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

(21) **PI 0714422-9 A2**

BRPI0714422A2

(22) Data de Depósito: 09/07/2007
(43) Data da Publicação: 24/04/2013
(RPI 2207)

(51) Int.Cl.:
C08J 5/18

(54) Título: FILME DE POLIPROPILENO ORIENTADO BIAXIALMENTE

(30) Prioridade Unionista: 10/07/2006 EP 06 014272.6

(73) Titular(es): Borealis Technology Oy

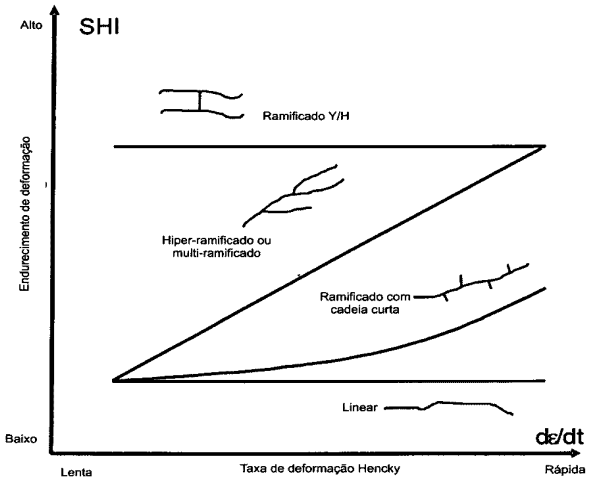
(72) Inventor(es): Eberhard Ernst, Franck Jacobs, Manfred Stadlbauer, Petri Lehmus, Yvo Daniels

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007006059 de 09/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/006532de 17/01/2008

(57) Resumo: FILME DE POLIPROPILENO ORIENTADO BIAXIALMENTE. A presente invenção refere-se a um filme de polipropileno orientado biaxialmente que compreende um polipropileno tendo a) solúveis em xileno (XS) de pelo menos 0,5% em peso e b) um índice de endurecimento de deformação (SHI @1s^{-1}) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação d£ /dt de 1,00 s^{-1} em uma temperatura de 180°C, onde o índice de endurecimento d deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de resistência de tensão ($lg(\eta_E^+)$) como uma função do logaritimo para a base 10 da deformação Hencky (lg(ε)) na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FILME DE POLIPROPILENO ORIENTADO BIAXIALMENTE".**

A presente invenção refere-se a um filme de polipropileno orientado biaxialmente. Filmes de polipropileno orientados biaxialmente, também conhecidos como filmes de polipropileno orientados, são usados em uma ampla faixa de aplicações técnicas tais como embalagem, fitas ou filmes capacitores. Desejadas propriedades destes filmes são, alta rigidez e boa resistência térmica. Ao mesmo tempo, o filme deve ter benéficas propriedades de processamento. Em particular, é de interesse ter-se uma baixa temperatura de estiramento enquanto ainda obtendo filmes com altas razões de estiramento e nenhuma ruptura ou deformação. Entretanto, qualquer aperfeiçoamento em processabilidade não deve ser obtido às custas de propriedades mecânicas e/ou térmicas do filme final.

A patente EP 074 5637 A1 descreve um filme de polipropileno orientado biaxialmente tendo um alto módulo de superfície e uma fração solúvel em n-heptano de menos que 1% em peso. Um catalisador metaloceno de sítio simples é usado para a preparação do polímero.

WO 98/10016 descreve um filme orientado biaxialmente fabricado de um polipropileno que compreende uma fração de homopolímero e uma fração de copolímero. No processo para a preparação do polipropileno, dois diferentes catalisadores metaloceno são usados.

Considerando os problemas esboçados acima, é um objetivo da presente invenção prover um filme de polipropileno orientado biaxialmente tendo um aperfeiçoado balanço entre propriedades mecânicas e térmicas e propriedades de processamento. Em particular, o filme deve ter alta rigidez e alta resistência térmica enquanto ainda sendo obtenível com altas razões de estiramento sem ruptura e sem deformação de filme.

A presente invenção é baseada na verificação de que um aperfeiçoado balanço de propriedades mecânicas e/ou térmicas e propriedades de processamento pode ser obtido através de introdução de um específico grau de ramificação de cadeia curta em combinação com uma específica quantidade de áreas não-cristalinas.

Em uma primeira realização da presente invenção, o objeto esboçado acima é resolvido através de provimento de um filme de polipropileno orientado biaxialmente que compreende um polipropileno tendo

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

b) um índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação de dε/dt de 1,00 s^{-1} em uma temperatura de 180°C, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de resistência de tensão ($lg(\eta_E^+)$) como uma função do logaritmo para a base 10 da deformação Hencky ($lg(\varepsilon)$) na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.

Surpreendentemente, foi verificado que filmes orientados biaxialmente compreendendo um polipropileno com tais características têm propriedades superiores comparados aos filmes conhecidos na técnica. Especialmente, os filmes inventivos são obteníveis em alta estabilidade de processo e baixa temperatura de processo. Além disso e surpreendentemente o filme inventivo tem em adição boas propriedades mecânicas como uma alta rigidez expressa em módulo de tração.

Um primeiro requisito da primeira realização da presente invenção é que o filme orientado biaxialmente compreenda um polipropileno que tenha solúveis em xileno de alguma extensão, isto é, de pelo menos 0,50% em peso. Solúveis em xileno é a parte do polímero solúvel em xileno frio determinada por dissolução em xileno em ebulição e deixando a parte insolúvel cristalizar da solução resfriando (para o processo ver abaixo na parte experimental). A fração de solúveis em xileno contém cadeias de polímero de baixa regularidade estérea e é uma indicação da quantidade de áreas não-cristalinas.

Preferivelmente, o componente polipropileno do filme tem solúveis em xileno de mais que 0,60% em peso. Por outro lado, a quantidade de solúveis em xileno não deve ser muito alta uma vez que eles são prejudiciais para algumas aplicações como embalagem de alimento e representam um potencial risco de contaminação. Da mesma maneira é preferido que os so-

lúveis em xileno não sejam mais que 1,50% em peso, ainda mais preferivelmente não mais que 1,35% em peso e ainda mais preferivelmente não mais que 1,00% em peso. Em realizações preferidas os solúveis em xileno estão 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.

Preferivelmente, o filme de polipropileno orientado biaxialmente tem solúveis de xileno de menos que 1,35% em peso. Mais preferivelmente, o filme tem solúveis em xileno na faixa de 0,5% em peso a menos que 1,35% em peso, mesmo mais preferivelmente 0,60% em peso a menos que 1,35% em peso, e mais preferivelmente 0,60% em peso a 1,00% em peso.

O componente polipropileno do filme de acordo com a presente invenção é caracterizado em particular por propriedades de extensão de escoamento de fusão. O fluxo de extensão ou deformação que envolve o estiramento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação em fluxos convergentes e espremidos que ocorrem em típicas operações de processamento de polímero. Medições de fluxo de fusão de extensão são particularmente úteis em caracterização de polímero porque elas são muito sensíveis à estrutura molecular dos sistema polimérico sendo testado. Quando a verdadeira taxa de extensão de deformação, também referida como a taxa de deformação Hencky, é constante, extensão simples é dita ser um "fluxo forte" no sentido de que ele pode gerar um grau muito maior de orientação e estiramento molecular que fluxos em cisalhamento simples. Como uma conseqüência, fluxos que podem ser estendidos são muito sensíveis a efeitos macro – estruturais e cristalinidade, como ramificação de cadeia curta, e como tais podem ser mais descritivos com relação a caracterização de polímero que outros tipos de medição reológica de volume que aplicam fluxo de cisalhamento.

Da mesma maneira um requisito desta invenção é que a camada de cabos e/ou o componente polipropileno da camada de cabos tem um índice de endurecimento de deformação (SHI@$1s^{-1}$) de pelo menos 0,15, mais preferido de pelo menos 0,20, ainda mais preferido o índice de endurecimen-

to de deformação (SHI@1s^{-1}) está na faixa de 0,15 a 0,30, como 0,15 a abaixo de 0,30, e ainda mais preferido na faixa de 0,15 a 0,29. Ainda em uma realização é preferido que a camada de cabos e/ou o componente polipropileno da camada de cabo tenha um índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) esteja na faixa de 0,20 a 0,30, como 0,20 a abaixo de 0,30, mais preferido na faixa de 0,20 a 0,29.

O índice de endurecimento de deformação é uma medida para o comportamento de endurecimento da fusão de polipropileno. Além disso valores do índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) de mais que 0,10 indicam um polímero não-linear, isto é, um polímero ramificado de cadeia curta. Na presente invenção, o índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) é medido através de uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de 1,00 s^{-1} em uma temperatura de 180°C para determinação de comportamento de endurecimento de deformação, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) é definido como a inclinação da função de crescimento de tensão de tração η_E^+ como uma função da deformação Hencky ε sobre uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 (ver figura 1). Pelo que a deformação de Hencky ε é definida pela fórmula $\varepsilon = \varepsilon_H\, t$, onde a taxa de deformação de Hencky ε_H é definida pela fórmula

$$\dot{\varepsilon}_H = \frac{2 \cdot \Omega \cdot R}{L_0}$$ com

"L_0" é o comprimento não-suportado, fixado, da amostra de espécime sendo estirada que é igual à distância de ter os tambores mestre e escravo

"R" é o raio do tambores de conclusão equi-dimensionais, e

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

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

$$\eta_E^+(\varepsilon) = \frac{F(\varepsilon)}{\dot{\varepsilon}_H \cdot A(\varepsilon)}$$ com

$$T(\varepsilon) = 2 \cdot R \cdot F(\varepsilon)$$ e

$$A(\varepsilon) = A_0 \cdot \left(\frac{d_S}{d_M}\right)^{2/3} \cdot \exp(-\varepsilon)$$ onde a taxa de deformação de Hencky ε_H é definida como para a deformação de Hencky ε

"F" é a força de estiramento tangencial

"R" é o raio dos tambores de conclusão equi-dimensionais

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

"A" é a área de seção transversa instantânea de um espécime fundido estirado

"A_0" é a área de seção transversa do espécime no estado sólido (isto é, antes de fusão),

"d_s" é a densidade em estado sólido e

"d_M" é a densidade de fusão do polímero.

Quando medido sobre o filme orientado biaxialmente, o índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) é preferivelmente pelo menos 0,15, mais preferido de pelo menos 0,20, ainda mais preferido o índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) está na faixa de 0,15 a 0,30, como 0,15 a abaixo de 0,30, e ainda mais preferido na faixa de 0,15 a 0,29. Ainda em uma realização é preferido que o índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) do filme orientado biaxialmente esteja na faixa de 0,20 a 0,30, como 0,20 a abaixo de 0,30, mais preferido na faixa de 0,20 a 0,29.

Um outro parâmetro físico que é sensível a cristalinidade e efeitos macro – estruturais é o assim chamado índice de multirramificação (MBI), como será explicado ainda em detalhes abaixo.

Similarmente à medição de SHI@1s^{-1}, um índice de endurecimento de deformação (SHI) pode ser determinado em diferentes taxas de deformação. Um índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de tensão de tração η_E^+), como função do logaritmo para base 10 da deformação Hencky ε, lg(ε), entre deformações Hencky 1,00 e 3,00 em uma temperatura de 180°C, onde um SHI@0,1 s^{-1} é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 0,10 s^{-1}, um SHI@0,3 s^{-1} é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 0,30 s^{-1}, um SHI@3,0 s^{-1} é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 3,00 s^{-1}, um SHI@10,0 s^{-1} é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 10,0 s^{-1}. Na comparação de índice de endurecimento

de deformação (SHI) com aquelas cinco taxas de deformação ε_H de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s^{-1}, a inclinação do índice de endurecimento de deformação (SHI) como função do logaritmo na base 10 de ε_H, $lg(\varepsilon_H)$, é uma medida característica para ramificação de cadeia curta. Por isso, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de deformação (SHI) como uma função de $lg(\varepsilon_H)$, isto é, a inclinação de uma curva de adaptação linear do índice de endurecimento de deformação (SHI) versus $lg(\varepsilon_H)$ aplicando o processo de quadrados mínimos, preferivelmente o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido em taxas de deformação ε_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 nas taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s^{-1}. Ainda mais preferivelmente os valores SHI determinados pelas taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s^{-1} são usados para a adaptação linear de acordo com o processo de quadrados mínimos quando estabelecendo o índice de multirramificação (MBI).

Preferivelmente, o componente polipropileno do filme tem um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,10, mais preferivelmente pelo menos 0,15, ainda mais preferivelmente o índice de multirramificação (MBI) está na faixa de 0,10 a 0,30. Em uma realização preferida o polipropileno tem um índice de multirramificação (MBI) na faixa de 0,15 a 0,30.

O componente polipropileno do filme da presente invenção é caracterizado pelo fato de que o índice de endurecimento de deformação (SHI) aumenta em alguma extensão com a taxa de deformação ε_H (isto é, polipropilenos ramificados de cadeia curta), isto é, um fenômeno que não é observado em polipropilenos lineares. Tipos de polímeros ramificados simples (assim chamados polímeros Y tendo uma cadeia principal com uma cadeia lateral longa simples e uma arquitetura que lembra um "Y") ou tipos de polímero ramificado-H (duas cadeias de polímero acopladas com um grupo de formação de ponte e uma arquitetura que lembra um "H") assim como polímeros lineares não mostram uma tal relação, isto é, o índice de endurecimento de deformação (SHI) não é influenciado pela taxa de deformação (ver Figura 2). Da mesma maneira, o índice de endurecimento de deforma-

ção (SHI) de polímeros conhecidos, em particular polipropilenos conhecidos, não aumenta com aumento da taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$). Processos de conversão industriais que implicam fluxo de elongação operam um taxas de extensão muito rápidas. Portanto a vantagem de um material que mostra endurecimento de deformação mais pronunciado (medido pelo índice de endurecimento de deformação SHI) em altas taxas de deformação torna-se óbvia. Quanto mais rápido o material é estirado, maior o índice de endurecimento de deformação e portanto mais estável o material será em conversão.

Quando medido sobre o filme orientado biaxialmente, o índice de multirramificação (MBI) é pelo menos 0,10, mais preferivelmente de pelo menos 0,15, ainda mais preferivelmente o índice de multirramificação (MBI) está na faixa de 0,10 a 0,30. Em uma realização preferida a camada tem um índice de multirramificação (MBI) na faixa de 0,15 a 0,30.

Adicionalmente o polipropileno do filme orientado biaxialmente da presente invenção tem preferivelmente um índice de ramificação g' de menos que 1,00. Ainda mais preferivelmente o índice de ramificação g' é mais que 0,7. Assim é preferido que o índice de ramificação g' do polipropileno esteja na faixa de mais que 0,7 a abaixo de 1,0, mais preferido na faixa de mais que 0,7 a 0,95, ainda mais preferido na faixa de 0,75 a 0,95. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação e correlaciona com a quantidade de ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ onde 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 ponderal médio (dentro de uma faixa de +/- 3%) como o polipropileno ramificado. Pelo que, um baixo valor g' é um indicador de um polímero altamente ramificado. Em outras palavras, se o valor g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. É feita referência neste contexto a B.H. Zimm and W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluído por referência.

A viscosidade intrínseca necessária para determinação de índice de ramificação g' é medida de acordo com DIN ISSO 1628/1, outubro de 1999 (em decalina a 135°C).

Quando medido sobre o filme de polipropileno orientado biaxialmente, o índice de ramificação g' está preferivelmente na faixa de mais que 0,7 a abaixo de 1,0.

Para ainda informação com relação a processos de medição aplicados para obter dados relevantes para o índice de ramificação g', a função de crescimento de tensão de tração η_E^+, a taxa de deformação Hencky ε_H, a deformação Hencky ε e o índice de multirramificação (MBI) é referido à seção de exemplo.

A distribuição de peso molecular (MWD) (também aqui determinada como polidispersividade) é a reação entre os números de moléculas em um polímero e o comprimento de cadeia individual. A distribuição de peso molecular (MWD) é expressa como a razão de peso molecular ponderal médio (M_w) para peso molecular numérico médio (M_n).

O peso molecular numérico médio (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. De fato, este é o peso molecular total de todas as moléculas dividido pelo número de moléculas. Por sua vez, o peso molecular ponderal médio (M_w) é o primeiro momento de um gráfico do peso de polímero em cada faixa de peso molecular contra peso molecular.

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

É preferido que o filme da presente invenção compreenda um polipropileno que tem um peso molecular ponderal médio (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 numérico médio (M_n) do polipropileno está preferivelmente na faixa de 5000 a 1 000 000, mais preferivelmente de 10 000 a 750 000 g/mol.

Na medida em que uma ampla distribuição de peso molecular (MWD) aperfeiçoa a processabilidade do polipropileno a distribuição de peso molecular (MWD) é preferivelmente até 20,00, mais preferivelmente até 10, 00, ainda mais preferivelmente até 8,00. Entretanto, uma ampla distribuição de peso molecular simula deformação. Por isso, em uma realização alternativa a distribuição de peso molecular (MWD) está preferivelmente entre 1,00 a 8,00, ainda mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 4,00, ainda mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 3,50.

Além disso, é preferido que o componente polipropileno da camada de cabos da presente invenção tenha uma taxa de escoamento de fusão (MFR) dada em uma faixa específica. A taxa de escoamento de fusão depende principalmente do peso molecular médio. Isto é devido ao fato de que moléculas longas rendem ao material uma menor tendência de escoamento que moléculas curtas. Um aumento em peso molecular significa uma diminuição no valor de MFR. A taxa de escoamento de fusão (MFR) é medida em g/10 minutos do polímero descarregado através de um cossinete definido sob condições de temperatura e pressão especificadas e a medida de 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. A taxa de escoamento de fusão medida sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) é representada com MFR_2. Da mesma maneira, é preferido que na presente invenção o filme orientado biaxialmente compreenda um polipropileno que tem uma MFR_2 de até 8,00 g/10 minutos, mais preferivelmente até 6,00 g/10 minutos. Em uma outra realização preferida o polipropileno tem MFR_2 de até 4 g/10 minutos. Uma faixa preferida para a MFR_2 é 1,00 a 10,00 g/10 minutos, mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 8,00 g/10 minutos.

Na medida em que reticulação tem um efeito prejudicial sobre as propriedades de extensão de escoamento é preferido que o polipropileno de acordo com esta invenção não seja reticulado.

Mais preferivelmente, o polipropileno da presente invenção é isotático. Assim o polipropileno da camada de cabos desta invenção deve ter

antes uma alta isotaticidade medida por concentração pentad meso (também aqui referida como concentração pentad), isto é, maior que 91%, mais preferivelmente maior que 93%, ainda mais preferivelmente maior que 94% e mais preferivelmente maior que 95%. Por outro lado uma pentaconcentração não deve ser maior que 99,5%. A pentaconcentração é um indicador para a estreiteza na distribuição de regularidade do polipropileno e medida por espectroscopia-RMN.

Em adição, é preferido que o polipropileno do filme orientado biaxialmente tenha uma temperatura de fusão Tm maior que 148°C, mais preferido maior que 150°C. Em uma realização preferida, temperatura de fusão Tm do componente polipropileno é maior que 148°C mas abaixo de 156°C. O processo de medição para a temperatura de fusão Tm é discutido na seção exemplo.

A temperatura de fusão Tm do filme de polipropileno orientado biaxialmente é preferivelmente 148°C, mais preferivelmente pelo menos 150°C.Em uma realização preferida, Tm do filme de polipropileno orientado biaxialmente é maior que 150°C mas abaixo de 160°C.

Preferivelmente, o componente polipropileno do filme da presente invenção tem um módulo de tração de pelo menos 800 MPa, medido de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto. Mais preferivelmente, o componente polipropileno tem um módulo de tração de pelo menos 850 MPa, mesmo mais preferivelmente 900 MPa, e mais preferivelmente pelo menos 950 MPa.

Preferivelmente, o filme de polipropileno orientado biaxialmente da presente invenção tem um módulo de tração de pelo menos 1800 MPa em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa, onde o módulo de tração é medido de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto. Mais preferivelmente, o filme de polipropileno tem um módulo de tração de pelo menos 1900 MPa, mesmo mais preferivelmente 1950 MPa, e mais preferivelmente pelo menos 2000 MPa em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa.

Tal módulo de tração alto em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa é apreciado uma vez que filmes de polipropileno orientados biaxialmente comercialmente são estirados com uma razão de estiramento de 4 a 6 na direção da máquina e com uma razão de estiramento de 5 a 8 em direção transversa.

Em uma realização preferida, o filme tem uma tensão de estiramento de pelo menos 2,5 MPa na direção da máquina e pelo menos 2,5 MPa em direção transversa em uma temperatura de estiramento de 157°C ou menos, mais preferivelmente 152°C ou menos, e uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e na direção transversa. Preferivelmente, a temperatura de estiramento mencionada acima é pelo menos 2°C, mais preferivelmente pelo menos 3°C abaixo de temperatura de fusão do filme.

Preferivelmente o polímero do filme de acordo com esta invenção tem 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). Da mesma maneira os resíduos de alumínio do polipropileno podem ser diminuídos para um nível de 12,00 ppm. Por outro lado as propriedades desta invenção não são prejudicialmente influenciadas pela presença de resíduos. Portanto em uma realização preferida o filme de acordo com esta invenção compreende um polipropileno que é preferivelmente essencialmente livre de quaisquer resíduos de boro e/ou silício, isto é, seus resíduos não são detectáveis (As análises de teores de resíduos são definidas na seção de exemplo). Em uma outra realização preferida o polipropileno do filme de acordo com esta invenção compreende boro e/ou 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. Ainda em uma outra realização preferida o componente polipropileno do filme de acordo com esta invenção compreende resíduos de Al em uma quantidade de mais que 12,00 ppm.

Ainda em uma outra realização preferida o componente polipropileno do filme de acordo com esta invenção compreende boro e/ou silício em quantidades detectáveis, isto é, em quantidades de mais que 0,20 ppm de resíduos de boro e/ou resíduos de silício, e resíduos de alumínio em quantidades de mais que 12,00 ppm, mais preferivelmente de mais que 25 ppm.

Preferivelmente o filme de acordo com esta invenção tem baixos níveis de impurezas, isto é, baixos níveis de resíduos de alumínio (Al) e/ou baixos níveis de resíduos de silício (Si) e/ou baixos níveis de resíduos de boro (B). Da mesma maneira os resíduos de alumínio do filme podem ser diminuídos para um nível de 12,00 ppm. Por outro lado as propriedades desta invenção não são prejudicialmente influenciadas pela presença de resíduos. Portanto em uma realização preferida o filme de acordo com esta invenção é preferivelmente essencialmente livre de quaisquer resíduos de boro e/ou silício, isto é, seus resíduos não são detectáveis (A análise de teores de resíduos é definida na seção de exemplo). Em uma outra realização preferida o filme de acordo com esta invenção compreende boro e/ou 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. Ainda em uma outra realização preferida, o filme de acordo com esta invenção compreende resíduos de Al em uma quantidade de mais que 12,00 ppm, Ainda em uma outra realização preferida o filme de acordo com esta invenção compreende boro e/ou silício em quantidades detectáveis, isto é, em quantidades de mais que 0,20 ppm de resíduos de boro e/ou resíduos de silício, e resíduos de alumínio em quantidades de mais que 12,00 ppm, preferivelmente de mais que 25 ppm.

Em uma realização preferida o polipropileno como definido acima (e ainda definido abaixo) é preferivelmente unimodal. Em uma outra realização preferida o polipropileno como definido acima (e ainda definido abaixo) é preferivelmente multimodal, mais preferivelmente bimodal.

"Multimodal" ou "distribuição multimodal" descreve uma freqüên-

cia de distribuição que tem várias máximas relativas (contrário a unimodal tendo somente 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, a aparência do gráfico da fração de peso de polímero como uma função de seu peso molecular. Se o polímero é produzido no processo de etapa seqüencial, isto é, através de utilização de reatores acoplados em séries, e usando diferentes condições em cada reator, as diferentes frações de polímero produzidas nos diferentes reatores têm sua própria distribuição de peso molecular que pode diferir consideravelmente uma da outra. A curva de distribuição de peso molecular do resultante polímero final pode ser vista em uma superposição das curvas de distribuição de peso molecular da fração de polímero que mostrará, da mesma maneira, um máximo mais distinto, ou pelo menos será distintamente ampliada comparada com as curvas para frações individuais.

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

No caso o polipropileno do filme orientado biaxialmente não é unimodal e é preferivelmente bimodal.

O polipropileno do filme de acordo com esta invenção pode ser um homopolímero ou um copolímero. No caso de polipropileno ser unimodal o polipropileno é preferivelmente um homopolímero polipropileno. Por sua vez no caso de polipropileno ser multimodal, mais preferivelmente bimodal, o polipropileno pode ser um homopolímero polipropileno assim como um copolímero polipropileno. Além disso, é preferido que pelo menos uma das frações do polipropileno multimodal seja um polipropileno ramificado de cadeia curta, preferivelmente um homopolímero polipropileno ramificado de cadeia curta, como definido acima.

O polipropileno do filme de acordo com esta invenção é mais preferivelmente um homopolímero de polipropileno unimodal.

A expressão homopolímero de polipropileno como usada nesta invenção refere-se a um polipropileno que consiste substancialmente, isto é, pelo menos 97% em peso, preferivelmente pelo menos 99% em peso, e

mais preferivelmente pelo menos 99,8% em peso de unidades propileno. Em uma realização preferida somente unidades propileno no homopolímero polipropileno são detectáveis. O teor de comonômero pode ser medido com espectroscopia infravermelha FT. Ainda detalhes são providos abaixo nos exemplos.

No caso o polipropileno do filme de acordo com a invenção ser um copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal, é preferido que o comonômero seja etileno. Entretanto, também outros comonômeros conhecidos na técnica são apropriados. Preferivelmente, a quantidade total de comonômero, mais preferivelmente etileno, no copolímero de propileno é de até 30% em peso, mais preferivelmente até 25% em peso.

Em uma realização preferida, o copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal é um copolímero de polipropileno compreendendo uma matriz de homopolímero de polipropileno sendo um polipropileno ramificado de cadeia curta como definido acima e uma borracha de etileno – propileno (EPR).

A matriz de homopolímero de polipropileno pode ser unimodal ou multimodal, isto é, bimodal. Entretanto, é preferido que matriz de homopolímero de polipropileno seja unimodal.

Preferivelmente, a borracha etileno – propileno (EPR) no copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal total é até 80% em peso. Mais preferivelmente a quantidade de borracha etileno – propileno (EPR) no copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal total está na faixa de 20 a 80% em peso, ainda mais preferivelmente na faixa de 30 a 60% em peso.

Em adição, é preferido que o copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal compreenda uma matriz de homopolímero de polipropileno sendo um polipropileno ramificado de cadeia curta como definido acima e uma borracha etileno – propileno (EPR) com um teor de etileno de até 50% em peso.

Em adição, é preferido que o polipropileno como definido acima seja produzido na presença do catalisador como definido abaixo. Além disso, para a produção do polipropileno como definido acima, o processo como

estabelecido abaixo é preferivelmente usado.

O polipropileno do filme orientado biaxialmente de acordo com esta invenção foi em particular obtido através de um novo sistema catalisador. Este novo sistema catalisador compreende um catalisador simétrico, pelo que o sistema catalisador tem uma porosidade de menos que 1,40 mL/g, mais preferivelmente menos que 1,30 mL/g e mais preferivelmente menos que 1,00 mL/g. A porosidade foi medida de acordo com DIN 66135 (N_2). Em uma outra realização preferida a porosidade não é detectável quando determinada com o processo aplicado de acordo com DIN 66135 (N_2).

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

O dito catalisador simétrico é preferivelmente um catalisador de sítio simples (SSC).

Devido ao uso do sistema catalisador com uma porosidade muito baixa compreendendo um catalisador simétrico a fabricação do polipropileno ramificado com cadeia curta definido acima é possível.

Além disso é preferido, que o sistema catalisador tenha uma área de superfície menor que 25 m^2/g, ainda mais preferido menor que 20 m^2/g, ainda mais preferido menor que 15 m^2/g, ainda menor que 10 m^2/g e mais preferido menor que 5 m^2/g. A área de superfície de acordo com esta invenção é medida de acordo com ISO 9277 (N_2).

Em particular é preferido que o sistema catalítico de acordo com esta invenção compreenda um catalisador simétrico, isto é, um catalisador como definido acima e ainda em detalhes abaixo, e tem porosidade não detectável quando aplicando o processo de acordo com DIN 66135 (N_2) e tem uma área de superfície medida de acordo com ISSO 9277 (N_2) de menos que 5 m^2/g.

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

$$(Cp)_2R_1MX_2 (I)$$

onde

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

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

R é um grupo de formação de ponte ligando os dois ligantes Cp

Cp é um ligante orgânico selecionado do grupo consistindo em ciclopenta dienila não-substituído, indenila não-substituído, tetraidro indenila não-substituído, fluorenila não-substituído, ciclopenta dienila substituído, indenila substituído, tetraidro indenila substituído, e fluorenila substituído,

com a condição de que ambos ligantes-Cp são selecionados do grupo estabelecido acima e ambos ligantes – Cp são quimicamente os mesmos, isto é, são idênticos.

O termo "ligante-σ" é entendido na inteira descrição em uma maneira conhecida, isto é, um grupo ligado ao metal em um ou mais locais via uma ligação sigma. Um ligante aniônico mono valente preferido é halogênio, em particular (Cl).

Preferivelmente, o catalisador simétrico é de fórmula (I) indicada acima, onde

M é Zr e

cada X é Cl.

Preferivelmente ambos ligantes Cp idênticos são substituídos.

Um ou mais substituintes opcionais ligados a ciclopenta dienila, indenila, tetraidro indenila, ou fluorenila pode ser selecionado do grupo incluindo halogênio, hidrocarbila (por exemplo, C_{1-20} alquila, C_{2-20} alquenila, C_{2-20} alquinila, C_{3-12} ciclo alquila, C_{6-20} arila ou C_{7-20} arilalquila), C_{3-12} ciclo alquila que contém 1, 2, 3 ou 4 heteroátomos na metade anel, C_{6-20} hetero arila, C_{1-20} haloalquila, -SiR"$_3$, -OSiR"$_3$, -SR", -PR"$_2$, e onde cada R" é independentemente um hidrogênio, ou hidrocarbila, por exemplo, C_{1-20} alquila, C_{2-20} alquenila, C_{2-20} alquinila, C_{3-12} ciclo alquila ou C_{6-20} arila.

Mais preferivelmente ambos ligantes Cp idênticos são metades indenila onde cada metade indenila transporta um ou dois substituintes como definidos acima. Mais preferivelmente cada um dos ligantes Cp idênticos é uma metade indenila transportando dois substituintes como definidos acima, com a condição de que os substituintes são escolhidos de modo que ambos ligantes Cp sejam da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes Cp têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma metade indenila.

Ainda mais preferivelmente ambos Cp's idênticos são metades indenila onde as metades indenila compreendem pelo menos o anel de cinco membros da metade indenila, mais preferivelmente em posição-2, um substituinte selecionado do grupo consistindo em alquila, tal como C_{1-6} alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila, e trialquiloxissilóxi, onde cada alquila é selecionado independentemente de C_{1-6} alquila, tal como metila, ou etila, com a condição de que as metades indenila de ambos Cp são da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma metade indenila.

Ainda mais preferido ambos Cp's são metades indenila onde as metades indenila compreendem pelo menos o anel de seis membros da metade indenila, mais preferivelmente na posição-4, um substituinte selecionado do grupo consistindo em uma metade de anel aromático C_{6-20}, tal como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que está opcionalmente substituído com um ou mais substituintes, tal como C_{1-6} alquila, e uma metade de anel heteroaromático, com a condição de que as metades indenila de ambos Cp's são da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes-Cp têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma metade indenila.

Ainda mais preferivelmente ambos Cp's idênticos são metades indenila onde as metades indenila compreendem o anel de cinco membros da metade indenila, mais preferivelmente na posição-2, um substituinte e no anel de seis membros da metade indenila, mais preferivelmente na posição-4, um ainda substituinte, onde o substituinte do anel de cinco membros é selecionado do grupo consistindo em alquila, tal como C_{1-6} alquila, por e-

xemplo, metila, etila, isopropila e trialcóxi silóxi e o ainda substituinte do anel de seis membros é selecionado do grupo consistindo em uma metade anel aromático C_{6-20}, tal como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que está opcionalmente substituído com um ou mais substituintes, tal como C_{1-6} alquila, e uma metade anel hetero aromático, com a condição de que as metades indenila de ambos Cp's são da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes-Cp têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma metade indenila.

Com relação à metade "R" é preferido que "R" tenha a fórmula (II)

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

onde

Y é C, Si ou Ge, e

R' é C_{1-20} alquila, C_{6-12} arila, ou C_{7-12} arilalquila ou trimetilsilila.

No caso de ambos ligantes Cp do catalisador simétrico como definido acima, em particular caso de duas metades indenila, são ligadas com um membro de ponte R, o membro de ponte R é tipicamente colocado na posição-1. O membro de ponte R pode conter um ou mais átomos de ponte a partir de, por exemplo, C, Si e/ou Ge, preferivelmente de C e/ou Si. Uma ponte preferível R é $-Si(R')_2-$, onde R' é selecionado independentemente de um ou mais de, por exemplo, trimetilsilila, C_{1-10} alquila, C_{1-20} alquila, tal como C_{6-12} arila, ou C_{7-40}, tal como C_{7-12} arilalquila, onde alquila como tal ou como parte de arilalquila é preferivelmente C_{1-6} alquila, tal como etila ou metila, preferivelmente metila, e arila é preferivelmente fenila. A ponte $-Si(R')_2-$ é preferivelmente, por exemplo, $-Si(C_{1-6}$ alquila$)_2-$, $-Si($fenila$)_2-$ ou $-Si(C_{1-6}$ alquil) (fenila)-, tal como $-Si(Me)_2-$.

Em uma realização preferida o catalisador simétrico, isto é, o metaloceno simétrico-C_2, é definido pela fórmula (III)

$$(Cp)_2R_1ZrCl_2 \text{ (III)}$$

onde

ambos Cp coordenam para M e são selecionados do grupo consistindo em ciclopentadienila não-substituído, indenila não-substituído, tetraidro indenila não-substituído, fluorenila não-substituído, ciclopenta dienila substituído, indenila substituído, tetraidro indenila substituído, e fluorenila substituído, com a condição de que ambos ligantes-Cp são quimicamente os mesmos, isto é, são idênticos, e

R é um grupo de formação de ponte ligando dois ligantes L,

onde R é definido pela fórmula (II)

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

onde

Y é C, Si ou Ge, e

R' é C_{1-20} alquila, C_{6-12} arila, trimetilsilila ou C_{7-12} arilalquila.

Mais Preferivelmente o catalisador simétrico é definido pela fórmula (III), onde ambos Cp's são selecionados do grupo consistindo em ciclopenta dienila substituído, indenila substituído, tetraidro indenila substituído, e fluorenila substituído.

Em uma realização preferida o catalisador simétrico é dicloreto de dimetilsilil-(2-metil-4-fenil indenil)$_2$ zircônio, dicloreto de dimetil silano diil bis-(2-metil-4-fenil indenil) zircônio. Mais preferido, o dito catalisador simétrico é não-sílica suportada.

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

Em particular é preferido que o catalisador simétrico seja obtenível através da tecnologia de solidificação de emulsão como descrito em WO 03/051934. Este documento é aqui incorporado por referência em sua totalidade. Portanto o catalisador simétrico está preferivelmente na forma de partículas catalisadoras sólidas, obteníveis através de um processo compreendendo as etapas de

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

b) dispersão da dita solução em um solvente imiscível com

a mesma para formar uma emulsão na qual os ditos um ou mais componentes de catalisador estão presentes nas gotículas da fase dispersa,

c) solidificação da dita fase dispersa para converter as ditas gotículas em partículas sólidas e opcionalmente recuperando as ditas partículas para obter o dito catalisador.

Preferivelmente um solvente, mais preferivelmente um solvente orgânico, é usado para formar a dita solução. Ainda mais preferivelmente o solvente orgânico é selecionado do grupo consistindo em um alcano linear, alcano cíclico, alqueno linear, alqueno cíclico, hidrocarboneto aromático, e hidrocarboneto contendo halogênio.

Além disso o solvente imiscível formando a fase contínua é um solvente inerte, mais preferivelmente o solvente imiscível compreende um solvente orgânico fluorado e/ou um seu derivado funcionalizado, ainda mais preferivelmente o solvente imiscível compreende um hidrocarboneto semi-, altamente- ou perfluorado e/ou um seu derivado funcionalizado. Em particular é preferido que o dito solvente imiscível compreenda um perflúor hidrocarboneto ou um seu derivado funcionalizado, preferivelmente C_{3-30} perflúor alcanos, -alquenos ou –cicloalcanos, mais preferidos C_{4-10} perflúor alcanos, -alquenos ou –cicloalcanos, particularmente preferido perflúor hexano, perflúor heptano, perflúor octano ou perflúor (metil ciclohexano) ou uma sua mistura.

Além disso, é preferido que a emulsão compreendendo a dita fase contínua e a dita fase dispersa seja um sistema bi- ou multi-fásico como conhecido na técnica. Um emulsificante pode ser usado para formação de emulsão. Após a formação do sistema de emulsão, o dito catalisador é formado in situ a partir de componentes de catalisador na dita solução.

Em princípio, o agente emulsificante pode ser qualquer agente apropriado 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 emulsificante pode, por exemplo, ser um tensoativo baseado em hidrocarbonetos opcionalmente interrompidos com (a) heteroátomo(s), preferivelmente hidrocarbonetos halogenados opcionalmente tendo

um grupo funcional, preferivelmente hidrocarbonetos semi-, altamente- ou perfluorados como conhecidos na técnica. Alternativamente, o agente emulsificante pode ser preparado durante a preparação de emulsão, por exemplo, através de reação de um precursor de tensoativo com um composto da solução catalisadora. O dito precursor de tensoativo pode ser um hidrocarboneto halogenado com pelo menos um grupo funcional, por exemplo, um álcool C_{1-30} altamente fluorado, que reage, por exemplo, com um componente cocatalisador, tal como aluminoxano.

Em princípio qualquer processo de solidificação pode ser usado para formação de partículas sólidas a partir de gotículas dispersas. De acordo com uma realização preferível a solidificação é efetuada através de um tratamento de mudança de temperatura. Portanto a emulsão submetida a gradual mudança de temperatura de até 10°C/minuto, preferivelmente 0,5 a 6oC/minuto e mais preferivelmente 1 a 5°C/minuto. Mesmo mais preferido a emulsão é submetida a uma mudança de temperatura de mais que 40°C, preferivelmente mais que 50°C dentro de menos que 10 segundos, preferivelmente menos que 6 segundos.

As partículas recuperadas preferivelmente têm uma faixa de tamanho médio de 5 a 200 μm, mais preferivelmente 10 a 100 μm.

Além disso, a forma de partículas solidificadas tem preferivelmente um formato esférico, uma predeterminada distribuição de tamanho de partículas e uma área de superfície como mencionado acima de preferivelmente menos que 25 m^2/g, ainda mais preferivelmente menos que 20 m^2/g, ainda mais preferivelmente menos que 15 m^2/g, ainda mais preferivelmente menos que 10 m^2/g, e mais preferivelmente menos que 5 m^2/g, onde as ditas partículas são obtidas através do processo descrito acima.

Para ainda detalhes, realizações e exemplos do sistema de fase contínua e dispersa, processo de formação de emulsão, agente emulsificante e processos de solidificação é feita referência, por exemplo, ao pedido de patente internacional citado acima WO 03/051934.

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

Como mencionado acima o sistema catalisador ainda pode compreender um ativador como um cocatalisador, como descrito em WO 03/051934, que é aqui incorporado por referência.

Preferidos como cocatalisadores para metalocenos e não-metalocenos, se desejado, são os aluminoxanos, em particular os C_{1-10} alquil aluminoxanos, mais particularmente metil aluminoxanos (MAO). Tais aluminoxanos podem ser usados como o único cocatalisador ou juntos com outro cocatalisador(es). Assim além ou em adição a aluminoxanos, outros ativadores catalisadores formando complexo de cátion podem ser usados. Os ditos ativadores são comercialmente disponíveis ou podem ser preparados de acordo com a literatura da técnica anterior.

Ainda cocatalisadores aluminoxano são descritos i.a. em WO 94/28034 que é aqui incorporado por referência. Estes são oligômeros lineares ou cíclicos tendo até 40, preferivelmente 3 a 20, unidades de repetição –(Al(R"')O)- (onde R"' é hidrogênio, C_{1-10} alquila (preferivelmente metila) ou C_{6-18} arila ou suas misturas).

O uso e quantidades de tais ativadores estão dentro dos conhecimentos daqueles versados na técnica. Como um exemplo, com os ativadores boro, razão 5:1 a 1:5, preferivelmente 2:1 a 1:2, tal como 1:1, do metal de transição para ativador boro pode ser usada. Em caso de aluminoxanos preferidos, tal como metil aluminoxano (MAO), a quantidade de Al, provida por aluminoxano, pode ser escolhida para prover uma razão molar de Al : metal de transição, por exemplo, na faixa de 1 para 10 000, apropriadamente 5 para 8000, preferivelmente 10 para 7000, por exemplo, 100 para 4000, tal como 1000 para 3000. Tipicamente no caso de catalisador sólido (heterogêneo) a razão está preferivelmente abaixo de 500.

A quantidade de cocatalisador a ser empregada no catalisador da invenção é assim variável, e depende das condições e o particular composto de metal de transição escolhido em uma maneira bem conhecida por aqueles versados na técnica.

Quaisquer componentes adicionais a serem contidos na solução compreendendo o composto de transição orgânico podem ser adicionados a

dita solução antes ou, alternativamente, após a etapa de dispersão.

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

Em adição, a presente invenção é relacionada ao processo para produção de polipropileno inventivo, pelo que o sistema catalisador como definido acima é empregado. Além disso, é preferido que a temperatura de processo seja maior que 60°C. Preferivelmente, o processo é um processo multiestágios para obter polipropileno multimodal como definido acima.

Processos multiestágios também incluem reatores de fase gás/volume conhecidos como reatores de fase gasosa multizonas para produção de polímero propileno multimodal.

Um processo multiestágios preferido é um processo de "fase gasosa – circuito", tal como desenvolvido por Borealis A/S, Denmark (conhecido como tecnologia BORSTAR) descrito, por exemplo, em literatura de patente, tal como em EP 0 887 379 ou em WO 92/12182.

Polímeros multimodais podem ser produzidos de acordo com vários processos que são 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 multiestágio em uma seqüência de reação multiestágio como descrito em WO 92/12182. O conteúdo deste documento é aqui incluído por referência.

É previamente conhecida a produção de polipropileno multimodal, em particular bimodal, em dois ou mais reatores conectados 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 uma polimerização de volume/polimerização de fase gasosa.

As polimerizações de volume são preferivelmente realizadas em um assim chamado reator de circuito.

De modo a produzir o polipropileno multimodal de acordo com

esta invenção, um modo flexível é preferido. Por esta razão, é preferido que a composição seja produzida em dois estágios de polimerização principais em combinação de reator de circuito/reator de fase gasosa.

Opcionalmente, e preferivelmente, o processo também pode compreender uma etapa de pré-polimerização em uma maneira conhecida na técnica e que pode preceder a etapa de polimerização (a).

Se desejado, ainda um componente comonômero elastomérico, assim chamado componente borracha etileno – propileno (EPR) como nesta invenção, pode ser incorporado na matriz de homopolímero de polipropileno obtida para formar um copolímero de propileno como definido acima. O componente borracha etileno – propileno (EPR) preferivelmente pode ser produzido após a etapa de polimerização de fase gasosa (b) em uma segunda subseqüente ou ainda polimerizações de fase gasosa usando um ou mais reatores de fase gasosa.

O processo é preferivelmente um processo contínuo.

Preferivelmente, no processo para produção de polímero propileno como definido acima as condições para o reator de volume de etapa (a) podem ser como se segue:

- a temperatura está dentro da faixa de 40°C a 110°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C, 70 a 90°C,
- a pressão está dentro da faixa de 2×10^6 Pa a 8×10^6 Pa (20 bar a 80 bar), preferivelmente entre 3×10^6 Pa a 6×10^6 Pa (30 bar a 60 bar),
- hidrogênio pode ser adicionado para controlar a massa molar em uma maneira conhecida per se.

Subseqüentemente, a mistura de reação do reator de volume (volume) (etapa a) é transferida para o reator de fase gasosa, isto é, para etapa (b), pelo que as condições na etapa (b) são preferivelmente como se segue:

- a temperatura está dentro da faixa de 50°C a 130°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C,
- a pressão está dentro da faixa de 5×10^5 Pa a 5×10^6 Pa

(5 bar a 50 bar), preferivelmente entre 15 x 10^5 Pa a 35 x 10^5 Pa (15 bar a 35 bar),

- hidrogênio pode ser adicionado para controle de massa molar em uma maneira conhecida per se.

O tempo de residência pode variar em ambas zonas de reator. Em uma realização do processo para produção de polímero propileno o tempo de residência em reator de volume, por exemplo, circuito está na faixa de 0,5 a 5 horas, por exemplo, 0,5 a 2 horas e o tempo de residência em reator de fase gasosa será genericamente 1 a 8 horas.

Se desejado, a polimerização pode ser efetuada em uma maneira conhecida sob condições supercríticas no reator de volume, preferivelmente reator de circuito, e/ou como um modo condensado no reator de fase gasosa.

O processo da invenção ou qualquer uma de suas realizações acima permite meios altamente exeqüíveis para produção e ainda talhando a composição de polímero propileno dentro da invenção, por exemplo, as propriedades de composição de polímero podem ser ajustadas ou controladas em uma 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, o tipo e quantidade de um doador externo (se usado), separação entre componentes.

O processo acima permite meios muito exeqüíveis para obtenção de polipropileno fabricado em reator como definido acima.

De acordo com uma segunda realização da presente invenção, o objeto esboçado acima é resolvido através de provimento de um filme de polipropileno orientado biaxialmente onde o filme tem

a) solúveis em xileno de menos que 1,35% em peso, e

b) um módulo de tração de pelo menos 1800 MPa em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa, onde o módulo de tração é medido de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto.

A específica quantidade de solúveis em xileno em combinação com o módulo de tração como especificado acima permite aperfeiçoar o balanço de propriedades de processamento e rigidez do filme final.

Em uma realização preferida, o filme tem solúveis em xileno na faixa de 0,5% em peso a menos que 1,35% em peso, mais preferivelmente 0,60% em peso a menos que 1,35% em peso, e mais preferivelmente 0,60% em peso a 1,00% em peso.

Preferivelmente, o filme de polipropileno orientado biaxialmente da presente invenção tem um módulo de tração de pelo menos 2000 MPa em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa. Mais preferivelmente, o filme de polipropileno tem um módulo de tração de pelo menos 2300 MPa, mesmo mais preferivelmente 2500 MPa em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa.

Em uma realização preferida, o filme da presente invenção tem uma tensão de estiramento de pelo menos 2,5 MPa em direção da máquina e pelo menos 2,5 MPa na direção transversa em uma temperatura de estiramento de 152°C ou menos e uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e na direção transversa. Preferivelmente, a temperatura de estiramento mencionada acima é pelo menos 2°C, mais preferivelmente pelo menos 3°C abaixo de temperatura de fusão do filme.

Com relação às propriedades do componente polipropileno da segunda realização, é feita referência às exposições providas acima quando discutindo a primeira realização da presente invenção.

O filme de polipropileno orientado biaxialmente pode ser preparado através de convencionais processos de estiramento conhecidos na técnica. Tipicamente, um filme fundido é preparado primeiro por extrusão de pelotas de polipropileno. Filmes fundidos preparados tipicamente podem ter uma espessura de 50-100 μm como usados para ainda estiramento de filme. Subseqüentemente, um comprimento médio de filmes fundidos pode ser preparado a partir de um número de folhas de filmes fundidos para obter uma específica espessura de comprimento médio, por exemplo, 700-1000

μm. A temperatura de estiramento é tipicamente fixada para uma temperatura levemente abaixo de ponto de fusão, por exemplo, 2-4°C abaixo de ponto de fusão, e o filme é estirado em uma específica razão de estiramento na direção da máquina e direção transversa.

A presente invenção será agora descrita ainda em detalhes pelos exemplos que se seguem.

Exemplos

1. Definições/Processos de Medição

As seguintes definições de termos e processos de determinação aplicam-se para a descrição genérica acima da invenção assim como para os exemplos abaixo a menos que de outro modo definido.

A. Pentaconcentração

Para a análise de concentração meso pentad, também aqui referida como análise de pentaconcentração, a tarefa de análise é empreendida 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 de dados experimentais

Polímero é fundido em T=180°C e estirado com a SER 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 subseqüentes. O processo para aquisição de 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.

Montagem Experimental

Um Paar Physica MCR300, equipado com uma unidade de controle de temperatura TC30 e um forno CTT600 (aquecimento de convecção e radiação) e um dispositivo extensional SERVP01-025 com sensor de temperatura e um software RHEOPLUS/32 v2.66 é usado.

Preparação de Amostra

Pelotas estabilizadas são moldadas por compressão a 220°C (tempo de gel de 3 minutos, tempo de pressão de 3 minutos, tempo de mol-

dagem total 3+3 = 6 minutos) em um molde em uma pressão suficiente para evitar bolhas no espécime, resfriado para temperatura ambiente. A partir de tal placa preparada de 0,7 mm de espessura, tiras de uma largura de 10 mm e um comprimento de 18 mm são cortadas.

Verificação do Dispositivo SER

Devido às baixas forças atuando sobre amostras estiradas para espessuras finas, qualquer fricção essencial do dispositivo pode deteriorar a precisão dos resultados e tem de ser evitada.

De modo a assegurar que a fricção do dispositivo seja menos que um limite de $5x10^{-3}$ mNm (mili – Newton metro) que é requerida para medições precisas e corretas, o seguinte procedimento de verificação é realizado antes de cada medição.

. o dispositivo é fixado na temperatura de teste (180°C) por um mínimo de 20 minutos sem amostra na presença dos prendedores

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

. o torque (medido em mNm) é anotado e plotado contra tempo

. o torque não deve exceder um valor de $5x10^{-3}$ mNm para assegurar a fricção do dispositivo está em uma faixa aceitavelmente baixa.

Condução de experimento

O dispositivo é aquecido por 20 minutos para a temperatura de teste (180°C medida com o termopar ligado ao dispositivo SER) com prendedores mas sem amostra. Subseqüentemente, a amostra (0,7 x 10 x 18 mm), preparada como descrito acima, é presa no dispositivo quente. A amostra é deixada fundir por 2 minutos +/- 20 segundos antes de experimento ser iniciado.

Durante o experimento de estiramento sob atmosfera inerte (nitrogênio) em taxa de deformação Hencky constante, o torque é anotado como função de tempo em condições isotérmicas (medidas e controladas com o termopar ligado ao dispositivo SER).

Após estiramento, o dispositivo é aberto e o filme estirado (que é enrolado sobre os tambores) é inspecionado. Extensão homogênea é reque-

rida. Pode ser julgado visualmente a partir da forma do filme estirado sobre os tambores se o estiramento de amostra foi homogêneo ou não. A fita tem de ser enrolada simetricamente sobre ambos tambores, mas também simetricamente na metade superior e inferior do espécime.

Se estiramento simétrico é pelo que confirmado, a viscosidade elongacional transiente é calculada a partir de torque anotado como esboçado abaixo.

Avaliação

Para cada uma das diferentes taxas de deformação $d\varepsilon/dt$ aplicadas, a resultante função de crescimento de tensão de tração η_E^+ ($d\varepsilon/dt$, t) é plotada contra a deformação Hencky total ε para determinar o comportamento de endurecimento de deformação da fusão, ver Figura 1.

Na faixa de deformações de Hencky entre 1,0 e 3,0, a função de crescimento de tensão de tração η_E^+ pode ser bem adaptada com uma função

$$\eta_E^+(\dot{\varepsilon}, \varepsilon) = c_1 \cdot \varepsilon^{c_2}$$

onde c_1 e c_2 são variáveis de adaptação. Tal derivada c_2 é uma medida para o comportamento de endurecimento de deformação da fusão e o chamado índice de endurecimento de deformação SHI. Dependendo da arquitetura de polímero, SHI pode

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

Isto é ilustrado na Figura 2.

Para polietileno, estruturas lineares (HDPE), ramificadas de cadeia curta (LLDPE) e hiper – ramificadas (LDPE) são bem conhecidas e portanto elas são usadas para ilustrarem as analíticas estruturais baseadas nos resultados de viscosidade de extensão. Elas são comparadas com um polipropileno com estruturas Y e H com relação a sua mudança do comportamento de endurecimento de deformação como função de taxa de deforma-

ção, ver Figura 2 e Tabela 1.

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

O primeiro polímero é um homopolímero polipropileno de forma H e Y fabricado de acordo com EP 879 830 ("A"). Ele tem uma MFR230/2,16 de 2,0 g/10 minutos, 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", fabricado em um processo de alta pressão conhecido na técnica. Ele tem umaMFR190/2,16 de 4,5 e uma densidade de 923 kg/m^3.

O terceiro polímero é um LLDPE ramificado de cadeia curta, Borealis "C", fabricado em um processo de baixa pressão conhecido na técnica. Ele tem uma MFR190/2,16 de 1,2 e uma densidade de 919 kg/m^3.

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

Os quatro materiais de conhecida arquitetura de cadeia 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 Hencky) são adaptados com uma função

$$\eta_E^+ = c_1 * \varepsilon^{c_2}$$

para cada uma das taxas de deformação mencionadas. Os parâmetros c1 e c2 são encontrados através de representação gráfica de logaritmo da viscosidade elongacional transiente contra o logaritmo da deformação Hencky e realizando uma adaptação linear destes dados aplicando o processo de quadrados mínimos. O parâmetro c1 calcula-se a partir da intercessão da adaptação linear dos dados $lg(\eta_E^+)$ versus $lg(\varepsilon)$ de

$c_1 = 10^{\text{intercessão}}$

e c_2 é o índice de endurecimento de deformação (SHI) na particular taxa de deformação.

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

Tabela 1: valores-SHI

Dε/dt	Lg(dε/dt)	Propriedade	Ramificado Y e H	Multir-ramifi-cado	Ramificado de cadeia curta	Li-near
			A	B	C	D
0,1	-1,0	SHI@0,1s^{-1}	2,05	-	0,03	0,03
0,3	-0,5	SHI@0,3s^{-1}	-	1,36	0,08	0,03
1	0,0	SHI@1,0s^{-1}	2,19	1,65	0,12	0,11
3	0,5	SHI@3,0s^{-1}	-	1,82	0,18	0,01
10	1,0	SHI@10s^{-1}	2,14	2,06	-	-

A partir do comportamento de endurecimento de deformação medido pelos valores do SHI@1s^{-1} pode-se claramente distinguir entre dois grupos de polímeros: linear e ramificado de cadeia curta tem um SHI@1s^{-1} significantemente menor que 0,30. Em contraste, o ramificado Y e H assim como materiais hiper – ramificados têm um SHI@1s^{-1} significantemente maior que 0,30.

Na comparação de índice de endurecimento de deformação naquelas cinco taxas de deformação ε_H de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10s^{-1}, a inclinação de SHI como função do logaritmo de ε_H, $lg(\varepsilon_H)$ é uma medida característica para multirramificação. Por isso, um índice de multirramificação (MBI) é calculado a partir da inclinação de uma curva de adaptação linear de SHI versus $lg(\varepsilon_H)$:

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

Os parâmetros c3 e MBI são encontrados através de representação gráfica de SHI contra o logaritmo da taxa de deformação Hencky $lg(\varepsilon_H)$ e realizando uma adaptação linear destes dados através de aplicação do processo de quadrados mínimos. Favor conferir Figura 2.

Tabela 2: valores-MBI

Propriedade	Ramificado Y e H	Multirramificado	Ramificado 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 ramificados Y ou H que mostram um MBI menor que 0,05 e polímeros hiper – ramificados que mostram um MBI maior que 0,15. Ainda, permite distinguir entre polímeros ramificados com cadeia curta com MBI maior que 0,10 e materiais lineares que têm um MBI menor que 0,10.

Resultados similares podem ser observados quando comparando diferentes polipropilenos, isto é, polipropilenos com antes estruturas altamente ramificadas têm maiores valores de SHI e MBI, respectivamente, comparados a suas contrapartes lineares e cadeia curta. Similares aos polietilenos de baixa densidade linear os novos polipropilenos desenvolvidos mostram um certo grau de ramificação de cadeia curta. Entretanto, os polipropilenos de acordo com a presente invenção são claramente distinguidos nos valores de SHI e MBI quando comparados a polietilenos de baixa densidade linear conhecidos. Ser estar preso por esta teoria, é acreditado que os diferentes valores de SHI e MBI são o resultado de uma diferente arquitetura de ramificação. Por esta razão os novos polipropilenos ramificados verificados de acordo com esta invenção são designados como ramificados com cadeia curta.

Combinando ambos, índice de endurecimento de deformação e índice de multirramificação, a arquitetura de cadeia pode ser avaliada como indicado na Tabela 3:

Tabela 3: Índice de endurecimento de deformação (SHI) e Índice de multirramificação (MBI) para várias arquiteturas de cadeia

Propriedade	Ramificada Y e H	Multirramificada	Ramificada com cadeia curta	Linear
SHI@1,0s^{-1}	>0,30	>0,30	≤0,30	≤0,30
MBI	≤0,10	>0,10	>0,10	≤0,10

C. Análise Elementar

A análise elementar descrita abaixo é usada para determinação de teor de resíduos elementares que estão principalmente originando-se do catalisador, especialmente os resíduos de Al, B, e Si no polímero. Os ditos resíduos de Al, B e Si podem estar em qualquer forma, por exemplo, em forma elementar ou iônica, que possa ser recuperada e detectada a partir do polipropileno usando o processo ICP descrito abaixo. O processo também pode ser usado para determinação de teor de Ti do polímero. É entendido que também outros processos podem ser usados que podem resultar em resultados similares.

Espectrometria-ICP (Emissão de Plasma Acoplada Indutivamente)

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

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

A amostra de polímero foi primeiro feito cinzas em uma maneira conhecida, então dissolvida em um apropriado solvente ácido. As diluições dos padrões para a curva de calibração são dissolvidas no mesmo solvente como a amostra e as concentrações escolhidas de modo que a contração da amostra possa cair dentro de curva de calibração padrão.

ppm: significa partes por milhão em peso

teor de cinzas: o teor de cinzas é medido de acordo com o padrão ISO 3451-1 (1997).

Cinzas calculadas, teor de Al, Si e B:

As cinzas e os elementos listados acima, Al e/ou Si e/ou B também podem ser calculados de um polipropileno baseado na atividade de polimerização do catalisador como exemplificado nos exemplos. Estes valores podem render o limite superior da presença dos ditos resíduos originando-se do catalisador.

Assim, o resíduo de catalisador estimado é baseado na composição de catalisador e produtividade de polimerização, resíduos de catalisa-

dor no polímero podem ser estimados de acordo com:

Resíduos totais de catalisador [ppm] = 1/produtividade [$kg_{pp}/g_{catalisador}$] x 100

Resíduos de Al [ppm] = $w_{A1,\ catalisador}$ [%] x resíduos totais de catalisador [ppm]/100

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

(cálculos similares também são aplicados a resíduos de B, Cl e Si)

Teor de resíduos de cloro: O teor de resíduos de Cl é medido de amostras na maneira conhecida usando espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). O instrumento foi X-ray fluorescention Philips PW2400, PSN 620487, (fornecedor: Philips, Belgium) software X47. Limite de detecção para Cl é de 1 ppm.

D. Ainda Processos de Medição

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

RMN

Medições de espectroscopia de RMN:

Os espectros de ^{13}C-RMN de polipropilenos foram anotados sobre um espectrômetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de amostras dissolvidas em 1,2,4-tricloro benzeno/benzeno-d6 (90/10 peso/peso). Para a análise pentad a transmissão é feita de acordo com os processos descritos na literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chüjö, e T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994). A medição – RMN foi usada para determinação de pentaconcentração mmmm em uma maneira conhecida na técnica.

Peso molecular numérico médio (M_n), peso molecular ponderal médio (M_w) e distribuição de peso molecular (MWD) são determinados por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) usando o instrumento Waters Alliance GPCV 2000 com viscosímetro em-linha. A temperatura de forno é de 140°C. Tricloro benzeno é usado como um solvente (ISO 16014).

Os solúveis em xileno (XS, % em peso): Análises de acordo

com o processo 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 resfriar por 15 minutos em temperatura ambiente e então deixada depositar por 30 minutos a 25 +/- 0,5°C. A solução é filtrada e evaporada em fluxo de nitrogênio e o resíduo é secado sob vácuo a 90°C até peso constante ser atingido.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0)/(m_0 \times v_1), \text{ onde}$$

m_0 = quantidade inicial de polímero (g)

m_1 = peso de resíduo (g)

v_0 = volume inicial (mL)

V_1 = volume de amostra analisada (mL)

Temperatura de fusão Tm, temperatura de cristalização Tc, e o grau de cristalinidade: medidos com calorimetria de exploração diferencial Mettler TA820 sobre amostras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalização e fusão foram obtidas durante explorações de resfriamento de aquecimento de 10°C/minuto entre 30 e 225°C. Temperaturas de fusão e cristalização foram tomadas como os picos de endotermas e exotermas.

Também a entalpia de fusão e cristalização (Hm e Hc) foram medidas através do processo DSC de acordo com ISO 11357-3.

Técnica de Segregação Isotérmica Em Etapas (SIST): a cristalização isotérmica para análise SIST foi realizada em um Mettler TA820 DSC sobre 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 minutos.

(ii) então resfriadas com 80°C/minuto para 145°C

(iii) mantidas por duas horas a 145°C,

(iv) então resfriadas com 80°C/minuto para 135°C

(v) mantidas por duas horas a 135°C,

(vi) então resfriadas com 80°C/minuto para 125°C

(vii) mantida por duas horas a 125°C,

(viii) então resfriadas com 80°C/minuto para 115°C

(ix) mantidas por duas horas a 115°C,

(x) então resfriadas com 80°C/minuto para 105°C

(xi) mantidas por duas horas a 105°C.

Após a última etapa a amostra foi resfriada para temperatura ambiente, e a curva de fusão foi obtida através de aquecimento de amostra resfriada em uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto até 200°C. Todas as medições foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio. A entalpia de fusão é anotada como função de temperatura e avaliada através de medição de entalpia de fusão de frações fundindo dentro de intervalos de temperatura como indicado na tabela 7.

A curva de fusão do material cristalizado desta maneira pode ser usada para cálculo de 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 = 457 K, ΔH_0 = 184x10^6 J/m^3, σ = 0,0496 J/m^2 e L é a espessura de 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 de transformação de Fourier (FTIR) calibrada com ^{13}C-RMN. Quando medindo o teor de etileno em polipropileno, um filme fino da amostra (espessura de cerca de 250 mm) foi preparado através de prensagem quente. A área de pico de absorção de -CH_2- (800-650 cm^{-1}) foi medida com espectrômetro Perkin Elmer FTIR 1600. O processo foi calibrado através de dados de teor de etileno medidos por ^{13}C-RMN.

Rigidez de filme TD (direção transversa), rigidez de filme MD (direção da máquina), elongação na ruptura TD e elongação na ruptura MD: estas são determinadas de acordo com ISO 527-3 (velocidade de cruzeta: 1 mm/minuto).

Turvação e transparência: são determinados de acordo com ASTM D1003-92 (turvação).

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

Porosidade: é medida de acordo com DIN 66135.

Área de superfície: é medida de acordo com ISO 9277.

3. Exemplos

Exemplo Inventivo 1 (I1)

Preparação de Catalisador

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

Características de Catalisador:

Teor de Al e Zr foram analisados através do processo mencionado acima para 36,27% em peso de Al, e 0,42% em peso de Zr. O diâmetro de partícula médio (analisado via contador Coulter) é de 20 µm e distribuição de tamanho de partícula é mostrada na Figura 3.

Polimerização

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado para polimerizações de propileno. 1100 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados para o reator. 0,2 mL de trietil alumínio (100%, adquirido de Crompton) foi alimentado como um eliminador e 15 mmols de hidrogênio (qualidade 6,0, suprido por Aga) como agente de transferência de cadeia. A temperatura de reator foi fixada para 30°C. 29,1 mg de catalisador foram descarregados no reator com super-pressão de nitrogênio. O reator foi aquecido para 70°C em um período de cerca 14 minutos. Polimerização foi continuada por 50 minutos a 70°C, então propileno foi jorrado, 5 mmols de hidrogênio foram alimentados e a pressão de reator foi aumentada para 2 x 10^6 Pa (20 bars) através de alimentação de propileno (gasoso). Polimerização continuou em fase gasosa por 144 minutos, então o reator foi chamejado, o polímero foi secado e pesado.

O rendimento de polímero pesou 901 g, que iguala uma produtividade de 31 $kg_{pp}/g_{catalisador}$. 1000 ppm deum estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pulverizado. O pulverizado foi composto por fusão com um amassador de laboratório Prism TSE16 em 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo Inventivo 2 (I2)

Um catalisador como usado em I1 foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 5 litros para polimerizações de propileno. 1100 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram limentados para o reator. 0,5 mL de alumínio trietila (100%, adquirido de Crompton) foi alimentado como um eliminador e 50 mmols de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido por Aga) como agente de transferência de cadeia. A temperatura de reator foi fixada em 30°C. 19,9 mg de catalisador foram carregados no reator com super-pressão de nitrogênio. O reator foi aquecido para 70°C em um período de 14 minutos. Polimerização foi continuada por 40 minutos a 70°C, então propileno foi purgado, a pressão de reator foi aumentada para 2 x 10^6 Pa (20 bars) através de alimentação de propileno (gasoso). Polimerização continuou em fase gasosa por 273 minutos, então o reator foi chamejado, o polímero foi secado e pesado.

O rendimento de polímero foi de 871 g, que iguala uma produtividade de 44 $kg_{pp}/g_{catalisador}$. 1000 ppm de um estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionadas ao pulverizado. O pulverizado foi composto por fusão com um amassador de laboratório Prism TSE16 em 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo Inventivo 3 (I 3)

50% em peso de I3a foi misturado com 50% em peso I3b antes de composição e pelotização para obter um polipropileno bimodal a partir de combinação de fusão com um amassador de laboratório Prism TSE16 em 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Procedimento de Polimerização I 3a:

O mesmo catalisador como no exemplo I1 foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 20 litros foi usado para polimerização de propileno. 1000 g de propileno líquido (Borealis grau polimerização) foram alimentados para o reator. 0,4 mL de alumínio trietila (100% (adquirido de Crompton), é adicionado como solução 1 molar em hexano)) foi alimentado como um eliminador e 60 mmoles de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido por Aga) como agente de transferência de cadeia usando propile-

no como agente de derramamento (250 resp. 500g). A temperatura de reator foi fixada em 13°C. 73,4 mg de catalisador foram carregados no reator com 250 g de propileno líquido. O catalisador foi pré-polimerizado por 10 minutos. Então o reator foi aquecido para 70°C em um período de cerca de 15 minutos adicionando 2470g adicionais de propileno. Polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C. Após isto propileno foi chamejado e o polímero secado e pesado.

Rendimento de polímero foi de 1185 g, igualando uma produtividade de 16,14 kg PP/catalisador. 1000 ppm de estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pulverizado.

Procedimento de Polimerização I 3b:

O mesmo catalisador como no exemplo I1 foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 20 litros foi usado para polimerização de propileno. 1000 g de propileno líquido (Borealis grau polimerização) foram alimentados para o reator. 0,4 mL de alumínio trietila (100% (adquirido de Crompton), é adicionado como solução 1 molar em hexano)) foi alimentado como um eliminador e 60 mmols de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido por Aga) como agente de transferência de cadeia usando propileno como agente de derramamento (250 resp. 500g). A temperatura de reator foi fixada em 14°C. 70,9 mg de catalisador, contatado com 1,8 mL de óleo mineral branco (PRIMOL 352 D/Esso) por 15 minutos, foram carregados no reator com 250 g de propileno líquido. O catalisador foi pré-polimerizado por 10 minutos. Então o reator foi aquecido para 70°C em um período de cerca de 17 minutos adicionando 2470g adicionais de propileno e 413 mmols de H_2. Polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C. Após isto propileno foi chamejado e o polímero secado e pesado.

Rendimento de polímero foi de 1334 g, igualando uma produtividade de 18,82 kg PP/catalisador. 1000 ppm de estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pulverizado.

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 dicloreto de metaloceno dimetilsilil[(2-metil-(4'-t-butil)-4-fenil indenil)(2-isopropil-(4'-t-butil)-4-fenil indenil)] zircônio assimétrico foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 20 litros foi usado para polimerização de propileno. 4470 g de propileno líquido (Borealis grau polimerização) foram alimentados para o reator. 0,4 mL de alumínio trietila (100% (adquirido de Crompton), é adicionado como solução 1 molar em hexano) foi alimentado como um eliminador e 4 mmols de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido por Aga) como agente de transferência de cadeia usando propileno como agente de derramamento (250 g). A temperatura de reator foi fixada em 30°C e o reator pressurizado com N2 para 25 x 10^5 Pa (25 bar). 214 mg de catalisador foram carregados no reator via N2 (aumentando pressão cerca de 9 x 10^4 Pa (0,9 bar) no reator). Após isto o controle de temperatura de reator foi fixado em 70°C. Então monômeros foram chamejados e o polímero foi secado e pesado.

Rendimento de polímero foi de 656 g, igualando uma produtividade de 3 kg PP/catalisador. 1000 ppm de estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pulverizado. O pulverizado foi composto com fusão com um amassador de laboratório Prism TSE16 em 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo Comparativo 2 (C 2)

Um homopolímero de polipropileno comercial de Borealis foi usado.

Exemplo Comparativo 3 (C 3)

Um homopolímero de polipropileno comercial de Borealis foi usado.

Nas Tabelas 4, 5 e 6, as propriedades de amostras C1-C3 são resumidas. Além disso, a Tabela 4 provê uma avaliação de 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 simples sobre suporte de sílica	n/a	X	-	n/a	+
C2	Homo-PP, preparado com catalisador Ziegler-Natta	0	3,26	~	+	+
C3	Homo-PP, preparado com catalisador Ziegler-Natta	n/a	1,39	~	+	+
I1	Homo-PP, preparado com catalisador de sítio simples sobre suporte não-sílica com baixa porosidade	0,15	0,85	+	+	+
I2	Homo-PP, preparado com catalisador de sítio simples sobre suporte não-sílica com baixa porosidade	n/a	0,66	+	n/a	+
I3	Homo-PP, preparado com catalisador de sítio simples sobre suporte não-sílica com baixa porosidade	0,27	0,61	+	+	+

Tabela 5: Propriedades de polipropileno de acordo com a invenção e 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 de Materiais

	Tm[1]	Tc[2]	Hm[3]	Hc[4]	XS	Mw	Mn	MWD	IV
Unit	°C	°C	J/g	J/g	wt%	kg/mol	kg/mol	-	ml/g
C 1	156,1	107,2	95,7	90,7	X	443	163	2,7	265
C 2	162,6	110,7	103,6	97,6	3,26	506	110	4,6	306
C 3	163,2	112,6	107,1	104	1,39	628	73	8,6	366
I 1	150,6	111,9	99,5	74,6	0,85	453	162	2,8	246
I 2	150,8	111,2	100,1	92,8	0,66	405	76	5,3	207
I 3	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 de amostras C3, I1 e I2 é determinado via técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST).

Tabela 7: Resultados de técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST)

		I 1	I 2	C 3
ID pico	Faixa [°C]	H_m [J/g]	H_m [J/g]	H_m [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

H_m = entalpia de fusão

Um filme orientado biaxialmente é preparado como se segue:

No dispositivo Bruckner Karo IV de estiramento biaxial, amostras de filme são grampeadas e estendidas em ambas direções, longitudinal e transversa, em velocidade de estiramento constante. O comprimento da amostra aumenta durante estiramento em direção longitudinal e a razão de estiramento em direção longitudinal é calculada a partir de razão de comprimento atual sobre comprimento de amostra original. Subseqüentemente, a amostra é estirada em direção transversa onde a largura da amostra está crescendo. Portanto, a razão de estiramento é calculada a partir da largura atual da amostra sobre a largura original da amostra.

Na Tabela 8, as propriedades de estiramento de amostras I1-I3 e C1-C3 são resumidas.

Tabela 8: Propriedades de Estiramento

	Estiramento T	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 transversa em uma razão de estiramento de 4

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

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

Na Tabela 9, as propriedades dos filmes de polipropileno orientados biaxialmente preparados de amostras I1-I3 e C1-C3 são resumidas.

Tabela 9: Propriedades de filme de PP orientado biaxialmente

	Módulo de tração	Resistência de tração	Tensão de tração em resistência	Trabalho em resistência	Resistência à tração na ruptura	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. Filme de polipropileno orientado biaxialmente que compreende um polipropileno tendo

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

b) um índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação de dε/dt de 1,00 s^{-1} em uma temperatura de 180°C, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de resistência de tensão ($lg(\eta_E^+)$) como uma função do logaritmo para a base 10 da deformação Hencky ($lg(\varepsilon)$) na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.

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

3. Filme de acordo com a reivindicação 1 ou 2, o polipropileno tendo um módulo de tração de pelo menos 1800 MPa, medido de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto.

4. Filme de polipropileno orientado biaxialmente, onde o filme tem

a) solúveis em xileno de pelo menos 1,35% em peso, e

b) um módulo de tração de pelo menos 1800 MPa em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa,

onde o módulo de tração é medido de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto.

5. Filme de acordo com a reivindicação 4 tendo solúveis em xileno (XS) na faixa de 0,5 a 1,35% em peso.

6. Filme de acordo com a reivindicação 4 ou 5 tendo um índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação dε/dt de 1,00 s^{-1} em uma temperatura de 180°C, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de resistência de tensão ($lg(\eta_E^+)$) como uma função do logaritmo para a base 10

da deformação Hencky (lg(ε)) na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.

7. Filme de acordo com uma das reivindicações precedentes, o filme e/ou o polipropleno tendo um índice de endurecimento de deformação (SHI@$1s^{-1}$) na faixa de 0,15 a 0,30.

8. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, o filme e/ou o polipropileno tendo um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,10, onde o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação de índice de endurecimento de deformação (SHI) como função do logaritmo de base 10 da taxa de deformação Hencky (lg(dε/dt)), onde

a) dε/dt é a taxa de deformação,

b) ε é a deformação Hencky, e

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

9. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, o filme e/ou o polipropileno tendo um índice de ramificação g' de menos que 1,00.

10. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polipropileno é multimodal.

11. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polipropileno é unimodal.

12. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polipropileno tem distribuição de peso molecular (MWD) medida de acordo com ISO 16014 de não mais que 8,00.

13. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, onde o polipropileno tem uma taxa de escoamento de fusão MFR_2 medida de acordo com ISO 1133 de até 10 g/10 minutos.

14. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações pre-

cedentes, onde o polipropileno tem uma pentaconcentração mmmm maior que 94% determinada por espectroscopia RMN.

15. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polipropileno foi produzido na presença de um sistema catalítico compreendendo complexo metaloceno, onde o sistema catalítico tem uma porosidade medida de acordo com DIN 66135 de menos que 1,40 mL/g.

16. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polipropileno foi produzido na presença de um complexo metaloceno simétrico.

17. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, o filme tendo um módulo de tração em uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e uma razão de estiramento de 4 na direção transversa de pelo menos 2000 MPa onde o módulo de tração é medido de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto.

18. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, o filme e/ou o polipropileno tendo um ponto de fusão Tm de pelo menos 148°C.

19. Filme de acordo com a reivindicação 18, o filme e/ou o polipropileno tendo um ponto de fusão Tm na faixa de 148 a 158°C.

20. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, o filme tendo uma tensão de estiramento de pelo menos 2,5 MPa na direção da máquina e pelo menos 2,5 MPa na direção transversa em uma temperatura de estiramento de 152°C ou menos e uma razão de estiramento de 4 na direção da máquina e na direção transversa.

21. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, onde o polipropileno é um homopolímero de propileno.

22. Processo para a preparação do filme de polipropileno orientado biaxialmente como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, onde

a) um polipropileno como definido em uma das reivindicações 1 a 3, 7 a 16, 18, 19 e 21 é provido,

b) o polipropileno é estirado na direção da máquina e direção transversa.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, onde o polipropileno é preparado usando um sistema catalisador de baixa porosidade, o sistema catalisador compreendendo um catalisador simétrico, onde o sistema catalisador tem uma porosidade medida de acordo com DIN 66135 de menos que 1,40 mL/g.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, o sistema catalisador sendo um sistema suportado não-sílica.

25. Processo de acordo com a reivindicação 23 ou 24, onde o sistema catalisador tem uma porosidade abaixo de limite de deteção de DIN 66135.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes 23 a 25, onde o sistema catalisador tem uma área de superfície de menos que 25 m^2/g, medida de acordo com ISO 9277.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes 23 a 26, onde o catalisador simétrico é um composto metal de transição de fórmula (I)

$$(Cp)_2R_1MX_2 \qquad (I)$$

onde

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

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

R é um grupo de formação de ponte ligando os dois ligantes Cp

Cp é um ligante orgânico selecionado do grupo consistindo em ciclopenta dienila não-substituído, indenila não-substituído, tetraidro indenila não-substituído, fluorenila não-substituído, ciclopenta dienila substituído, indenila substituído, tetraidro indenila substituído, e fluorenila substituído,

com a condição de que ambos ligantes-Cp são selecionados do grupo estabelecido acima e ambos ligantes – Cp são quimicamente os mesmos, isto é, são idênticos.

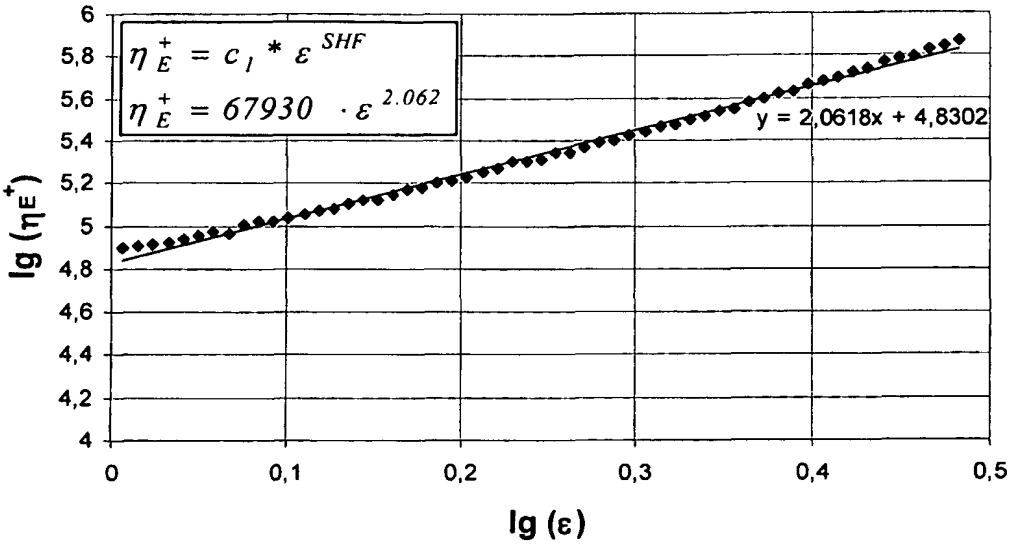


Fig.1: Determinação do SHI de "A" em uma taxa de deformação de $0,1s^{-1}$ (SHI@$0,1s^{-1}$)

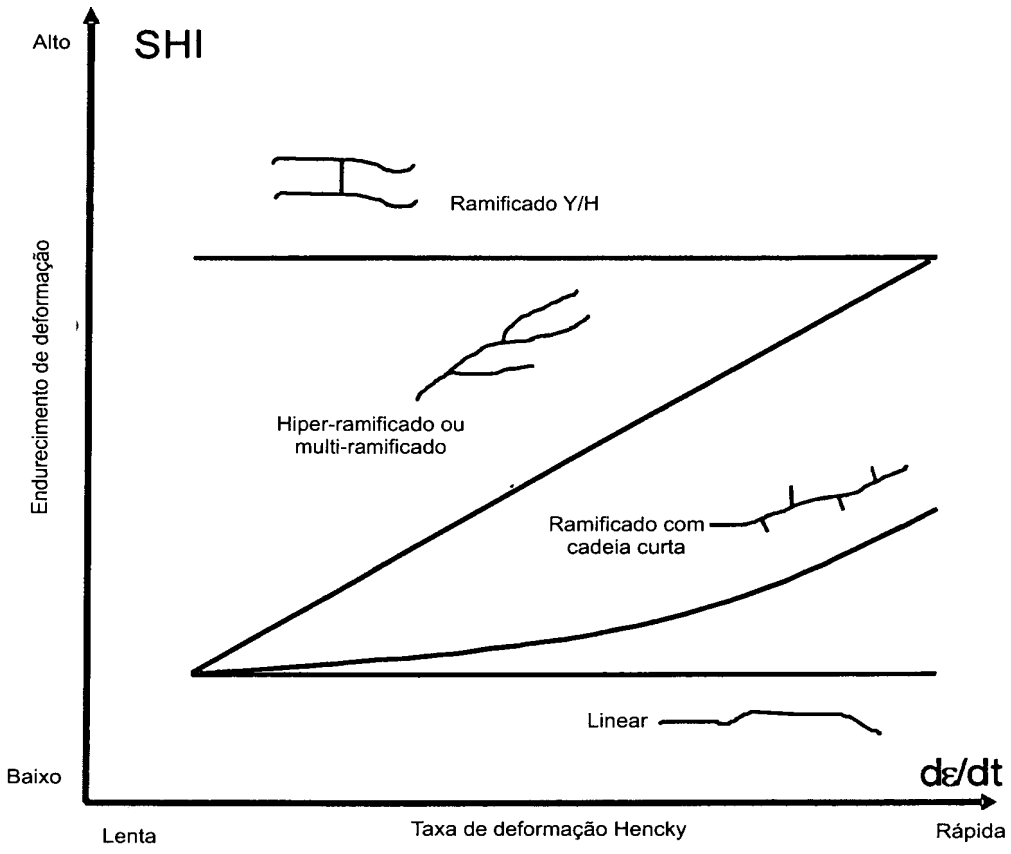


Fig.2: Taxa de deformação versus endurecimento de deformação

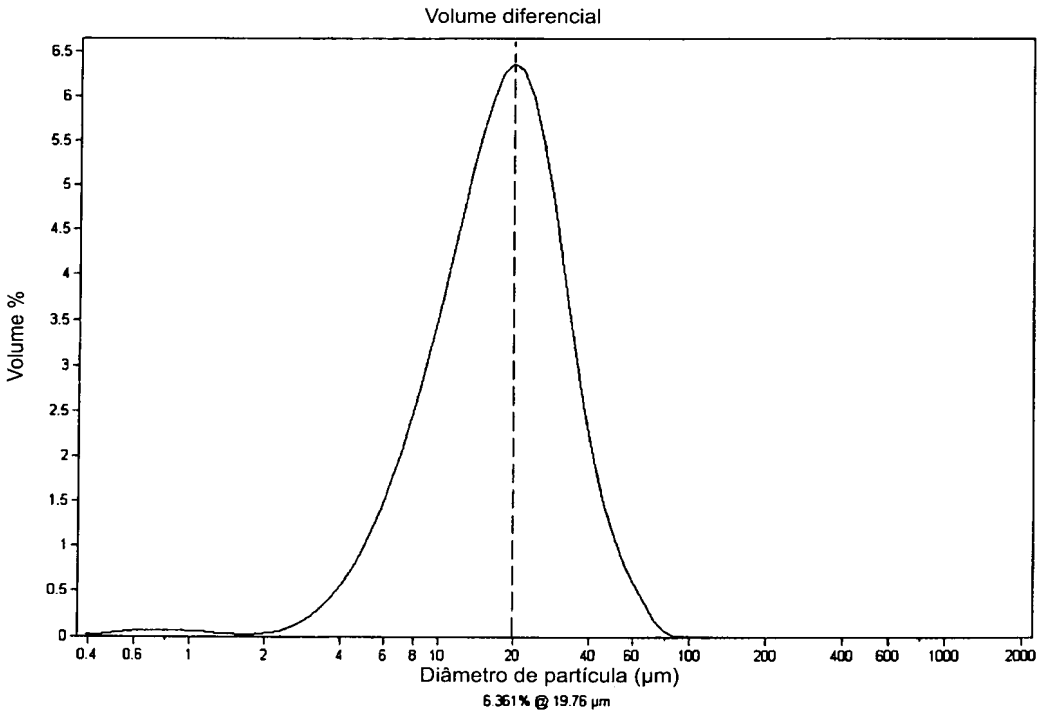


Fig.3: Distribuição de tamanho de partícula de catalisador via contador Coulter.

RESUMO

Patente de Invenção: **"FILME DE POLIPROPILENO ORIENTADO BIAXIALMENTE".**

A presente invenção refere-se a um filme de polipropileno orientado biaxialmente que compreende um polipropileno tendo a) solúveis em xileno (XS) de pelo menos 0,5% em peso e b) um índice de endurecimento de deformação (SHI@1s^{-1}) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de 1,00 s^{-1} em uma temperatura de 180°C, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de resistência de tensão ($lg(\eta_E^+)$) como uma função do logaritmo para a base 10 da deformação Hencky ($lg(\varepsilon)$) na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.