno da presente invenção, a carga inorgânica (C) pode ser separada a partir da composição de resina de polipropileno como a seguir. A composição de resina de polipropileno contendo a carga inorgânica (C) é envolta em papel filtro e colocada em papel filtro cilíndrico. A composição é então submetida à extração Soxhler com um solvente de paraxileno por 6 horas para remover o componente (C) que é insolúvel no solvente de paraxileno. A solução de resina resultante é separada para fornecer a parte de resina por remover o solvente de paraxileno.

[046] Quando avaliado por um método especificado abaixo, a composição de resina de polipropileno da presente invenção satisfaz a seguinte relação (III):

$$500 \leq \alpha \times \beta \leq 2000 \dots (III)$$

em que α é uma taxa de desaparecimento de solda obtida por equação (I) a partir de um comprimento de solda (a), e β é uma taxa de desenvolvimento de marca de fluxo obtida pela equação (II) a partir de um comprimento sem marca de fluxo (b):

$$\alpha = 100 - (a/280 \times 100) \dots (I)$$

$$\beta = 100 - (b/350 \times 100) \dots (II).$$

Avaliação de linhas de solda e marcas de fluxo

[047] A composição de resina de polipropileno é moldada por injeção em uma placa com 350 mm de comprimento; 100 mm de largura e 3 mm de espessura; utilizando-se um molde de injeção (figura 1) que tem uma porta em uma posição central na direção de largura (50 mm) e uma barragem que bloqueia o

fluxo da composição e tem um centro localizado 50 mm abaixo da porta na direção de fluxo, a barragem tendo um diâmetro de 40 mm e uma espessura de 3 mm. A placa moldada é visualmente inspecionada, e um comprimento de solda (a) de uma linha de solda que ocorre além da barragem e um comprimento sem marca de fluxo (b) a partir de uma extremidade no lado da porta até um ponto de partida de uma marca de fluxo são medidos.

[048] A moldagem por injeção é executada com máquina de moldagem de injeção M200 (MEIKI CO., LTD.) sob as seguintes condições:

Temperatura de cilindro: 210°C

Força de fixação de molde: 200 ton

Temperatura de molde: 20°C

Pressão de injeção: 8,2 MPa

Tempo de resfriamento: 20 s

[049] Quanto maior for a taxa de desaparecimento de solda (α), melhores serão as propriedades de aparência. Quanto menor for a taxa de desenvolvimento de marca de fluxo (β), melhores serão as propriedades de aparência. É preferível que esses valores satisfaçam a equação (III), em cujo caso os artigos moldados terão uma aparência excelente com menos linhas de solda e marcas de fluxo.

[050] Em composições de resina de polipropileno convencionais, uma taxa de desaparecimento de solda elevada (α) acompanha uma taxa de desenvolvimento de marca de fluxo elevada (β), e uma taxa baixa de desaparecimento de solda (α) acompanha uma taxa baixa de desenvolvimento de marca de fluxo (β). Isto é, composições resistentes a linhas de solda tendem a causar marcas de fluxo, e composições com

menos marcas de fluxo tendem a ter linhas de solda.

[051] Ao contrário, as composições de resina de polipropileno tendo os componentes acima mencionados nas quantidades especificadas da presente invenção atendem a condição $\alpha \times \beta$ e desse modo podem fornecer artigos moldados tendo excelente equilíbrio entre linhas de solda e marcas de fluxo.

[052] Os valores, α e β , acima mencionados, podem ser controlados pelo ajuste das propriedades e quantidades de cada componente que constitui a composição de resina de polipropileno. Nesses fatores, o fator mais influente na viscosidade intrínseca $[\eta]$ das partes solúveis de n-decano em temperatura ambiente (D_{sol}) compostas essencialmente de uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno dos copolímeros de bloco de propileno (A-1) e (A-2). Isto é, tanto α como β tende a ser grande quando $[\eta]$ das partes solúveis de n-decano em temperatura ambiente (D_{sol}) compostas essencialmente de uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno dos copolímeros de bloco de propileno é pequena. Ao contrário, α e β tendem a ser pequenos se as partes solúveis de n-decano em temperatura ambiente (D_{sol}) compostas essencialmente de uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno dos copolímeros de bloco de propileno têm $[\eta]$ grande.

[053] Na presente invenção, o aperfeiçoamento até aqui impossível em equilíbrio entre linhas de solda e marcas de fluxo é obtido utilizando a razão específica acima do copolímero em bloco de propileno (A-1) que contém uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{sol}(1)$) com $[\eta]$ grande para o copolímero em bloco de propileno (A-2) que

contém uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente ($D_{sol}(2)$) com pequena $[\eta]$.

[054] Além das propriedades de aparência, propriedades de resistência mecânica, bem equilibradas, podem ser fornecidas utilizando a borracha de copolímero de etileno/ α -olefina (B) e a carga inorgânica (C) nas quantidades acima mencionadas.

[055] As composições de resina de polipropileno da presente invenção podem ser produzidas por mistura ou amassamento por fusão dos componentes (A-1), (A-2), (B) e (C) e opcionalmente o componente (A-3) por intermédio de um aparelho de mistura como um misturador Banbury, um extrusor de parafuso único, um extrusor de parafuso duplo ou um extrusor de parafuso duplo em alta velocidade. Aditivos podem ser adicionados juntamente com os componentes (A-1) a (A-3), (B) e (C) como necessário, enquanto ainda obtém o objetivo da presente invenção. Aditivos exemplares incluem: estabilizadores de calor, agentes antiestáticos, estabilizadores para intempéries, estabilizadores de luz, agentes antienvelhecimento, antioxidantes, sais de metal de ácido graxo, amaciantes, agentes de dispersão, cargas, agentes de coloração, lubrificantes e corantes. A sequência de mistura para os aditivos e similares pode ser determinada apropriadamente. Podem ser misturados imediatamente ou em multiestágios de tal modo que um pouco dos componentes seja misturado e outros sejam misturados posteriormente.

Artigos Moldados por Injeção

[056] O artigo moldado por injeção, de acordo com a presente invenção, é obtido por moldagem por injeção da composição de resina de polipropileno. Os artigos moldados

por injeção podem ser obtidos em vários formatos utilizando máquinas de moldagem por injeção e condições de moldagem, conhecidas. Na moldagem por injeção, a temperatura de resina é genericamente 200 a 250 °C, e a pressão de injeção que depende do formato dos artigos moldados por injeção é genericamente 800 a 1400 kg/cm².

[057] As composições de resina de polipropileno da presente invenção mostram excelentes propriedades de moldagem como capacidade de fluxo em moldagem por injeção e podem fornecer artigos moldados por injeção tendo boa aparência com menos marcas de fluxo e linhas de solda perceptíveis. Os artigos moldados por injeção da presente invenção são particularmente apropriados como partes de automóveis como pára-choques, painéis instrumentais (painéis de instrumentos), estruturas laterais, caixas de console, moldagens laterais, guarnições de porta, guarnições de coluna e coberturas de coluna de direção.

Exemplos

[058] A presente invenção será descrita por apresentação dos Exemplos abaixo sem limitar o escopo da invenção.

[059] Medições de propriedades e moldagem da presente invenção foram realizadas pelos seguintes métodos.

Métodos de medição de propriedade

(1) taxa de fluxo de fusão (MFR)

[060] MFR foi medido de acordo com ASTM D 1238 (230°C, 2,16 kg de carga).

(2) viscosidade intrínseca [η]

[061] A viscosidade intrínseca foi medida a 135°C em decalina. Em detalhe, aproximadamente 20 mg de uma amostra

foi dissolvida em 15 ml de decalina, e a viscosidade específica η_{sp} foi medida em um banho de óleo a 135°C. A solução de decalina foi diluída com 5 ml de decalina, e a viscosidade específica η_{sp} foi medida do mesmo modo. Essa operação de diluição foi repetida mais duas vezes. A concentração (C) foi extrapolada para concentração zero, e o valor de η_{sp}/C foi obtido como a viscosidade intrínseca.

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

(3) teor de parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente (D_{sol})

[062] Uma amostra pesando 5 g foi misturada com 200 ml de n-decano e foi dissolvida por aquecimento a 145°C por 30 minutos. A solução foi resfriada a 20°C em aproximadamente 3 horas e foi deixada em repouso por 30 minutos. O precipitado resultante (doravante, a parte insolúvel de n-decano (D_{insol})) foi filtrada. O filtrado foi adicionado a um excesso de aproximadamente 3 vezes de acetona para precipitar os componentes que tinham sido dissolvidos em n-decano (precipitado (A)). O Precipitado (A) foi filtrado de acetona e foi seco. A concentração do filtrado até secar não forneceu nenhum resíduo.

[063] O teor de parte solúvel de n-decano foi determinado a partir da seguinte equação.

$$\text{Teor de parte solúvel de n-decano (\% em peso)} = (\text{precipitado (A) peso/peso de amostra}) \times 100$$

(4) teor de etileno

[064] Para determinar a concentração de esqueletos derivados de etileno em D_{sol} (teor de etileno), 20 a 30 mg de uma amostra foram dissolvidos em 0,6 ml de solução de 1,2,4-triclorobenzeno/benzeno deuterado (2:1) e foram

analizados por análise de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C -NMR). Propileno e etileno foram medidos quantitativamente por determinar teores de carbono de metileno. Isto quer dizer, foram determinados das equações (Eq-1) e (Eq-2) abaixo utilizando a seguinte equação:

$$\text{PP} = S_{\alpha\alpha}, \text{EP} = S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\beta}, \text{EE} = 1/2(S_{\beta\delta} + S_{\delta\delta}) + 1/4S_{\gamma\delta}$$

$$\text{Propileno (\%mol)} = (\text{PP} + 1/2\text{EP}) \times 100 / [(\text{PP} + 1/2\text{EP}) + (1/2\text{EP} + \text{EE})] \dots (\text{Eq-1})$$

$$\text{Etileno (\%mol)} = (1/2\text{EP} + \text{EE}) \times 100 / [(\text{PP} + 1/2\text{EP}) + (1/2\text{EP} + \text{EE})] \dots (\text{Eq-2})$$

(5) fração de quinteto isotático (mmmm)

[065] A fração de quinteto isotático (mmmmm) representa uma proporção de seqüências de quinteto isotático em relação às seqüências de quinteto em uma cadeia molecular de homopolímero de propileno medida por ^{13}C -NMR. Concretamente, 20 a 30 mg de uma amostra foram dissolvidos em 0,6 ml de solução de 1,2,4-triclorobenzeno/benzeno deuterado (2:1) e foram analisados por ^{13}C -NMR. A fração de quinteto isotático foi calculada de acordo com a equação (Eq-3) abaixo:

$$\text{Fração de quinteto isotático (mmmm)} = \text{Pmmmm}/\text{Pw} \dots (\text{Eq-3})$$

[066] Na equação (Eq-3), Pmmmm é uma intensidade de absorção dos grupos de metila na terceira unidade de cinco unidades de monômero de propileno consecutivamente meso-ligadas, e Pw é uma intensidade de absorção atribuída a todos os grupos de metila em unidades de propileno. A atribuição de pico foi realizada de acordo com Polymer 1993, vol., 34, no. 14, 3129-3131.

[067] A análise NMR em (4) e (5) foi executada com espectrômetro de ressonância magnética nuclear ECA 500 (fabricado por JEOL Ltd.), e transformada Fourier em uma temperatura de medição de 120°C, com aplicação de pulso a 45°, 5,5 s de intervalo e 5000 a 10000 varreduras.

(6) módulo de flexão (FM)

[068] O módulo de flexão foi determinado de acordo com ASTM D 790.

(7) resistência a deformação de tração (TS)

[069] A resistência de deformação de tração foi determinada de acordo com ASTM D 638.

(8) resistência a impacto Izod (IZ) (23°C)

[070] A resistência a impacto Izod foi determinada de acordo com ASTM D 256. Um pedaço de teste foi coletado do artigo moldado por injeção e foi entalhado.

(9) comprimento livre de marca de fluxo e linha de solda

[071] O comprimento livre de marca de fluxo e linhas de solda foi medido e avaliado pelo método acima mencionado.

Quantidades e Propriedades de Cada Componente

[072] Os seguintes componentes foram utilizados para preparar composições de resina de polipropileno nos exemplos.

[073] Copolímeros de bloco de propileno (1) a (4) e homopolímeros de propileno (5) e (6) foram preparados por métodos descritos em JP-A-H11-107975 e JP-A-2004-262993.

(1) copolímero em bloco de propileno: (A-1-1)

teor de D_{insol} (1) (parte de homopolímero de propileno):
91% em peso

teor de D_{sol} (1) (parte de copolímero aleatório de

etileno/propileno): 9% em peso

fração de quinteto isotático (mmmm) de D_{insol} (1): 98,0

viscosidade intrínseca $[\eta]$ de D_{sol} (1); 8 dl/g

teor de etileno em D_{sol} (1): 38 % mol

MFR de copolímero em bloco: 95 g/10 min

(2) copolímero em bloco de propileno: (A-1-2)

teor de D_{insol} (1) (parte de homopolímero de propileno):

90% em peso

teor de D_{sol} (1) (parte de copolímero aleatório de etileno/propileno): 10% em peso

fração de quinteto isotático (mmmm) de D_{insol} (1): 97,6

viscosidade intrínseca $[\eta]$ de D_{sol} (1); 5,5 dl/g

teor de etileno em D_{sol} (1): 40 % mol

MFR de copolímero em bloco: 55 g/10 min

(3) copolímero em bloco de propileno: (A-2-1)

teor de D_{insol} (2) (parte de homopolímero de propileno):

93% em peso

teor de D_{sol} (2) (parte de copolímero aleatório de etileno/propileno): 7% em peso

fração de quinteto isotático (mmmm) de D_{insol} (2): 97,5

viscosidade intrínseca $[\eta]$ de D_{sol} (2); 3,5 dl/g

teor de etileno em D_{sol} (2): 35 % mol

MFR de copolímero em bloco: 135 g/10 min

(4) copolímero em bloco de propileno: (A-2-1)

teor de D_{insol} (2) (parte de homopolímero de propileno):

77% em peso

teor de D_{sol} (2) (parte de copolímero aleatório de etileno/propileno): 23% em peso

fração de quinteto isotático (mmmm) de D_{insol} (2): 97,9

viscosidade intrínseca $[\eta]$ de D_{sol} (2); 2,5 dl/g

teor de etileno em D_{sol} (2): 40 % mol

MFR de copolímero em bloco: 30 g/10 min

(5) homopolímero de propileno (A-3-1)

fração de quinteto isotático (mmmm): 97,4

MFR: 30 g/10 min

(6) homopolímero de propileno (A-3-2)

fração de quinteto isotático (mmmm): 97,6

MFR: 200 g/10 min

(7) elastômero de copolímero de etileno/1-octeno (B-1)

EG8842 fabricado pela The Dow Chemical Company

MFR: 2 g/10 min (190°C, 2,16 kg de carga)

Teor de 1-octeno: 18% mol

Densidade: 0,857 g/cm³

(8) elastômero de copolímero de etileno/1-octeno (B-2)

EG8100 fabricado pela The Dow Chemical Company

MFR: 2 g/10 min (190°C, 2,16 kg de carga)

Teor de 1-octeno: 15% mol

Densidade: 0,870 g/cm³

(9) elastômero de copolímero de etileno/1-butenos (B-3)

A-0550S fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

MFR: 0,5 g/10 min (190°C, 2,16 kg de carga)

Teor de 1-butenos: 20% mol

Densidade: 0,860 g/cm³

(10) talco de pó fino (C)

TP-A25 fabricado por FUJI INDUSTRIAL CO., LTD.

Diâmetro médio de partícula: 3,5 µm

Exemplos 1 a 4 e exemplos comparativos 1 a 4

[074] Os componentes (A-1) a © em quantidades mostradas na tabela 1 foram misturados a seco com um misturador Henschel e amassados por fusão com um amassador de parafuso

duplo a 200°C. O produto amassado foi peletizado. As pelotas da composição foram moldadas em placas e pedaços de teste predeterminados.

[075] Propriedades mecânicas gerais foram avaliadas com pedaços de teste preparados por moldagem convencional. Os pedaços de teste comprovaram propriedades mecânicas satisfatórias para uso como partes de automóveis. Com relação aos artigos moldados por injeção, a taxa de desaparecimento de solda (α) e a taxa de desenvolvimento de marca de fluxo (β) foram calculadas, e um valor $\alpha \times \beta$ foi obtido. As composições de resina de polipropileno dos Exemplos 1 a 4 satisfizeram $500 \leq \alpha \times \beta \leq 2000$ e forneceram propriedades de aparência acentuadamente aperfeiçoadas.

[076] Ao contrário, os exemplos comparativos 1 a 4 nos quais as composições estavam fora do escopo da presente invenção resultaram em composições de resina que tinham uma taxa de desaparecimento de solda elevada (α) porém uma taxa de desenvolvimento elevada de marca de fluxo (β), ou uma taxa baixa de desaparecimento de solda (α) porém uma taxa de desenvolvimento baixa de marca de fluxo (β). Consequentemente, os valores $\alpha \times \beta$ estavam fora da faixa acima e o equilíbrio de propriedades de aparência foi ruim.

Tabela 1

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	Ex. comp. 1	Ex. comp. 2	Ex. comp. 3	Ex. comp. 4
A-1-1 partes em peso	20	35	20	20		10	40	38
A-1-2 partes em peso			15					

A-2-1 partes em peso	15				30	25		
A-2-2 partes em peso	28	28	29	33,5	35	29	22,5	
A-3-1 partes em peso				10				
A-3-2 partes em peso								18
B-1 partes em peso	8	8			7	7,5	8,25	
B-2 partes em peso	8	8	5	7,5	7	7,5	8,25	12
B-3 partes em peso			10	7,5				12
C partes em peso	21	21	21	21,5	21	21	21	20
Total partes em peso	100	100	100	100	100	100	100	100
MFR	34	32	31	30	33	34	32	34
FM	1950	2020	2090	2040	1880	1950	2080	2100
TS	26	26	26	26	25	26	26	27
IZ	480	480	460	450	500	460	470	480
Taxa de desaparecime nto de solda (α)	38	21	36	30	54	46	7	3
Taxa de desenvolvime nto de marca de fluxo (β)	44	27	31	29	69	54	17	12

$\alpha \times \beta$	1661	580	1121	870	3677	2520	121	36
-----------------------	------	-----	------	-----	------	------	-----	----

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de resina de polipropileno, **caracterizada** pelo fato de que:

14 a 39% em peso de um copolímero em bloco de propileno (A-1) tendo uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 50 a 200 g/10 min., o copolímero em bloco de propileno compreendendo 70 a 95% em peso de uma parte insolúvel de n-decano em temperatura ambiente (D_{insol} (1)) compreendendo uma parte de homopolímero de propileno e 5 a 30% em peso de uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente (D_{sol} (1)) compreendendo uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno, o D_{insol} (1) tendo uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR, o D_{sol} (1) tendo uma viscosidade intrínseca (η) de 4 a 10 dl/g como determinado a 135°C em decalina; a parte insolúvel de n-decano em temperatura ambiente (D_{insol} (1)) compreendendo uma parte de homopolímero de propileno do copolímero em bloco de propileno (A-1) tem uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 80 a 300 g/10 min.;

20 a 60% em peso de um copolímero em bloco de propileno (A-2) tendo uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 1 a 200 g/10 min., o copolímero em bloco de propileno compreendendo 70 a 95% em peso de uma parte insolúvel de n-decano em temperatura ambiente (D_{insol} (2)) compreendendo uma parte de homopolímero de propileno e 5 a 30% em peso de uma parte solúvel de n-decano em temperatura ambiente (D_{sol} (2)) compreendendo uma parte de copolímero aleatório de etileno/propileno, o D_{insol} (2) tendo uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor

do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR, o D_{sol} (2) tendo uma viscosidade intrínseca (η) de 1,5 a 3,5 dl/g como determinado a 135°C em decalina;

5 a 30% em peso de uma borracha de copolímero de etileno/ α -olefina (B); e

10 a 30% em peso de uma carga inorgânica (C),

em que o total de (A-1), (A-2), (B) e (C) é 100% em peso.

2. Composição de resina de polipropileno, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que compreende ainda:

0,1 a 20% em peso de um homopolímero de propileno (A-3) tendo uma fração de quinteto isotático (mmmm) não menor do que 97% de acordo com ^{13}C -NMR e uma taxa de fluxo de fusão (MFR) (230°C, 2,16 kg de carga) de 5 a 500 g/10 min., em que o total de (A-1), (A-2), (A-3), (B) e (C) é 100% em peso.

3. Composição de resina de polipropileno, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que quando a composição de resina de polipropileno é moldada por injeção a uma placa com 350 mm de comprimento, 100 mm de largura e 3 mm de espessura, utilizando um molde por injeção que tem uma porta em uma posição central na direção de largura e uma barragem que bloqueia o fluxo da composição e tem um centro localizado 50 mm abaixo da porta na direção de fluxo, a barragem tendo um diâmetro de 40 mm e uma espessura de 3 mm, a placa moldada atende a relação da equação (III):

$$500 \leq \alpha \times \beta \leq 2000 \dots \text{(III)}$$

em que α é uma taxa de desaparecimento de solda obtida

pela equação (I) a partir de um comprimento de solda (a) de uma linha de solda que ocorre além da barragem, e β é uma taxa de desenvolvimento de marca de fluxo obtida pela equação (II) a partir de um comprimento livre de marca de fluxo (b) medido a partir de uma extremidade no lado da porta até um ponto de partida de uma marca de fluxo:

$$\alpha = 100 - (a/280 \times 100) \dots (I)$$

$$\beta = 100 - (b/350 \times 100) \dots (II).$$

4. Artigo moldado por injeção **caracterizado** pelo fato de ser obtido por moldagem por injeção da composição de resina de polipropileno como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

5. Artigo moldado por injeção, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que é uma parte de automóvel.

[Fig.1]

