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

(21) **PI 0714147-5 A2**

BRPI0714147A2

(22) Data de Depósito: 09/07/2007
(43) Data da Publicação: 26/12/2012
(RPI 2190)

(51) Int.Cl.:
C08F 10/06
C08F 110/06
C08F 297/08

(54) Título: POLIPROPILENO COM RAMIFICAÇÕES DE CADEIA CURTA

(30) Prioridade Unionista: 10/07/2006 EP 060142718

(73) Titular(es): Borealis Technology Oy

(72) Inventor(es): Eberhard Ernst, Franck Jacobs, Lauri Huhtanen, Manfred Stadlbauer, Yvo Daniels

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007006057 de 09/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/006530de 17/01/2008

(57) Resumo: POLIPROPILENO COM RAMIFICAÇÕES DE CADEIA CURTA".
A presente invenção refere-se a polipropileno com ramificações e cadeia curta tendo solúveis em xileno em quantidade de pelo menos 0,5% em peso.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"POLIPROPILENO COM RAMIFICAÇÕES DE CADEIA CURTA".**

A presente invenção refere-se a uma nova classe de polipropilenos. Polipropileno tornou-se mais e mais atrativo para muitas aplicações comerciais deferentes. Uma razão poderia ser a de que processos recém-desenvolvidos baseados em sistemas catalisadores de sítio único abrem a possibilidade de fabricar novos propilenos específicos para aplicações finais exigentes, o que não foi possível por um longo tempo. Muito frequentemente esses novos propilenos baseados em sistemas catalisadores de sítio único são empregados em materiais para fabricação de caixas onde é requerida uma alta rigidez. Além disso, a quantidade de solúveis em xileno quando comparado com a de produtos convencionais de Zieglar-Natta pode ser significativamente reduzida, o que abre a possibilidade de se aplicar polipropileno em áreas sensíveis como no campo da medicina ou embalagem de alimentos. Entretanto outro fator que deve ser considerado quando são desenvolvidos novos materiais é se eles podem ser produzidos com esforço razoável. Altas taxas de produção e um consumo mínimo de energia são apreciados (*inter alia* o polipropileno deve ser conformável em baixas temperaturas). No entanto, normalmente, melhores propriedades de processo são págars com propriedades inferiores do material. Assim, deve ser sempre encontrado um equilíbrio entre a processabilidade e as propriedades de produto final. Até agora há ainda o desejo de desenvolver polipropilenos que possam ser usados em aplicações de alta exigência que precisam de boas propriedades mecânicas como resistência à alta temperatura e rigidez, bem como altos níveis de pureza. Por outro lado, os referidos polipropilenos devem ser facilmente processáveis.

Assim, o objetivo da presente invenção é prover um polipropileno tendo boas propriedades de processo, como baixa temperatura de processo e alta estabilidade de processo, em combinação com boas propriedades mecânicas como alta rigidez e alta pureza, isto é, com quantidades bastante baixas de frações extraíveis. A descoberta da presente invenção é prover um polipropileno com equilíbrio melhorado entre propriedades mecânicas

e de processo introduzindo um grau específico de ramificação de cadeia curta e uma quantidade específica de áreas não-cristalinas.

Assim, a presente invenção refere-se a um polipropileno tendo

a) solúveis em xileno (XS) de pelo menos 0,5% em peso e

b) um coeficiente de endurecimento (*SHI@ 1s*$^{-1}$) de pelo menos 0,15, medido por uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de 1,00 s $^{-1}$ a uma temperatura de 180°C, em que o coeficiente de endurecimento (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo na base 10 da função de aumento de tensão de tração (lg (η_E^+)) em função do logaritmo na base 10 da deformação de Hencky (lg (ε)), na faixa das deformações de Hencky entre 1 e 3.

Surpreendentemente, foi verificado que polipropilenos com essas características possuem propriedades superiores comparadas aos polipropilenos conhecidos na técnica. Especialmente, os polipropilenos da invenção mostram uma alta estabilidade de processo em baixas temperaturas. Ademais e surpreendentemente o polipropileno da invenção têm também boas propriedades mecânicas como uma alta rigidez expressa em módulo de tração.

Uma primeira exigência da presente invenção é que o polipropileno tenha solúveis em xileno em um mesmo teor, isto é, de pelo menos 0,50% em peso. Solúveis em xileno é a parte do polímero solúvel em xileno frio determinada pela dissolução em xileno em ebulição deixando a parte insolúvel cristalizar a partir da solução em resfriamento (para o método vide abaixo na parte experimental). A fração de solúveis em xileno contém cadeias poliméricas de baixa estéreorregularidade e é uma indicação para a quantidade de áreas não-cristalinas. Assim, é preferível que os solúveis em xileno sejam mais de 0,60% em peso. Por outro lado, níveis altos demais de xileno são prejudiciais para algumas aplicações como embalagem de alimentos, já que eles representam risco potencial de contaminação. Assim, é preferível que os solúveis em xileno não sejam superiores a 1,50% em peso, ainda mais preferivelmente não superiores a 1,35% em peso, e ainda mais preferivelmente não superiores a 1,00% em peso. Em modalidades preferidas, os solúveis em xileno ficam na faixa de 0,50 a 1,50% em peso, ainda

mais preferivelmente na faixa de 0,60 a 1,35% em peso, e ainda mais preferivelmente na faixa de 0,60 a 1,00% em peso.

Os novos polipropilenos são caracterizados em particular por propriedades de escoamento extensional em estado fundido . O fluxo extensional, ou deformação que envolve o estiramento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação em escoamentos convergentes e escoamentos por compressão axial (squeezing flows) que ocorrem em operações típicas de processamento de polímeros. Medições de escoamento extensional em estado de fusão são particularmente úteis na caracterização de polímeros porque são muito sensíveis à estrutura molecular do sistema polimérico que está sendo testado. Quando a taxa de deformação verdadeira em extensão, também referida como taxa de deformação de Hencky, é constante, é dito que a extensão simples é um "escoamento forte", no sentido de que ele pode gerar um grau muito maior de orientação molecular e de estiramento do que escoamentos em cisalhamento simples. Como consequência, escoamentos extensionais são muito sensíveis a efeitos de cristalinidade e efeitos macroestruturais, como ramificação de cadeia curta, e como tal podem ser muito mais descritivos com relação à caracterização de polímeros do que outros tipos de medição reológica de massa que aplicam fluxo em cisalhamento.

Assim um requisito da invenção é que o polipropileno tenha um coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,15, com maior preferência de pelo menos 0,20, ainda com maior preferência o coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) fica na faixa de 0,15 a 0,30, como 0,15 a menos de 0,30, e ainda com maior preferência na faixa de 0,15 a 0,29. Em uma outra modalidade, é preferível que o coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) fique na faixa de 0,20 a 0,30, como 0,20 a menos de 0,30, com maior preferência na faixa de 0,20 a 0,29.

O coeficiente de endurecimento é uma medida para o comportamento de endurecimento por deformação do polipropileno fundido. Além disso, valores do coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) de mais de 0,10 indicam um polímero não-linear, isto é, um polímero com ramificações de

cadeia curta. Na presente invenção, o índice de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) é medido por uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de 1,00 s^{-1} a uma temperatura de 180°C para determinar o comportamento de endurecimento por tensão, em que o coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) é definido como a inclinação da função de aumento da tensão de tração η_E^+ em função da deformação de Hencky ε em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 (vide figura 1). Assim, a deformação de Hencky (ε) é definida pela fórmula $(\varepsilon) = \dot{\varepsilon}_H\, t$, em que a taxa de deformação de Hencky $\dot{\varepsilon}_H$ é definida pela fórmula

$\dot{\varepsilon}_H = (2 \,.\, \Omega \,.\, R) / L_o$, com

"L_o" sendo o comprimento fixo, não-suportado, da amostra de espécime que está sendo esticada, que é igual à distância entre as linhas de centro dos tambores de enrolamento mestre e escravo,

"R" é o raio dos tambores de enrolamento equidimensionais, e

"Ω" é uma taxa de rotação constante do eixo de acionamento.

Por sua vez a função aumento de tensão de tração η_E^+ é definida pela fórmula

$\eta_E^+(\varepsilon) = F(\varepsilon) / \dot{\varepsilon}_H \,.\, A(\varepsilon)$ com

$T(\varepsilon) = 2 \,.\, R \,.\, F(\varepsilon)$ e

$A(\varepsilon) = A_0 \,.\, (d_S/d_M)^{2/3} \,.\, \exp(-\varepsilon)$ em que a taxa de deformação de Hencky $\dot{\varepsilon}_H$ é definida como para a deformação de Hencky (ε)

"F" é a força de estiramento tangencial

"R" é o raio dos tambores de enrolamento equidimensionais

"T" é o sinal de torque medido, relacionado com a força de estiramento tangencial "F"

"A" é a área de seção transversal instantânea de um espécime fundido estirado "A_0" é a área de seção transversal do espécime no estado sólido (isto é, antes da fusão),

"d_s" é a densidade em estado sólido e

"d_M" a densidade de fundido do polímero.

Adicionalmente, é preferido que o polipropileno apresente endurecimento por deformação que aumente com a taxa de deformação e espessamento. De modo similar ao da medição de $SHI@1s^{-1}$, um coeficiente de

endurecimento (*SHI*) pode ser determinado com diferentes taxas de deformação. Um coeficiente de endurecimento *(SHI)* é definido como a inclinação do logaritmo de base 10 da função de aumento da tensão de tração η_E^+, $\log(\eta_E^+)$, como função do logaritmo de base 10 da deformação de Hencky ε, $\log(\varepsilon)$, entre deformações de Hencky 1,00 e 3,00 em temperatura de 180°C, em que um *SHI@0,1 s^{-1}* é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,10 s^{-1}, um *SHI@0,3 s^{-1}* é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,30 s^{-1}, um *SHI@3,0 s^{-1}* é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de 3,00 s^{-1}, um *SHI@10,0 s^{-1}* é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de 10,0 s^{-1}. Na comparação dos valores do coeficiente de endurecimento *(SHI)* para estas cinco taxas de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s^{-1}, a inclinação do coeficiente de endurecimento *(SHI)* como função do logaritmo de base 10 de $\dot{\varepsilon}_H$, *log ($\dot{\varepsilon}_H$)*, é uma medida característica para a ramificação de cadeia curta . Portanto, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do coeficiente de endurecimento (SHI) como função de *log ($\dot{\varepsilon}_H$), isto é,* a inclinação da curva resultante do ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados do coeficiente de endurecimento *(SHI)* versus *log ($\dot{\varepsilon}_H$).* Preferivelmente o coeficiente de endurecimento *(SHI)* é definido para taxas de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ entre 0,05 s^{-1} e 20,00 s^{-1}, mais preferivelmente entre 0,10 s^{-1} e 10,00 s^{-1}, ainda mais preferivelmente para taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s^{-1} . Ainda mais preferivelmente, os valores de *SHI* encontrados para taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s^{-1} são usados para o ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados para determinação do índice de multirramificação *(MBI).*

Um requisito adicional é que o polipropileno tenha um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,10, mais preferivelmente de pelo menos 0,15, ainda mais preferivelmente que o índice de multirramificação (MBI) fique na faixa de 0,10 a 0,30. Em um modo de realização preferido o polipropileno tem um índice de multirramificação (MBI) na faixa de 0,15 a 0,30.

Assim, os polipropilenos da presente invenção, isto é, polipropilenos com ramificações de cadeia curta, são caracterizados pelo fato que o

coeficiente de endurecimento *(SHI)* aumenta com a taxa de deformação *($\dot{\varepsilon}_H$)*, isto é, um fenômeno que não é observado em polipropilenos lineares. Tipos de polímeros de ramificação simples (denominados polímeros em Y tendo uma espinha dorsal com uma única cadeia longa e uma arquitetura que é similar a um "Y") ou tipos de polímeros em H (duas cadeias de polímeros acopladas por meio de um grupo ponte em uma arquitetura similar a um "H") bem como cadeias lineares não apresentam tal característica, isto é, o coeficiente de endurecimento *(SHI)* não é influenciado pela taxa de deformação (vide Figura 2). Assim o coeficiente de endurecimento *(SHI)* de polímeros conhecidos, em particular de polipropilenos conhecidos, não aumenta com o aumento da taxa de deformação *($d,\varepsilon/dt$)*. Processos de conversão industrial que implicam em escoamento de alongamento operam em taxas de extensão muito rápidas. Portanto, a vantagem de um material que apresenta um endurecimento por deformação (medido pelo coeficiente de endurecimento *SHI*) mais pronunciado para altas taxas de deformação torna-se óbvia. Quanto mais rapidamente for estirado o material, maior será o coeficiente de endurecimento e portanto, maior será a estabilidade do material na conversão.

Adicionalmente, o polipropileno da invenção tem preferivelmente um índice de ramificação g' inferior a 1,00. Ainda mais preferivelmente, o índice de ramificação g' é maior que 0,7. Assim, é preferido que o índice de ramificação g' do polipropileno fique na faixa de 0,7 a 1,0, com maior preferência na faixa de 0,7 a 0,95, com ainda maior preferência na faixa de 0,75 a 0,95. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação, correlacionado com a quantidade de ramificações do polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g'=[IV]_{br}/[IV]_{lin}$ em que g' é o índice de ramificação, $[IV]_{br}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado e $[IV]_{lin}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular médio ponderal (com uma faixa de tolerância de ±3%) que o polipropileno ramificado. Portanto um valor baixo de g' é um indicador de um polímero altamente ramificado. Em outras palavras, se o valor de g' decresce, a ramificação do polipropileno aumenta. Neste contexto é feita referência a B. H. Zimm e W.H.

Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluído por referência.

A viscosidade intrínseca necessária para determinar o índice de ramificação g' é medida de acordo com DIN ISO 1628/1 , Outubro 1999 (em Decalin a 135°C).

Para informação adicional referente aos métodos de medida aplicados para obter os dados relevantes para o índice de ramificação g', a função de aumento da tensão de tração η_E^+ , a taxa de deformação de Hencky $\dot{\varepsilon}_H$, a deformação de Hencky ε e o índice de multirramificação (MBI) é feita referência à seção de exemplos.

A distribuição de peso molecular (MWD) (também determinada aqui como polidispersidade) é a relação entre os números de moléculas em um polímero e o comprimento de cadeia individual. A distribuição de peso molecular (MWD) is expressa como a relação entre o peso molecular médio ponderal (M_w) e o peso molecular médio numérico (M_n). O peso molecular médio numérico (M_n) é um peso molecular médio de um polímero expresso como o primeiro momento de um gráfico do número de moléculas em cada faixa de peso molecular contra o peso molecular. Em efeito, este é o peso molecular total de todas as moléculas dividido pelo número de moléculas. Por sua vez, o peso molecular médio ponderal (M_w) é o primeiro momento de um gráfico do peso de polímero em cada faixa de peso molecular contra o peso molecular.

O peso molecular médio numérico (M_n) e o peso molecular médio ponderal (M_w) bem como a distribuição de peso molecular (MWD) são determinados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) usando instrumento Waters Alliance GPCV 2000 com viscosímetro em linha. A temperatura da estufa é de 140°C. Triclorobenzeno é usado como solvente (ISO 16014).

É preferido que o polipropileno tenha a peso molecular médio ponderal (M_w) de 10 000 a 2 000 000 g/mol, mais preferivelmente de 20 000 a 1 500 000 g/mol.

O peso molecular médio numérico (M_n) do polipropileno fica pre-

ferivelmente na faixa de 5 000 a 1 000 000 g/mol, mais preferivelmente de 10 000 a 750 000 g/mol.

Como uma distribuição ampla de peso molecular melhora a processabilidade do polipropileno a distribuição de peso molecular (MWD) é preferivelmente de até 20,00, mais preferivelmente até 10,00, ainda mais preferivelmente até 8,00. Em um modo de realização alternativo a distribuição de peso molecular (MWD) fica preferivelmente entre 1,00 e 8,00, ainda mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 6,00, ainda mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 4,00.

Além disso, é preferido que o polipropileno tenha um índice de fluidez (melt flow rate (MFR)) definido em uma faixa específica. O índice de fluidez depende principalmente do peso molecular médio. Isto é, devido ao fato que moléculas longas conferem ao material menor tendência a escoamento que moléculas curtas. Um aumento de peso molecular corresponde a uma diminuição do valor de MFR. O índice de fluidez (MFR) é medido em g/10 min de polímero descarregado através de uma matriz definida em condições especificadas de temperatura e pressão e é uma medida da viscosidade do polímero que por sua vez, para cada tipo de polímero, é principalmente influenciada por seu peso molecular, mas também por seu grau de ramificação. O índice de fluidez medido sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) é designado como MFR_2. Assim, é preferido que na presente invenção o polipropileno tenha um MFR_2 de até 10,00 g/10min, mais preferivelmente de até 6,00 g/10min. Em outro modo de realização preferido o polipropileno tem MFR_2 de até 4 g/10min. Uma faixa preferida para MFR_2 é 1,00 a 10,00 g/10 min, mais preferivelmente a faixa de 1,00 a 6,00 g/10min.

Como a reticulação tem efeito prejudicial para propriedades de escoamento é preferido que o polipropileno de acordo com esta invenção não seja reticulado.

Mais preferivelmente, o polipropileno da presente invenção é isotáctico. Assim o polipropileno de acordo com esta invenção terá isotacticidade medida por concentração meso pentad (também determinada como concentração pentad) bastante alta, isto é, maior que 91%, mais preferivel-

mente maior que 93%, ainda mais preferivelmente maior que 94%, e no máximo da preferência maior que 95%. De outro lado a concentração pentad não será superior a 99,5%. A concentração pentad é um indicador para a estreiteza da regularidade na distribuição do polipropileno sendo medida por espectroscopia NMR.

Adicionalmente, é preferido que o polipropileno tenha uma temperatura de fusão Tm maior que 148°C, com maior preferência maior que 150°C. O método de medição para a temperatura de fusão Tm está exposto na seção de exemplos.

Preferivelmente o polímero de acordo com esta invenção pode ser produzido com baixos níveis de impurezas, isto é, baixos níveis de resíduo de alumínio (Al) e/ou baixos níveis de resíduo de silício (Si) e/ou baixos níveis de resíduo de boro (B). Assim os resíduos de alumínio do polipropileno podem ser reduzidos até um nível de 12,00 ppm. Por outro lado as propriedades desta invenção não são desfavoravelmente influenciadas pela presença de resíduos. Assim, em um modo de realização, polipropileno de acordo com esta invenção é preferivelmente essencialmente livre de resíduos de boro e/ou silício, isto é, tais resíduos não são detectáveis (a análise do teor de resíduos é definida no setor de exemplos). Em outro modo de realização o polipropileno de acordo com esta invenção contém preferivelmente resíduos de boro e/ou resíduos de silício em quantidades detectáveis, isto é, em quantidades de mais que 0,10 ppm de resíduos de boro e/ou resíduos de silício, ainda mais preferivelmente em quantidades de mais que 0,20 ppm de resíduos de boro e/ou resíduos de silício, ainda mais preferivelmente em quantidades de mais que 0,50 ppm de resíduos de boro e/ou resíduos de silício. Em ainda outro modo de realização o polipropileno de acordo com esta invenção contém alumínio em quantidades detectáveis, isto é, em quantidades de mais de 5,00 ppm de resíduos de alumínio, ainda mais preferivelmente mais de 12,00 ppm de resíduos de alumínio e ainda mais preferivelmente mais de 13,00 ppm de resíduos de alumínio. Em ainda outro modo de realização o polipropileno de acordo com esta invenção contém boro e/ou silício em quantidades detectáveis, isto é, em quantidades de mais de 0,20

ppm de resíduos de boro e/ou resíduos de silício, e resíduos de alumínio em quantidades de mais de 12,00 ppm, mais preferivelmente de mais de 25 ppm.

Em um modo de realização polipropileno da invenção (polipropileno com ramificações de cadeia curta) como definido acima (e adicionalmente definido abaixo) é preferivelmente unimodal. Em outro modo de realização preferido polipropileno da invenção (polipropileno com ramificações de cadeia curta) como definido acima (e adicionalmente definido abaixo) é preferivelmente multimodal, mais preferivelmente bimodal.

"Multimodal" ou "distribuição multimodal" descreve uma distribuição de freqüência com vários máximos relativos (ao contrário da unimodal que só tem um máximo). Em particular, a expressão "modalidade de um polímero" refere-se à forma de sua curva de distribuição de peso molecular (MWD), isto é, à aparência do gráfico da fração de peso do polímero em função de seu peso molecular. Se o polímero é produzido em processo de etapas seqüenciais, isto é, utilizando reatores acoplados em série, e usando diferentes condições em cada reator, as diferentes frações de polímero produzidas nos diferentes reatores têm, cada uma, sua própria distribuição de peso molecular que pode diferir consideravelmente das outras. A curva de distribuição de peso molecular do polímero final pode ser considerada como uma superposição das curvas de peso molecular das frações de polímero, apresentando assim mais máximos distintos, ou pelo menos um alargamento distinto quando comparada com as curvas das frações individuais.

Um polímero apresentando tal curva de distribuição de peso molecular é chamado bimodal ou multimodal, respectivamente.

Caso o polipropileno não seja unimodal, ele deve ser de preferência bimodal.

O polipropileno de acordo com esta invenção pode ser um homopolímero ou um copolímero. Caso o polipropileno seja unimodal ele é preferivelmente um homopolímero, como definido abaixo. Caso o polipropileno seja multimodal, mais preferivelmente bimodal, ele pode ser um homopolímero ou um copolímero. Entretanto é em particular preferível que o polipropi-

leno multimodal, mais preferivelmente bimodal, seja um homopolímero. Além disso, é preferível que pelo menos uma das frações do polipropileno multimodal seja um polipropileno com ramificações de cadeia curta, preferivelmente um polipropileno homopolimérico com ramificações de cadeia curta, de acordo com esta invenção.

O polipropileno de acordo com esta invenção é, no máximo da preferência, um homopolímero unimodal.

A expressão polipropileno homopolímero como usada na presente invenção refere-se a um polipropileno que consiste substancialmente, isto é, em pelo menos 97% em peso, preferivelmente em pelo menos 99% em peso, e com o máximo da preferência em pelo menos 99,8% em peso de unidades de propileno. Em um modo de realização preferido apenas unidades de propileno são detectáveis no homopolímero. O teor de comonômero pode ser determinado por meio de espectroscopia FT no infravermelho, como descrito abaixo nos exemplos.

Caso o polipropileno de acordo com esta invenção seja um copolímero multimodal ou bimodal, é preferível que o comonômero seja etileno. Entretanto, também outros comonômeros conhecidos na técnica são adequados. Preferivelmente, a quantidade total de comonômero, mais preferivelmente etileno, no propileno copolimérico é de até 30% em peso, mais preferivelmente de até 25% em peso.

Em um modo de realização preferido, o copolímero multimodal ou bimodal de polipropileno contém uma matriz homopolimérica formada por polipropileno com ramificações de cadeia curta de acordo com esta invenção e uma borracha de etileno-propileno (EPR).

A matriz homopolimérica de polipropileno pode ser unimodal ou multimodal, isto é, bimodal. Entretanto é preferível que a matriz homopolimérica de polipropileno seja unimodal.

Preferivelmente, a quantidade de borracha de etileno-propileno (EPR) no total do copolímero multimodal ou bimodal de polipropileno é de até 80% em peso. Mais preferivelmente a quantidade de borracha de etileno-propileno (EPR) no total do copolímero multimodal ou bimodal de polipropi-

leno está na faixa de 20 a 80% em peso, ainda mais preferivelmente na faixa de 30 a 60% em peso.

Adicionalmente, é preferível que o copolímero multimodal ou bimodal de polipropileno contenha uma matriz homopolimérica formada por polipropileno com ramificações de cadeia curta de acordo com esta invenção e uma borracha de etileno-propileno (EPR) com um teor de etileno de até 50% em peso.

Adicionalmente, é preferível que o polipropileno acima definido seja produzido na presença do catalisador definido abaixo. Além disso, para a produção do polipropileno definido acima, o processo descrito abaixo é preferivelmente usado.

O polipropileno de acordo com esta invenção foi em particular obtido por um novo sistema de catalisador. Este novo sistema de catalisador compreende um catalisador simétrico, tendo o sistema de catalisador uma porosidade de menos de 1,40 ml/g, mais preferivelmente de menos de 1,30 ml/g e com o máximo de preferência de menos de 1,00 ml/g.

A porosidade foi medida de acordo com DIN 66135 (N_2). Em outro modo de realização preferido a porosidade não é detectável quando determinada com o método da DIN 66135 (N_2).

Um catalisador simétrico de acordo com esta invenção é um composto metaloceno com simetria C_2. Preferivelmente o metaloceno com simetria C_2 contém dois ligantes orgânicos idênticos, ainda mais preferivelmente contém apenas dois ligantes orgânicos que são idênticos, ainda mais preferivelmente contém apenas dois ligantes orgânicos que são idênticos e ligados por uma ponte.

O referido catalisador simétrico é preferivelmente um catalisador de sítio único (SSC).

Devido ao uso do sistema de catalisador com porosidade muito baixa contendo um catalisador simétrico a fabricação do polipropileno com ramificações de cadeia curta definido acima é possível.

Além disso, é preferível que o sistema de catalisador tenha uma área superficial inferior a 25 m^2/g, preferivelmente inferior a 20 m^2/g, mais

preferivelmente inferior a 15 m^2/g, ainda mais preferivelmente inferior a 10 m^2/g e com o máximo de preferência inferior a 5 m^2/g. A área superficial nesta invenção é medida de acordo com ISO 9277 (N_2).

É particularmente preferível que o sistema catalítico de acordo com esta invenção contenha um catalisador simétrico, isto é, um catalisador definido acima e em maior detalhe abaixo que tenha porosidade não detectável com a aplicação do método de acordo com DIN 66135 (N_2) e tenha área superficial medida de acordo com ISO 9277 (N_2) inferior a 5 m^2/g.

Preferivelmente, o composto catalisador simétrico, isto é, o metaloceno com simetria C_2, tem a fórmula (I):

$(Cp)_2R_jMX_2$ (I)

em que

M é Zr, Hf ou Ti, mais preferivelmente Zr, e

X é independentemente um ligante monovalente aniônico, como ligante σ

R é um grupo ponte entre os dois ligantes C_p

C_p é um ligante orgânico selecionado no grupo que consiste em ciclopentadienila não-substituída, indenila não-substituída, tetraidroindenila não-substituída, fluorenila não-substituída, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e fluorenila substituída com a condição de serem os dois ligantes C_p selecionados no grupo acima citado, quimicamente iguais, isto é, idênticos.

Entende-se que o termo "σ ligante" em toda a descrição de maneira conhecida, isto é, um grupo ligado ao metal em um ou vários locais por meio de uma ligação sigma. Um ligante monovalente aniônico preferido é um halogênio, em particular cloro (Cl).

Preferivelmente, o catalisador simétrico é de formula (I) indicada acima em que M é Zr e

cada X é Cl.

Preferivelmente ambos os ligantes idênticos Cp são substituídos.

Os um ou mais substituintes opcionais ligados a ciclopentadieni-

la, indenila, tetraidroindenila, ou fluorenila podem ser selecionados em um grupo que inclui halogênio, hidrocarbila (por exemplo C_1-C_{20}-alquila, C_2-C_{20}-alquenila, C_2-C_{20}-alquinila, C_3- C_{12}-cicloalquila, C_6-C_{20}-arila ou C_7-C_{20}-arilalquila), C_3-C_{12}-cicloalquila contendo 1 , 2, 3 ou 4 heteroátomos no anel, C_6-C_{20}-heteroarila, C_1- C_{20}-haloalquila, -SiR"$_3$, -OSiR"$_3$, -SR", -PR"$_2$ e -NR"$_2$, em que cada R" é independentemente hidrogênio ou hidrocarbila, por exemplo C_1-C_{20}-alquila, C_2-C_{20}-alquenila, C_2-C_{20}-alquinila, C_3-C_{12}-cicloalquila or C_6-C_{20}-arila.

Mais preferivelmente os dois ligantes Cp idênticos são porções indenila em que cada porção indenila porta um ou dois dos substituintes definidos acima. Mais preferivelmente cada um dos dois ligantes Cp idênticos é uma porção indenila portando dois dos substituintes definidos acima, com a condição que os substituintes sejam escolhidos de maneira que os dois ligantes Cp tenham a mesma estrutura química, isto é, os dois ligantes Cp tenham substituintes iguais ligados a porções indenila quimicamente iguais.

Ainda mais preferivelmente os dois Cp's idênticos são porções indenila em que as porções indenila contêm pelo menos em seu anel de cinco membros, mais preferivelmente na posição 2, um substituinte selecionado no grupo que consiste em alquila, como C_1-C_6 alquila, por exemplo metila, etila, isopropila, e trialquiloxissilóxi, em que cada alquila é independentemente selecionada entre C_1-C_6 alquilas, como metila ou etila, com a condição que as porções indenila dos dois Cp sejam da mesma estrutura química, isto é, os dois ligantes Cp tenham substituintes iguais ligados a porções indenila quimicamente iguais.

Ainda mais preferivelmente os dois Cp's idênticos são porções indenila em que as porções indenila contêm pelo menos em seu anel de seis membros, mais preferivelmente na posição 4, um substituinte selecionado no grupo que consiste em uma porção anel aromático C_6-C_{20}, como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que é opcionalmente substituída com um ou mais substituintes, como C_1-C_6 alquila, e um anel heteroaromático, com a condição que as porções indenila dos dois Cp tenham a mesma estrutura química, isto é, os dois ligantes Cp tenham substituintes iguais ligados a

porções indenila quimicamente iguais.

Ainda mais preferivelmente os dois Cp's idênticos são porções indenila em que as porções indenila contêm no anel de cinco membros da porção indenila, mais preferivelmente na posição 2, um substituinte e no anel de seis membros, mais preferivelmente na posição 4, outro substituinte, sendo que o substituinte do anel de 5 membros selecionado no grupo que consiste em alquila, como C_1-C_6 alquila, por exemplo metila, etila, isopropila, e trialquiloxissilóxi e o outro substituinte do anel de seis membros selecionado no grupo que consiste em uma porção anel aromático C_6-C_{20}, como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que é opcionalmente substituída com um ou mais substituintes, como C_1-C_6 alquila, e um anel heteroaromático, com a condição que as porções indenila dos dois Cp tenham a mesma estrutura química, isto é, os dois ligantes Cp tenham substituintes iguais ligados a porções indenila quimicamente iguais.

Relativamente à porção "R" é preferido que "R" tenha a fórmula (II)

$$-Y(R')_2- \quad (II)$$

em que

Y é C, Si ou Ge, e

R' é C_1-C_{20} alquila, C_6-C_{12} arila, ou C_7-C_{i2} arilalquila ou trimetilsilila.

Caso os dois ligantes Cp do catalisador simétrico definido acima, no caso particular de duas porções indenila, estejam ligados com um membro ponte R, o membro ponte R é colocado tipicamente na posição 1. O membro ponte R pode conter um ou mais átomos ponte selecionados entre, por exemplo, C, Si e/ou Ge, preferivelmente entre C e/ou Si. Uma ponte R preferida é $-Si(R')_2-$, em que R' é selecionado independentemente entre um ou mais de, por exemplo, trimetilsilila, C_1-C_{10} alquila, C_1-C_{20} alquila, como C_6-C_{i2} arila [sic], ou C_7-C_{40}, como C_7-C_{j2} arilalquila, em que alquila como tal ou como parte de arilalquila é preferivelmente C_1-C_6 alquila, como etila ou metila, preferivelmente metila, e arila é preferivelmente fenila. A ponte $-Si(R')_2-$ é preferivelmente por exemplo $-Si(C_1$-C_6 alquil$)_2-$, $-Si(fenil)_2-$ ou -

$Si(C_1- C_6$ alquil)(fenil)-, como $-Si(Me)_2-$

Em um modo de realização preferido o catalisador simétrico, isto é, o metaloceno de simetria C_2, é definido pela fórmula (III)

$(Cp)_2R_1ZrCl_2$ (III)

em que os dois Cp se coordenam com M e são selecionados no grupo que consiste em ciclopentadienila não-substituída, indenila não-substituída, tetraidroindenila não-substituída, fluorenila não-substituída, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e fluorenila substituída, com a condição que os dois ligantes Cp são quimicamente iguais, isto é, são idênticos, e

R é um grupo ponte ligando dois ligantes L,

em que R é definido pela fórmula (II)

$-Y(R')_2-$ (II)

em que

Y é C, Si ou Ge, e

R' é $C_1- C_{20}$ alquila, C_6-C_{12} arila, trimetilsilila ou C_7-C_{12} arilalquila.

Mais preferivelmente o catalisador simétrico é definido pela fórmula (III), em que os dois Cp são selecionados no grupo que consiste em ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída e fluorenila substituída.

Em um modo de realização preferido o catalisador simétrico é dicloreto de dimetilsilil(2-metil-4- fenil-indenil)$_2$zircônio (dicloreto de dimetilsilandiilbis(2-metil-4- fenil-indenil)zircônio). Com maior preferência o referido catalisador simétrico não é suportado em sílica.

Os componentes do catalisador simétrico acima descrito são preparados de acordo com os métodos descritos em WO 01/48034.

É em particular preferível que o catalisador simétrico seja obtenível pela tecnologia de solidificação de emulsão descrita em WO 03/051934. Este documento é aqui incluído em sua totalidade por referência. Assim o catalisador simétrico está preferivelmente na forma de partículas sólidas de catalisador, que podem ser obtidas por um processo compreen-

dendo as etapas de

a) preparar uma solução de um ou mais componentes de catalisador simétrico;

b) dispersar a referida solução em um solvente imiscível com a mesma para formar uma emulsão na qual os um ou mais componentes de catalisador estão presentes nas gotículas da fase dispersa,

c) solidificar a referida fase dispersa para converter as referidas gotículas em partículas sólidas e opcionalmente recuperar as referidas partículas para obter o referido catalisador.

Preferivelmente um solvente, mais preferivelmente um solvente orgânico, é usado para formar a referida solução. Ainda mais preferivelmente o solvente orgânico é selecionado no grupo que consiste em alcano linear, alcano cíclico alceno linear, alceno cíclico, hidrocarboneto aromático e hidrocarboneto contendo halogênio.

Além disso, o solvente imiscível que forma a fase contínua é um solvente inerte, mais preferivelmente o solvente imiscível contém um solvente orgânico fluoretado e/ou um derivado funcionalizado do mesmo, ainda mais preferivelmente o solvente imiscível contém um hidrocarboneto semi-, altamente- ou perfluoretado e/ou um derivado funcionalizado do mesmo. É em particular preferido, que o referido solvente imiscível contenha um perfluoro-hidrocarboneto ou um derivado funcionalizado do mesmo, preferivelmente C_3-C_{30} perfluoroalcanos, -alcenos ou - cicloalcanos, mais preferivelmente C_4-C_{10} perfluoro-alcanos, -alcenos ou -cicloalcanos, sendo particularmente preferidos perfluorohexano, perfluoroeptano, perfluorooctano, perfluoro (metilciclohexano) ou uma mistura dos mesmos.

Além disso, é preferível que a emulsão contendo a referida fase contínua e a referida fase dispersa seja um sistema bi-ou multifásico como conhecidos na técnica. Um emulsificador pode ser usado para formar a emulsão. Após a formação do sistema de emulsão, o referido catalisador é formado *in situ* a partir de componentes de catalisador na referida solução.

Em princípio, o agente emulsificador pode ser qualquer agente adequado que contribua para a formação e/ou estabilização da emulsão e

que não tenha qualquer efeito adverso sobre a atividade catalítica do catalisador. O agente emulsificador pode ser, por exemplo, um tensoativo baseado em hidrocarbonetos opcionalmente interrompidos com (um) heteroátomo(s), preferivelmente hidrocarboneto halogenado opcionalmente tendo um grupo funcional, preferivelmente hidrocarbonetos semi-, altamente- ou perfluoretados conhecidos na técnica. Alternativamente, o agente emulsificador pode ser preparado durante a preparação da emulsão, por exemplo, reagindo um precursor de tensoativo com um composto da solução de catalisador. O referido precursor de tensoativo pode ser um hidrocarboneto halogenado com pelo menos um grupo funcional, por exemplo, um C_1 - C_{30} álcool altamente fluoretado, que reage, por exemplo, com um componente cocatalisador como aluminoxano.

Em princípio qualquer método de solidificação pode ser usado para formar as partículas sólidas a partir das gotículas dispersas. De acordo com um modo de realização preferível a solidificação é efetuada por mudança de temperatura. Assim a emulsão é sujeita a mudança gradual de temperatura de até 10°C/min, preferivelmente 0,5 a 6°C min e mais preferivelmente 1 a 5°C /min. Com preferência ainda maior a emulsão é submetida a uma mudança de temperatura de mais de 40°C, preferivelmente mais de 50°C em menos de 10 segundos, preferivelmente em menos de 6 segundos. As partículas recuperadas têm preferivelmente uma faixa de tamanho médio de 5 a 200 μm, mais preferivelmente 10 a 100 μm.

Além disso, as partículas solidificadas têm preferivelmente uma forma esférica, uma distribuição de tamanho de partícula predeterminada e uma área superficial como mencionado acima de preferivelmente menos de 25 m^2/g, ainda mais preferivelmente menos de 20 m^2/g, ainda mais preferivelmente menos de 15 m^2/g, ainda mais preferivelmente menos de 10 m^2/g e no máximo de preferência menos de 5 m^2/g, sendo as referidas partículas obtidas pelo processo descrito acima.

Para mais detalhes, modalidades e exemplos do sistema de fases contínua e dispersa, método de formação de emulsão, agente emulsificante e métodos de solidificação é feita referência, por exemplo, ao pedido

de patente internacional WO 03/051934 citado acima.

Os componentes do catalisador simétrico acima descrito são preparados de acordo com os métodos descritos em WO 01/48034.

Como mencionado acima, o sistema de catalisador pode adicionalmente conter um ativador como cocatalisador, conforme descrito em WO 03/051934, que é aqui anexada por referência.

São preferidos como cocatalisadores para metalocenos e não-metalocenos, se desejado, os aluminoxanos, em particular os C_1-C_{10}-alquilaluminoxanos, muito particularmente metilaluminoxano (MAO). Tais aluminoxanos podem ser usados como cocatalisador único ou em conjunto com outro(s) cocatalisador(es). Assim, além de aluminoxanos, outros ativadores de catalisadores formando complexos catiônicos podem ser usados. Os referidos ativadores são comercialmente disponíveis ou podem ser preparados de acordo com literatura da técnica anterior.

Outros cocatalisadores aluminoxano estão descritos i.a. em WO 94/28034 que é aqui incorporada por referência. São oligômeros lineares ou cíclicos tendo até 40, preferivelmente 3 a 20, unidades repetitivas -(Al(R'")O)- (em que R'" é hidrogênio, C_1-C_{10}-alquila (preferivelmente metila) ou C_6-C_{18}-arila ou misturas das mesmas).

O uso e quantidades de tais ativadores é conhecido por um especialista do ramo. Como um exemplo, com ativadores contendo boro pode ser usada uma relação de 5: 1 a 1:5, preferivelmente 2: 1 a 1:2, como 1: 1, entre o metal de transição e o ativador. No caso de aluminoxanos preferidos como metilaluminoxano (MAO), a quantidade de Al, provida pelo aluminoxano pode ser escolhida para prover uma relação molar Al: metal de transição, por exemplo na faixa de 1 a 10 000, convenientemente 5 a 8000, preferivelmente 10 a 7000, por exemplo 100 a 4000, como 1000 a 3000. Tipicamente, no caso de catalisador sólido (heterogêneo) a relação é preferivelmente inferior a 500.

A quantidade de cocatalisador a ser empregada no catalisador da invenção é assim variável, e depende das condições e do composto de metal de transição específico escolhido de maneira bem-conhecida por um

versado na técnica.

Quaisquer componentes adicionais da solução que contém o composto de organotransição podem ser adicionados à referida solução antes ou depois da etapa de dispersão.

Além disso, a presente invenção refere-se ao uso do sistema de catalisador acima definido para a produção de um polipropileno de acordo com esta invenção.

Adicionalmente, a presente invenção is refere-se ao processo para produzir o polipropileno da invenção, no qual o sistema de catalisador definido acima é empregado. É preferido que a temperatura de processo seja superior a 60°C. Preferivelmente, um processo com múltiplos estágios é usado para obtenção do polipropileno multimodal definido acima.

Processos multiestagiados incluem também reatores de massa/fase gasosa conhecidos como reatores de fase gasosa multizona para produzir polímero de propileno multimodal.

Um processo multiestagiado preferido é um processo de "fase gasosa em malha" como o desenvolvido por Borealis A/S, Dinamarca (conhecido como tecnologia BORSTAR®) descrito, por exemplo em literatura de patente, como em EP 0 887 379 ou em WO 92/12182.

Polímeros multimodais podem ser produzidos de acordo com vários processos que estão descritos, por exemplo, em WO 92/12182, EP 0 887 379 e WO 97/22633.

Um polipropileno multimodal de acordo com esta invenção é produzido preferivelmente em um processo multiestagiado com uma seqüência de reações em vários estágios como descrito em WO 92/12182. O teor deste documento é aqui incluído por referência.

É já conhecida a produção de polipropileno multimodal, em particular bimodal, em dois ou mais reatores ligados em série, isto é, em diferentes etapas (a) e (b).

De acordo com a presente invenção, os principais estágios de polimerização são preferivelmente realizados como uma combinação de polimerização em massa/polimerização em fase gasosa.

As polimerizações em massa são preferivelmente executadas em um assim chamado reator de circulação (loop reactor).

A fim de produzir o polipropileno multimodal de acordo com esta invenção, um modo flexível é preferível. Por isso, é preferível que a composição seja produzida em dois estágios principais de polimerização, em uma combinação de reator de circulação / reator de fase gasosa.

Opcionalmente, e preferivelmente, o processo pode também compreender um estágio de prepolimerização de modo conhecido na técnica e que pode preceder o estágio de polimerização (a).

Se desejado, um componente comonômero elastomérico adicional, denominado componente de borracha de etileno-propileno (EPR) nesta invenção, pode ser incorporado na matriz de homopolímero polipropileno obtida para formar o copolímero de propileno definido acima. A borracha de etileno-propileno (EPR) pode preferivelmente ser produzida após o estágio de polimerização em fase gasosa (b) em uma subseqüente segunda polimerização ou polimerizações adicionais em fase gasosa, usando um ou mais reatores de fase gasosa.

O processo é preferivelmente contínuo.

Preferivelmente, no processo para produzir o polímero de propileno definido acima as condições para o reator de massa da etapa (a) podem ser as seguintes:

- temperatura na faixa de 40°C a 110°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C, 70 a 90°C,

- pressão na faixa de 2 a 8 MPa (20 a 80 bar), preferivelmente entre 3 e 6 MPa (30 e 60 bar),

- hidrogênio pode ser adicionado para controlar a massa molar de maneira conhecida.

Subsequentemente, a mistura de reação do reator de massa da etapa (a) é transferida para o reator de fase gasosa, isto é, para a etapa (b), em que as condições são preferivelmente as seguintes:

- temperatura na faixa de 50 a 130°C, preferivelmente entre 60 e 100°C,

- pressão na faixa de 0,5 A 5 MPa (5 a 50 bar), preferivelmente entre 1,5 e 3,5 MPa (15 e 35 bar),

- hidrogênio pode ser adicionado para controlar a massa molar de maneira conhecida per se.

O tempo de residência pode variar em ambas as zonas do reator. Em um modo de realização do processo para produzir o polímero de propileno o tempo de residência no reator de massa, por exemplo, em malha está na faixa de 0,5 to 5 horas, por exemplo, 0,5 a 2 horas e o tempo de residência no reator de fase gasosa será geralmente de 1 a 8 horas.

Se desejado a polimerização pode ser efetuada de maneira conhecida em condições supercríticas no reator de massa, preferivelmente reator de circulação, e/ou em modo condensado no reator de fase gasosa.

O processo da invenção ou quaisquer modalidades do mesmo, citados acima proporcionam meios altamente viáveis para produzir e adicionalmente adaptar como desejado a composição polimérica de propileno da invenção. Por exemplo, as propriedades da composição polimérica podem ser ajustadas ou controladas de maneira conhecida, por exemplo, com um ou mais dos seguintes parâmetros de processo: temperatura, alimentação de hidrogênio, alimentação de comonômero, alimentação de propileno, por exemplo, no reator de fase gasosa, catalisador, tipo e montante de um doador externo (se usado), divisão entre componentes.

O processo acima descrito proporciona meios muito viáveis para obtenção em reator do polipropileno definido acima.

Em seguida, a presente invenção é descrita por meio de exemplos.

Exemplos

1. Definições / Métodos de medida

As seguintes definições de termos e métodos de determinação se aplicam à descrição geral da invenção acima, bem como aos exemplos abaixo, a não ser que indicado o contrário.

A. Concentração pentad

Análise de concentração meso pentad, também aqui referida

como análise de concentração pentad, é realizada de acordo com T Hayashi, Pentad Concentration, R. Chujo e T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994)

B. Índice de multirramificação

1. Aquisição dos dados experimentais

O polímero é fundido a T= 180°C e estirado com o SER Universal Testing Platform (Sentmanat Extensional Rheometer Universal Testing Platform) como descrito abaixo em taxas de deformação de $d\varepsilon/dt$=0,1, 0,3, 1,0, 3,0 e 10 s^{-1} em experimentos sucessivos. O método para adquirir os dados brutos é descrito em Sentmanat et al., J. Rheol. 2005, Measuring the Transient Elongational Rheology of Polyethylene Melts Using the SER Universal Testing Platform. Experimental Setup (Medindo a reologia elongacional de fundidos de polietileno usando a plataforma de teste universal SER)

Aparelhagem do Experimento

Um Paar Physica MCR300, equipado com uma unidade de controle de temperatura TC30 e uma estufa CTT600 (aquecimento por convecção e radiação) e um dispositivo extensional SERVPO 1-025 com sensor de temperatura e um programa RHEOPLUS/32 v2.66, é usado.

Preparação de amostra

Péletes estabilizados são moldados por compressão a 220°C (tempo de gel 3 min, tempo de pressão 3 min, tempo total de moldagem 3+3 = 6 min) em um molde a uma pressão suficiente para evitar bolhas na amostra, resfriado à temperatura ambiente. Dessa chapa preparada dessa forma com 0,7 mm de espessura, foram retiradas tiras, com largura de 10 mm e comprimento de 18 mm.

Verificação do Dispositivo SER

Por causa das pequenas forças que agem nas amostras estiradas a espessuras finas, qualquer atrito essencial do dispositivo deterioraria a precisão dos resultados e tem de ser evitado.

Para se certificar que o atrito do dispositivo é menor que o limite de $5x10^{-3}$ mNm (Mili-Newtonmetro) que é exigido para medições precisas e corretas, o seguinte procedimento de verificação é realizado antes de cada

medição:

- O dispositivo é ajustado para a temperatura de teste (180°C) por um mínimo de 20 minutos sem a amostra na presença dos grampos fixadores.

- Um teste-padrão com 0,3 s^{-1} é realizado com o dispositivo na temperatura de teste (180°C)

- O torque (medido em mNm) é registrado e plotado contra o tempo

- O torque não deve exceder um valor de $5x10^{-3}$ mNm para assegurar que o atrito do dispositivo fique numa faixa aceitavelmente baixa.

Realização do experimento

O dispositivo é aquecido por no mínimo 20 min para testar a temperatura (180°C) medida pelo termopar fixado ao dispositivo SER) com grampos mas sem amostra. Subsequentemente, a amostra (0,7x10x 18mm), preparada como descrito acima, é fixada com grampos ao dispositivo quente. A amostra é deixada fundir por 2 minutos +/- 20 segundos antes do início do experimento.

Durante o experimento de estiramento em atmosfera inerte (nitrogênio) a uma taxa de deformação de Hencky constante, o torque é registrado em função do tempo em condições isotérmicas (medidas e controladas com o termopar fixado ao dispositivo SER).

Após estiramento, o dispositivo é aberto e o filme estirado (que é enrolado nos tambores) é inspecionado. Extensão homogênea é requerida. Pode ser julgada visualmente a partir do formato do filme estirado nos tambores se o estiramento da amostra foi homogêneo ou não. A fita deve ser enrolada simetricamente nos dois tambores, mas também simetricamente na metade de cima e de baixo da amostra.

Se estiramento simétrico é confirmado, viscosidade elongacional transiente é calculada a partir do torque como indicado abaixo.

2. Avaliação

Para cada uma das diferentes taxas de deformação $d\varepsilon/DDT$ aplicadas, a função de aumento da tensão de tração resultante $\eta_E^+ (d\varepsilon/dt, t)$ é

plotada contra a deformação total de Hencky ε para determinar o comportamento de endurecimento por deformação do fundido, vide Figura 1.

Na faixa de deformações de Hencky entre 1,0 e 3,0, a função de aumento da tensão de tração η_E^+ pode ser bem-ajustada com uma função

$$\eta_E^+ (\dot{\varepsilon}, \varepsilon)_H = c_1.\varepsilon^{c2}$$

onde c1 e c2 são variáveis de ajuste. Esse c_2 é uma medida para o comportamento de endurecimento por deformação do fundido e denominado Coeficiente de endurecimento *SHI*.

Dependendo da arquitetura do polímero, SHI pode ser

- independente da taxa de deformação (materiais lineares, estruturas Y- ou H) - aumentar com a taxa de deformação (estruturas com ramificações de cadeia curta, hiper- ou multirramificadas).

Isto é, ilustrado na figura 2.

Para polietileno, estruturas linear (HDPE), ramificada de cadeia curta (LLDPE) e hiper-ramificada (LDPE) são bem-conhecidas e, portanto, são usadas para ilustrar as análises estruturais com base nos resultados de viscosidade extensional. Elas são comparadas com um polipropileno com estruturas Y e H com relação a suma mudança de comportamento de deformação em função da taxa de deformação, vide Figura 2 e Tabela 1.

Para ilustrar a determinação de SHI com diferentes taxas de deformação, bem como o índice de multirramificação (MBI), quatro polímeros de arquitetura de cadeia conhecida são examinados com o procedimento analítico descrito acima.

O primeiro polímero é um homopolímero de polipropileno de formato H e Y feito de acordo com EP 879 830 ("A"). Possui um MFR 230/ 2,16 de 2,0g/10 min, um módulo de tração de 1950 MPa e um índice de ramificação g' de 0,7.

O segundo polímero é um LDPE hiper-ramificado comercial, Borealis "B", feito em um processo de alta pressão conhecido na técnica. Tem um MFR 190/ 2,16 de 4,5 e uma densidade de 923 kg/m^3.

O terceiro polímero é um LLDPE com ramificação de cadeia curta, Borealis "C", feito em um processo de baixa pressão conhecido na técni-

ca. Possui um MFR 190/2,16 de 1,2 uma densidade de 919 kg/m^3.

O quarto polímero é um HDPE linear, Borealis "D", feito em um processo de baixa pressão conhecido na técnica. Possui um MFR190/2,16 de 4,0 e uma densidade de 954 kg/m^3.

Os quatro materiais de arquitetura de cadeia conhecida são investigados por meio de medição da viscosidade elongacional transiente a 180°C em taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10 s^{-1}. Dados obtidos (viscosidade elongacional transiente versus deformação de Hencky) são ajustados com uma função $\eta_E^+ = c_1 * \varepsilon^{c2}$ para cada uma das taxas de deformação mencionadas. Os parâmetros c_1 e c_2 são encontrados através da plotagem do logaritmo da viscosidade elongacional transiente contra o logaritmo da deformação de Hencky e a realização de um ajuste linear destes dados aplicando o método dos mínimos quadrados. O parâmetro c_1 é calculado da interseção do ajuste linear dos dados $lg(\eta_E^+)$ *versus* $lg(\varepsilon)$ a partir de

$$C_1 = 10^{\text{Interseção}}$$

e C_2 é o coeficiente de endurecimento (*SHI*) na taxa de deformação particular.

Este procedimento é feito para todas as cinco taxas de deformação e então, SHI@0,1 s^{-1}, SHI@3,0s^{-1}, SHI@10s^{-1} são determinados, vide Figura 1.

Tabela 1: Valores de SHI

Multirramificado	Ramificado c/ramificações de cadeia curta	Linear
B	C	D
-	0,03	0,03
1,36	0,08	0,03
1,65	0,12	0,11
1,82	0,18	0,01
2,06	-	-

Pelo comportamento de endurecimento por deformação medido pelos valores de SHI @ 1,0s^{-1} pode-se claramente distinguir entre dois grupos de polímeros: os lineares e os com ramificações de cadeia curta possuem SHI @ 1,0s^{-1} significativamente menores do que 0,30. Em contraste, os Y e H-ramificados, bem como os materiais hiper-ramificados possuem um SHI @ 1,0s^{-1} significativamente maior do que 0,30.

Comparando o coeficiente de endurecimento nessas cinco taxas de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e $10s^{-1}$, a inclinação de SHI em função do logaritmo de $\dot{\varepsilon}_H$, $lg(\dot{\varepsilon}_H)$ é uma medida característica para multirramificação. Assim, um índice de multi- ramificação (MBI) é calculado a partir da inclinação de uma curva de ajuste linear de SHI versus $lg(\dot{\varepsilon}_H)$:

$SHI(\dot{\varepsilon}_H)=c3+MBI*lg(\dot{\varepsilon}_H)$

Os parâmetros c3 e MBI são encontrados através da plotagem de SHI contra o logaritmo da taxa de deformação de Hencky $lg(\dot{\varepsilon}_H)$ e realizando um reajuste linear destes dados aplicando o método dos mínimos quadrados. Por favor se referir à figura 2.

Tabela 2: valores de MBI

Propriedade	Y e H ramificado	Multirramificado	Ramificado com ramificações de cadeia curta	Linear
	A	B	C	D
MBI	0,04	0,45	0,10	0,01

O índice de multirramificação MBI permite agora distinguir entre polímeros Y ou H- ramificados que apresentam um MBI inferior a 0,05 e polímeros hiper-ramificados que apresentam um MBI superior a 0,15. Além disso, permite distinguir entre polímeros com ramificações de cadeia curta com MBI superior a 0,10 e materiais lineares que possuem um MBI menor do que 0,10. Resultados similares podem ser observados quando se comparam diferentes polipropilenos, isto é, polipropilenos com estruturas altamente ramificadas possuem valores de SHI e MBI mais altos, respectivamente, em comparação com seus correspondentes lineares e de cadeia curta. Como os polietilenos de baixa densidade lineares os polipropilenos recém-desenvolvidos apresentam um certo grau de ramificação de cadeia curta . Entretanto, os polipropilenos de acordo com a presente invenção se distinguem claramente nos valores de SHI e MBI quando comparados com polietilenos de baixa densidade lineares conhecidos. Sem estar ligado a esta teoria, acredita-se que os diferentes valores de SHI e MBI resultam de uma arquitetura de ramificação diferente. Por esta razão os polipropilenos ramificados recém- descobertos de acordo com esta invenção são designados como ramificados com ramificações de cadeia curta.

Combinando os dois, coeficiente de endurecimento e índice de multirramificação, a arquitetura de cadeia pode ser avaliada como indicado na Tabela 3:

Tabela 3: coeficiente de endurecimento (SHI) e índice de multirramificação (MBI) para várias arquiteturas de cadeia

Propriedade	Y e H ramificado	Multirramificado	Ramificado com ramificações de cadeia curta	Linear
SHI@1,0s^{-1}	>0,30	>0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
MBI	≤ 0,10	>0,10	>0,10	≤ 0,1

C. Análise elementar

A análise elementar descrita abaixo é usada para determinar o teor de resíduos de elementos que são principalmente originados do catalisador, especialmente os resíduos de Al-, B-, e Si no polímero. Os referidos resíduos de Al-, B- e Si- podem estar em qualquer forma, por exemplo, em forma elementar ou iônica, podendo ser recuperados e detectados no polipropileno usando o método ICP abaixo descrito. O método pode também ser usado para determinar o teor de Ti do polímero. Entende-se também que outros métodos conhecidos podem ser usados, resultando em resultados semelhantes.

Espectrometria de ICP (emissão de plasma indutivamente acoplado)

Instrumento ICP: o instrumento para determinação do teor de Al-, B- e Si- é ICP Optima 2000 DV, PSN 620785 (fornecedor Perkin Elmer Instruments, Bélgica) com programa do instrumento.

Limites de detecção são 0,10 ppm (Al), 0,10 ppm (B), 0,10 ppm (Si).

A amostra de polímero foi primeiramente transformada em cinzas de maneira conhecida, e então dissolvida em um solvente ácido apropriado. As diluições dos padrões para a curva de calibração foram dissolvidas no mesmo solvente que a amostra e as concentrações escolhidas de modo que a concentração da amostra caísse dentro da curva padrão de calibração.

ppm: significa partes por milhão em peso

Teor de cinzas: teor de cinzas é medido de acordo com a norma ISO 3451 - 1 (1997).

Teor de cinzas, Al, Si e B calculados:

A cinza e os elementos listados acima, Al e/ou Si e/ou B podem também ser calculados a partir de um polipropileno com base na atividade de polimerização do catalisador, como exemplificado nos exemplos. Estes valores forneceriam o limite superior da presença dos referidos resíduos que se originam do catalisador.

Assim, o resíduo de catalisador estimado é baseado na composição de catalisador e produtividade de polimerização, os resíduos de catalisador podendo ser estimados de acordo com:

Resíduos totais de catalisadores [ppm] = 1 / produtividade [$kg_{pp}/g_{catalisador}$] x 100 resíduos de Al [ppm] = w_{Al}, catalisador [%] x resíduos totais de catalisador [ppm] / 100

resíduos de Zr [ppm] = w_{Zr}, catalisador [%] x resíduos totais de catalisador [ppm] / 100

(Cálculos semelhantes aplicam-se também para resíduos de B, Cl e Si)

Teor de resíduos de cloro: o teor de resíduos de cloro é medido a partir de amostras , da maneira conhecida, usando espectrometria de fluorescência de raios X (XRF). O instrumento foi um espectrômetro de fluorescência de raios X Philips PW2400, PSN 620487, (Fornecedor: Philips, Bélgica) programa X47. Limite de detecção para Cl é 1 ppm.

D. Outros métodos de medida

Distribuição de tamanho de partícula: distribuição de tamanho de partícula é medida por meio de um Coulter Counter LS 200 em temperatura ambiente com n-heptano como meio.

NMR

Medições de espectroscopia por NMR:

Os espectros ^{13}C-NMR de polipropilenos foram registrados num espectrômetro Bruker 400MHz a 130°C de amostras dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno/ benzeno-d6 (90/10 p/p). Para a análise a atribuição é feita de acordo com os métodos descritos na literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chüjö, eT. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al,Polymer 35 339 (1994).

A medição por NMR foi usada para determinar a concentração pentad mmmm de maneira bem-conhecida na técnica.

Peso molecular médio numérico (M^n), peso molecular médio ponderal (M^w) e distribuição de peso molecular (MWD) são determinados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) usando instrumento GPCV 2000 da Waters Alliance com viscosímetro em linha. A temperatura da estufa é de 140°C. Triclorobenzeno é usado como solvente (ISO 16014).

Os solúveis em xileno (XS,% em peso): análise de acordo com o método

conhecido: 2,0 g de polímero são dissolvidos em 250 ml de p-xileno a 135°C sob agitação. Após 30±2 minutos a solução é deixada esfriar por 15 minutos em temperatura ambiente e, então deixada a assentar por 30 minutos a 25 ± 0,5°C. A solução é filtrada e evaporada em fluxo de nitrogênio e o resíduo seco sob vácuo a 90°C até que seja alcançado um peso constante.

$XS\% = (100 \times m_l \times V_0) / (m_0 \times v_l)$, em que m_0 = montante de polímero inicial (g) m_l = peso do resíduo (g)

V_0 = volume inicial (ml)

V_l= volume de amostra analisada (ml)

Temperatura de fusão Tm, temperatura de cristalização Tc, e grau de cristalinidade: medidos com calorímetro diferencial de varredura (DSC) Mettler TA820 em amostras de 5-10 mg. As duas curvas, de cristalização e de fusão foram obtidas durante varreduras de resfriamento e de aquecimento de 10°C/min entre 30°C e 225°C. Temperaturas de fusão e cristalização foram tomadas como picos de endotermas e exotermas.

Além disso, as entalpias de fusão e cristalização (Hm e Hc) foram medidas pelo método DSC de acordo com ISO 11357-3.

Técnica de Segregação isotérmica em etapas (SIST): a cristalização isotérmica para análise SIST foi realizada em um DSC Mettler TA820 em amostras de 3 ± 0,5 mg em temperaturas decrescentes entre 200°C e 105°C.

(i) As amostras foram fundidas a 225°C por 5 min,

(ii) e então resfriadas em uma taxa de 80°C/min a 145°C

(iii) mantidas por 2 horas a 145°C,

(iv) então resfriadas em uma taxa de 80°C/min a 135°C

(v) mantidas por 2 horas a 135°C,

(vi) então resfriadas em uma taxa de 80°C/min a 125°C

(vii) mantidas por 2 horas a 125°C,

(viii) então resfriadas em uma taxa de 80°C/min a 115°C

(ix) mantidas por 2 horas a 115 °C,

(x) então resfriadas em uma taxa de 80°C/min a 105°C

(xi) mantidas por 2 horas a 105 °C.

Após a última etapa a amostra foi resfriada até temperatura am-

biente, e a curva de fusão foi obtida aquecendo a amostra resfriada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min a 200°C. Todas as medições foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio. A entalpia de fusão é registrada em função da temperatura e avaliada através da medição da entalpia de fusão de frações que fundem em intervalos de temperatura como indicado na tabela 7.

A curva de fusão do material cristalizado desta forma pode ser usada para calcular a distribuição de espessura de lamela de acordo com a equação de Thomson-Gibbs (Eq 1.)

$$T_m = T_0\left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L}\right) \quad (1)$$

onde T_0=457K, ΔH_0 =184x10^6 J/m^3, σ =0,049,6 J/m^2 e L é a espessura da lamela.

MFR$_2$: medida de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

Teor de comonômero é medido com espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) calibrada com ^{13}C-NMR.Quando da medição do teor de polipropileno, um filme fino da amostra (espessura de cerca de 250 mm) foi preparado por prensagem a quente. A área do pico de absorção de -CH_2- (800-650 cm^{-1}) foi medido com espectrômetro Perkin Elmer FTIR 1600. O método foi calibrado por dados do teor de etileno medidos por ^{13}C-NMR.

Rigidez do filme na TD (direção transversal), rigidez do filme na MD (direção da máquina), alongamento em ruptura TD e alongamento em ruptura MD: são determinados de acordo com ISO527-3 (velocidade de tração: 1 mm/min).

Embaçamento e transparência são determinados de acordo com ASTM DI 003-92 (embaçamento).

Viscosidade intrínseca: é medida de acordo com DIN ISO 1628/1 , Outubro 1999 (em Decalin a 135 °C).

Porosidade: é medida de acordo com DIN 66135

Área superficial: é medida de acordo com ISO 9277

3. Exemplos

Exemplo da Invenção 1 (I1)

Preparação do Catalisador

O catalisador foi preparado como descrito no exemplo 5 de WO 03/051934, com as razões de Al e Zr fornecidas no referido exemplo (Al/Zr = 250).

Características do catalisador:

O teor de Al e Zr foram analisados por meio de método mencionado acima sendo de 36,27% em peso de Al e 0,42% em peso de Zr. O diâmetro médio de partícula (analisado via contador de Coulter) é de 20 μm e a distribuição de tamanho de partícula é mostrada na figura 3.

Polimerização

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado para a polimerização de propileno. 1 100 g de propileno líquido (Borealis grau de polimerização) foram alimentados ao reator. 0,2 ml de trietilalumínio (100%, adquirido de Crompton) foram alimentados como um sequestrante e 15 mmols de hidrogênio (qualidade 6.0, suprido por Ágar) como um agente de transferência de cadeia. Temperatura do reator foi fixada em 30°C. 29,1 mg de catalisador foram introduzidos no reator com sobrepressão de nitrogênio . O reator foi aquecido até 70°C em um período de cerca de 14 minutos. Polimerização foi continuada por 50 minutos a 70°C, sendo, então, o propileno liberado, 5 mmols de hidrogênio foram alimentados e a pressão do reator foi aumentada para 2 MPa (20 bar) com a alimentação de propileno gasoso. Polimerização continuou na fase gasosa por 144 minutos, e o reator teve então sua pressão aliviada, o polímero foi seco e pesado. O rendimento do polímero foi de 901 g, o que equivale a uma produtividade de 31 $kg_{PP}/g_{catalisador}$. 1000 ppm de um estabilizante comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pó. O pó foi processado em fusão com uma amassadeira de laboratório Prism TSE16 a 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo da invenção 2 (I 2)

Foi utilizado um catalisador como o usado em II.

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado para a polime-

rização de propileno. 1 100 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados ao reator. 0,5 ml de trietilalumínio (100%, adquirido de Crompton) foram alimentados como um purificador e 50 mmols de hidrogênio (qualidade 6.0, suprido por Ágar) como um agente de transferência de cadeia. A temperatura do reator foi fixada em 30°C. 19,9 mg de catalisador foram introduzidos no reator com sobrepressão de nitrogênio. O reator foi aquecido até 70°C em um período de cerca de 14 minutos. Polimerização foi continuada por 40 minutos a 70°C, sendo, então, o propileno liberado; a pressão do reator foi aumentada para 2 MPa (20 bar) por alimentação de propileno gasoso. Polimerização continuou na fase gasosa por 273 minutos, e o reator teve então sua pressão aliviada, o polímero foi seco e pesado. O rendimento do polímero foi de 871 g, o que equivale a uma produtividade de 44 $kg_{PP}/g_{catalisador}$. 1000 ppm de um estabilizante comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pó. O pó foi processado em fusão com uma amassadeira de laboratório Prism TSE16 a 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo da invenção 3 (I 3)

50% em peso de I3a foram misturados com 50% em peso de I3b antes da formulação e peletização para obter um polipropileno bimodal a partir da blendagem fundida com uma amassadeira de laboratório Prism TSE 16 a 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Procedimento de polimerização I 3a:

O mesmo catalisador do exemplo II foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 20 litros foi usado para a polimerização de propileno. 1 000 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados ao reator. 0,4 ml de trietilalumínio (100%, (adquirido de Crompton), adicionados como uma solução 1 molar em hexano) foram alimentados como um purificador e 60 mmol de hidrogênio (qualidade 6.0, suprido por Ágar) como um agente de transferência de cadeia usando propileno como agente de spilling (250 resp. 500g). A temperatura do reator foi fixada em 13°C. 73,4 mg de catalisador foram introduzidos no reator com 250 g de propileno líquido. O catalisador foi pré-polimerizado por 10 min. O rea-

tor foi, então aquecido até 70°C em um período de cerca de 15 minutos, adicionando mais 2470 g de propileno. Polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C, sendo, então, o propileno liberado e o polímero seco e pesado. O rendimento do polímero foi de 1185 g, o que equivale a uma produtividade de 16,14 $kg_{PP}/g_{catalisador}$. 1000 ppm de um estabilizante comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pó.

Procedimento de polimerização I 3b:

O mesmo catalisador do exemplo II foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 20 litros foi usado para a polimerização de propileno. 1 000 g de propileno líquido (Borealis grau de polimerização) foram alimentados ao reator. 0,4 ml de trietilalumínio (100%, (adquirido de Crompton),adicionados como uma solução 1 molar em hexano) foram alimentados como um purificador e 60 mmols de hidrogênio (qualidade 6.0, suprido por Ágar) como um agente de transferência de cadeia usando propileno como agente de spilling (250 resp. 500g). A temperatura do reator foi fixada em 14°C. 70,9 mg de catalisador postos em contato com 1,8 ml de óleo mineral (PRIMOL 353 D / Esso) por 15 minutos, foram introduzidos no reator com 250 g de propileno líquido. O catalisador foi pré-polimerizado por 10 min. O reator foi, então aquecido a 70°C em um período de cerca de 17 minutos, adicionando mais 2470 g de propileno e 413 mmols de H_2. Polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C, sendo, então, o propileno liberado e o polímero seco e pesado. O rendimento do polímero foi de 1334 g, o que equivale a uma produtividade de 18,82 $kg_{PP}/g_{catalisador}$. 1000 ppm de um estabilizante comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pó.

Exemplo Comparativo 1 (C 1)

Um catalisador metaloceno suportado em sílica (I) foi preparado de acordo com WO 01/48034 (exemplo 27). A porosidade do suporte é de 1,6 ml/g. Um metaloceno assimétrico dicloreto de dimetilsilil [(2-metil-(4'-t.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-t-butil)- 4-fenil-indenil)]zircônio foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 20 litros foi usado para a polimerização de propileno. 4470 g de propileno líquido (Borealis grau de polimerização) foram alimentados ao reator. 0,4 ml de trietilalumínio (100%, (adquiri-

do de Crompton),adicionados como uma solução 1 molar em hexano) foram alimentados como um purificador e 4 mmol de hidrogênio (qualidade 6.0, suprido por Ágar) como um agente de transferência de cadeia usando propileno como agente de spilling (250 g). A temperatura do reator foi fixada em 30°C e o reator pressurizado com N_2 a 2,5 MPa (25 bar). 214 mg de catalisador foram introduzidos no reator via N_2 (aumentando a pressão cerca de 0,09 MPa (0,9 bar) no reator). Depois disso o controle de temperatura do reator foi ajustado em 70°C. Polimerização continuou por 30 minutos a 70°C, sendo, então, os monômeros liberados e o polímero seco e pesado. O rendimento do polímero foi de 656 g, o que equivale a uma produtividade de 3 $kg_{PP}/g_{catalisador}$. 000 ppm [sic] de um estabilizante comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pó. O pó foi formulado em fusão com uma amassadeira de laboratório Prism TSE 16 a 250 rpm a uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo Comparativo 2 (C 2)

Um homopolímero polipropileno comercial de Borealis foi utilizado.

Exemplo Comparativo 3 (C 3)

Um homopolímero polipropileno comercial de Borealis foi utilizado.

Nas Tabelas 4, 5 e 6, as propriedades das amostras C1-C3 e I1-I3 são resumidas. Além disso, a Tabela 4 provê uma avaliação das propriedades de processamento, rigidez e resistência térmica.

Tabela 4: propriedades de polipropileno de acordo com a invenção e exemplos comparativos

Amostra	Tipo	SHI	XS (% em peso)	Processamento	Rigidez	Resistência Térmica
C1	Homo-PP, unimodal, preparado com catalisador de sítio único em suporte de sílica	n/a	X	-	n/a	+
C2	Homo-PP, preparado com catalisador de Ziegler-Natta	0	3,26	~	+	+
C3	Homo-PP, preparado com catalisador de Ziegler-Natta	n/a	1,39	~	+	+
I1	Homo-PP, preparado com catalisador de sítio único em suporte não sílica com baixa porosidade	0,15	0,85	+	+	+
I2	Homo-PP, preparado com catalisador de sítio único em suporte não sílica com baixa porosidade	n/a	0,66	+	n/a	+
I3	Homo-PP, preparado com catalisador de sítio único em suporte não sílica com baixa porosidade	0,27	0,61	+	+	+

Tabela 5: Propriedades do polipropileno de acordo com a invenção e dos exemplos comparativos

Amostra	SHI @1,0s^{-1}	MBI	g'	Al (ppm)	B (ppm)
C1	0	< 0,1	1	79	0
C2	0	< 0,1	1	n/a	0
C3	0	< 0,1	1	1-2	0
I1	0,15	0,20	0,9	11	0
I2	n/a	n/a	0,8	14	0
I3	0,27	0,27	0,9	24	0

Tabela 6: Dados do material

	Tm[1]	Tc[2]	Hm[3]	Hc[4]	XS	Mw	Mn	MWD	IV
Unidade	°C	°C	J/g	J/g	% p	Kg/mol	Kg/mol	-	ml/g
C1	156,1	107,2	95,7	90,7	X	443	163	2,7	265
C2	162,6	110,7	103,6	97,6	3,26	506	110	4,6	306
C3	163,2	112,6	107,1	104	1,39	628	73	8,6	366
I1	150,6	111,9	99,5	74,6	0,85	453	162	2,8	246
I2	150,8	111,2	100,1	92,8	0,66	405	76	5,3	207
I3	153,2	112,7	105,7	97,4	0,61	453	77	5,9	240

[1]Tm: temperatura de fusão

[2]Tc: temperatura de cristalização

[3]Hm: entalpia de fusão

[4]Hc: entalpia de cristalização

Na Tabela 7, o comportamento de cristalização das amostras C3, I1 e I2 é determinado via técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST).

Tabela 7: resultados da técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST).

Pico ID	Faixa (°C)	I1 (Hm [J/g])	I2 (Hm [J/g])	I3 (Hm [J/g])
1	<110	6,0	4,3	0,6
2	110 - 120	3,8	3,1	1,0
3	120 - 130	4,8	5,9	2,0
4	130 - 140	11,4	13,3	3,9
5	140 - 150	27,5	38,2	10,6
6	150 - 160	29,2	42,3	25,4
7	160 - 170	16,9	10,9	50,7
8	> 170	0,1	0,0	37,5

Hm = entalpia de fusão

Um filme biaxialmente orientado é preparado como a seguir:

No dispositivo de estiramento biaxial Bruckner Karo IV, amostras de filme são fixadas por grampo e estendidas em ambas as direções, longitudinal e transversal, em velocidade constante de estiramento. O comprimento da amostra aumenta durante o estiramento na direção longitudinal e a razão de estiramento na direção longitudinal é calculada pela razão do comprimento atual e comprimento original da amostra. Subsequentemente, a amostra é estirada na direção transversal onde a largura da amostra é aumentada . Assim, a razão de estiramento é calculada pela largura presente da amostra sobre a largura original da amostra.

A Tabela 8, mostra um resumo das propriedades de estiramento das amostras I1-I3 e C1-C3

Tabela 8: propriedades de estiramento

	T de estiramento	Tensão MD4[1]	Tensão TD4[2]	Tensão MD5[3]	Tensão TD5[4]
Unidade	°C	MPa	MPa	MPa	MPa
C1	152	ruptura	ruptura	ruptura	ruptura
C2	158	3,44	2,94	4,94	3,92
C3	158	4,27	3,43	5,31	4,20
I1	147	3,59	3,02	n/a	n/a
I2	147	2,69	2,53	3,51	3,40
I3	150	2,74	2,89	3,09	3,55

[1]Tensão MD4: tensão de estiramento na direção da máquina em uma razão de estiramento de 4

[2]Tensão TD4: tensão de estiramento na direção transversal em uma razão de estiramento de 4

[3]Tensão MD5: tensão de estiramento na direção da máquina em uma razão de estiramento de 5

[4]Tensão TD5: tensão de estiramento na direção transversal em uma razão de estiramento de 5

A Tabela 9 apresenta um resumo das propriedades dos filmes de polipropileno biaxialmente orientados preparados a partir das amostras I1-I3 e C1-C3.

Tabela 9: propriedades de filmes de PP biaxialmente orientados

	Módulo de Tração	Resistência a Tração	Deformação sob Tensão de Tração	Trabalho na Tensão de Tração	Tensão de Tração na Ruptura	Deformação sob Tensão de Tração na Ruptura	Trabalho na Ruptura
Unidade	MPa	MPa	%	J	MPa	%	J
C1	2118	84	140	8,2	82	142	8,3
C2	2953	188	49	3,7	187	51	3,9
C3	3003	192	52	4,0	192	52	4,0
I1	2550	146	79	3,9	142	80	3,9
I2	2020	115	59	2,5	107	62	2,6
I3	2523	n/a	n/a	n/a	n/a	82	n/a

REIVINDICAÇÕES

1. Polipropileno tendo

a) solúveis em xileno (XS) de pelo menos 0,5% em peso e

b) um coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,15 medido pela taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de1,00 s^{-1} a uma temperatura de 180°C, em que o coeficiente de endurecimento (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo na base 10 da função de aumento de tensão de tração (lg (η_E^+)) em função do logaritmo na base 10 da deformação de Hencky (lg (ε)), na faixa das deformações de Hencky entre 1 e 3.

2. Polipropileno de acordo com a reivindicação 1, em que o polipropileno tem solúveis em xileno (XS) na faixa de 0,5 a 1,5% em peso.

3. Polipropileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o polipropileno tem um coeficiente de endurecimento ($SHI@1s^{-1}$) definido na reivindicação 1 na faixa de 0,15 a 0,30.

4. Polipropileno de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem um ponto de fusão Tm de pelo menos 148°C.

5. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,10, sendo o índice de multirramificação (MBI) definido como a inclinação do coeficiente de endurecimento (SHI) em função do logaritmo na base 10 da taxa de deformação de Hencky (lg ($d\varepsilon/dt$)), em que

a) $d\varepsilon/dt$ é a taxa de deformação,

b) ε é a deformação de Hencky, e

c) o coeficiente de endurecimento (*SHI*) é medido em uma temperatura de 180°C, em que o coeficiente de endurecimento (*SHI*) é definido como a inclinação do logaritmo na base 10 da função de aumento da tensão de tração (lg (η_E^+)) em função do logaritmo na base 10 da deformação de Hencky (lg (ε) na faixa das deformações de Hencky entre 1 e 3.

6. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem um índice de ramificação g ' de menos de 1,00.

7. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno é multimodal.

8. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 1 a 6, em que o polipropileno é unimodal.

9. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem distribuição de peso molecular (MWD) medida de acordo com ISO 16014 de não mais de 8,00.

10. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem um índice de fluidez MFR_2 medido de acordo com ISO 1 133 de até 10 g/10 min.

1 1. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem uma concentração pentad mmmm maior que 91% determinada por espectroscopia NMR.

12. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno é um homopolímero de propileno.

13. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno foi produzido na presença de um sistema catalítico contendo catalisador, em que o sistema catalítico tem uma porosidade medida de acordo com DIN 66135 de menos de 1,40 ml/g.

14. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno foi produzido na presença de um catalisador simétrico.

15. Polipropileno de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes, em que o polipropileno foi produzido de acordo com um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 16 a 33.

16. Processo para a preparação de um polipropileno como definido em qualquer das reivindicações precedentes usando um sistema de catalisador de baixa porosidade, o sistema de catalisador compreendendo um catalisador simétrico, em que o sistema de catalisador tem uma porosidade medida de acordo com DIN 66135 de menos de 1,40 ml/g.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, o sistema de catalisador sendo um sistema que não é suportado por sílica.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16 ou 17, em que o sistema de catalisador tem uma porosidade abaixo do limite de detecção de DIN 66135.

19. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 16 to 18, em que o sistema catalisador tem uma área superficial de menos de 25 m^2/g, medida de acordo com ISO 9277.

20. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 16 a 19, em que o catalisador simétrico é um composto de metal de transição de fórmula (I)

$(Cp)_2R_1MX_2$ (I)

em que

M é Zr, Hf ou Ti,

X é independentemente um ligante aniônico monovalente, como ligante σ,

R é um grupo ponte que liga os dois ligantes Cp

Cp é um ligante orgânico selecionado no grupo que consiste em ciclopentadienila não-substituída, indenila não-substituída, tetraidroindenila não-substituída, fluorenila não-substituída, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e fluorenila substituída,

com a ressalva de que ambos os ligantes Cp são selecionados no grupo acima indicado e ambos os ligantes Cp são quimicamente iguais, isto é, são idênticos.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, em que M é Zr.

22. Processo de acordo com a reivindicação 20 ou 21, em que ambos os ligantes Cp são selecionados no grupo que consiste em anel ciclopentadienila substituído, anel indenila substituído, anel tetraidroindenila substituído, e anel fluorenila substituído, e em que os ligantes Cp são quimicamente iguais bem como os substituintes ligados aos anéis.

23. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 20 a 22, em que os substituintes ligados ao anel são selecionados no grupo que consiste em uma porção C_1-C_6 alquila, porção de anel aromático e porção de anel heteroaromático.

24. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes 20 a 23, em que a porção "R" tem a fórmula (II)

-Y(R')2- (II)

em que Y é C, Si ou Ge, e R' é C_1 a C_{20} alquila, C_6-C_{12} arila, ou C_7-C_{12} arilalquila ou trimetilsilila.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, em que Y é Si.

26. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 20 a 25, em que "R" é selecionado no grupo que consiste em -Si(C_1-C_6 alquila)$_2$- , -Si(fenila)$_2$-, e -Si(C_1-C_6 alquil)(fenila)-.

27. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 20 a 26, em que o catalisador simétrico é dicloreto de dimetilsilil(2-metil-4-fenil- indenil)-2-zircônio.

28. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 16 a 27, em que a temperatura de processo é maior que 60°C.

29. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações precedentes 16 a 28, que é um processo em múltiplos estágios.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, em que a polimerização é realizada em pelo menos dois reatores em configuração em série.

31. Processo de acordo com a reivindicação 29 ou 30, em que a polimerização é realizada em pelo menos um reator de reação em massa e pelo menos um reator de fase gasosa.

32. Processo de acordo com a reivindicação 31 , em que o reator de reação em massa é operado em uma temperatura de 40°C a 110°C e uma pressão de 2 MPa (20 bar a 80 bar).

33. Processo de acordo com a reivindicação 31 ou 32, em que o reator de fase gasosa é operado em uma temperatura de 50°C a 130°C e uma pressão de 0,5 MPa (5 bar a 50 bar).

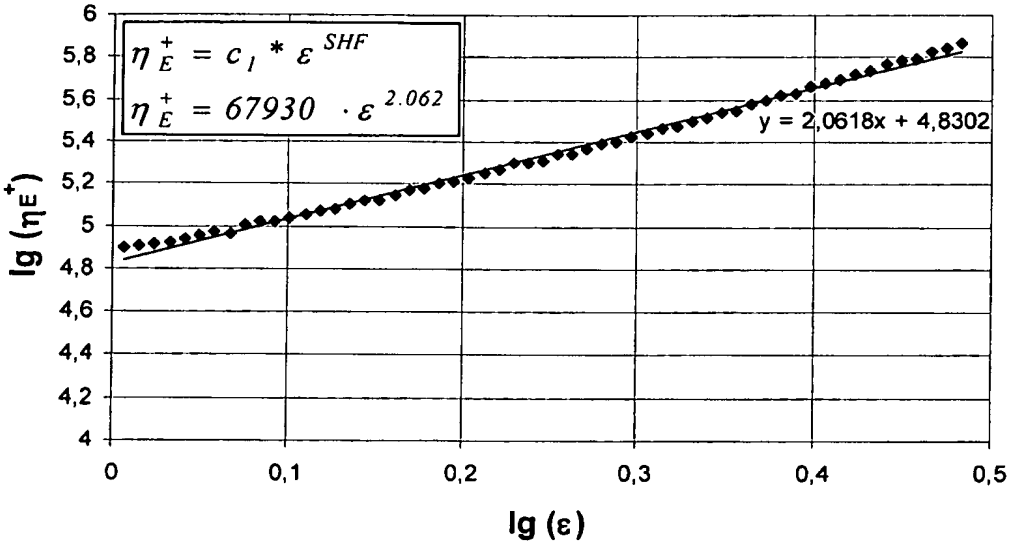


Fig.1: Determinação do SHI de "A" em uma taxa de deformação de 0,1s^{-1} (SHI@0,1s^{-1})

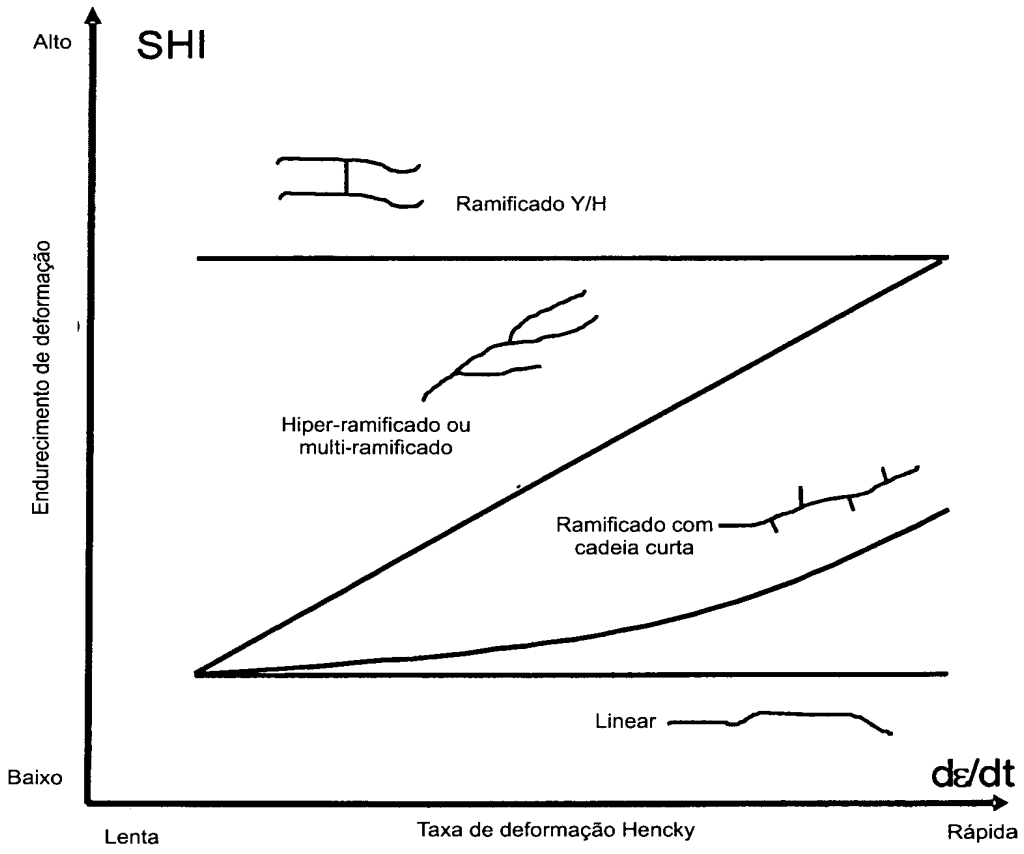


Fig.2: Taxa de deformação versus endurecimento de deformação

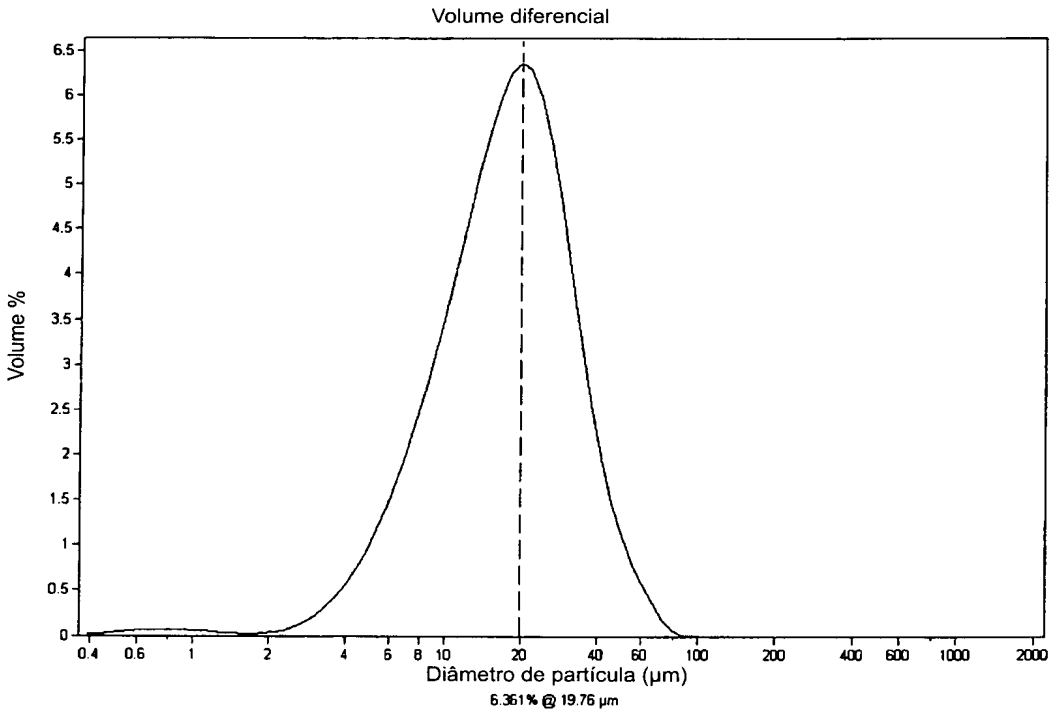


Fig.3: Distribuição de tamanho de partícula de catalisador via contador Coulter.

RESUMO

Patente de Invenção: **"POLIPROPILENO COM RAMIFICAÇÕES DE CADEIA CURTA".**

A presente invenção refere-se a polipropileno com ramificações de cadeia curta tendo solúveis em xileno em quantidade de pelo menos 0,5% em peso.