

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

(21) **PI0710454-5 A2**

(22) Data de Depósito: 16/04/2007
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.*:
C08F 210/06 2006.01
C08F 210/16 2006.01

(54) Título: **POLIPROPILENO**

(57) Resumo: POLIPROPILENO.

Polipropileno multirramificado tendo um g' inferior a 1,00.

(30) Prioridade Unionista: 18/04/2006 EP 060080132

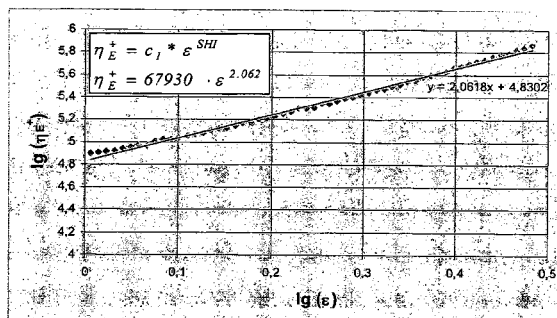
(73) Titular(es): Borealis Technology Oy

(72) Inventor(es): Eberhard Ernst, Manfred Stadlbauer

(74) Procurador(es): Patricia Franco

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007003336 de 16/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/118698 de 25/10/2007



**PI0710454-5****"POLIPROPILENO"**

A presente invenção se refere a uma nova classe de polipropilenos.

5

Os polipropilenos comerciais bem conhecidos são particularmente isotáticos, semicristalinos, e misturas poliméricas termoplásticas. Embora os polipropilenos comerciais tenham muitas propriedades desejáveis e benéficas, também possuem algumas desvantagens importantes, tal como baixa resistência mecânica em fusão, o que os tornam inadequados para muitas aplicações, tais como para filmes soprados, revestimento de extrusão, extrusão de espuma e moldagem por sopro. Essas deficiências foram parcialmente superadas por introdução de ramificações no esqueleto polimérico linear. Isso pode ser feito por um tratamento pós-reator, copolimerização de dienos e por polimerização com catalisadores específicos a altas temperaturas. Embora esses tipos de polímeros ramificados tenham importantes propriedades, ainda não têm uma alta estabilidade das suas massas fundidas nos processos de extrusão, sob um fluxo de extensão.

Para superar essa deficiência e desenvolver um polipropileno que seja adequado para aplicações de polipropileno avançadas, deseja-se ainda aperfeiçoar as características do polipropileno conhecido.

A descoberta da presente invenção é proporcionar um polipropileno sendo multirramificado, isto é, não apenas o esqueleto polimérico é suprido com um maior número de cadeias laterais (polipropileno ramificado), mas também
5 algumas das próprias cadeias laterais são proporcionadas com outras cadeias laterais.

Por conseguinte, a presente invenção é relacionada a um polipropileno mostrando uma intensificação da taxa de
10 deformação, o que significa que o endurecimento por deformação aumenta com as taxas de extensão.

Por conseguinte, o polipropileno de acordo com esta invenção tem um índice de multirramificação (MBI) de pelo
15 menos 0,15, particularmente, de pelo menos 0,20 e, especialmente, de pelo menos 0,30, em que o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento por deformação (SHI) em função do logaritmo decimal da taxa de deformação de Hencky ($\log$
20 $(d\varepsilon/dt)$), em que:

$d\varepsilon/dt$ é a taxa de deformação;

ε é a deformação de Hencky; e

o índice de endurecimento por deformação (SHI) é medido a
25 180°C, em que o índice de endurecimento por deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo decimal da função de crescimento de tensão interna resistente a tração ($\log (\eta_E^+)$) em função do logaritmo decimal da taxa de

deformação de Hencky ($\log (\epsilon)$), na faixa das deformações de Hencky entre 1 e 3.

Um índice de endurecimento por deformação (SHI) pode ser determinada a diferentes taxas de deformação. Um índice de endurecimento por deformação (SHI) é definido como a inclinação da função de crescimento de tensão interna resistente a tração (η_E^+) em função da taxa de deformação de Hencky ϵ em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00, a uma temperatura de 180°C, em que um SHI@0,1 s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\epsilon}_H$ de 0,10 s⁻¹, um SHI@0,3 s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\epsilon}_H$ de 0,30 s⁻¹, um SHI@3 s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\epsilon}_H$ de 3,00 s⁻¹, um SHI@10 s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação $\dot{\epsilon}_H$ de 10,0 s⁻¹. Em comparação com o índice de endurecimento por deformação (SHI) naquelas cinco taxas de deformação $\dot{\epsilon}_H$ de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹, a inclinação do índice de endurecimento por deformação (SHI), em função do logaritmo decimal de $\dot{\epsilon}_H$ ($\log (\dot{\epsilon}_H)$), é uma medida característica para multirramificação. Portanto, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento por deformação (SHI) em função do $\log (\dot{\epsilon}_H)$, isto é, a inclinação de uma curva de ajuste linear do índice de endurecimento por deformação (SHI) versus $\log (\dot{\epsilon}_H)$, aplicando-se o método dos mínimos quadrados, de preferência, o índice de endurecimento por deformação (SHI) é definido nas taxas de deformação $\dot{\epsilon}_H$ entre 0,05 s⁻¹ e 20,00 s⁻¹, particularmente, entre 0,10 s⁻¹ e 10,00 s⁻¹, mais particularmente nas taxas de deformação

0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹. Especialmente, os valores de SHI, determinados pelas nas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹, são usados para o ajuste linear de acordo com o método dos mínimos quadrados, quando
5 do estabelecimento do índice de multirramificação (MBI).

Surpreendentemente, verificou-se que os polipropilenos com essas características têm propriedades superiores, comparados com os polipropilenos conhecidos na técnica.
10 Especialmente, a massa fundida dos polipropilenos no processo de extrusão tem uma alta estabilidade.

Os novos polipropilenos são caracterizados, em particular, por propriedades de fluxo em fusão de extensão.
15 O fluxo de extensão, ou deformação, que envolve o esticamento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação em transportar e apertar os fluxos que ocorrem em operações típicas de processamento de polímeros. As medidas de fluxo em fusão de extensão são particularmente
20 úteis em caracterização de polímeros, porque são muito sensíveis à estrutura molecular do sistema polimérico sendo testado. Quando a real taxa de extensão sob deformação, também referida como a taxa de deformação de Hencky, é constante, a simples extensão é dita como sendo um "fluxo
25 forte", no sentido de que pode gerar um grau muito mais alto de orientação molecular e esticamento do que os fluxos em cisalhamento simples. Conseqüentemente, os fluxos de extensão são muito sensíveis à cristalinidade e aos efeitos macroestruturais, tal como ramificação de cadeia longa, e,

como tal, pode ser bem mais descritos com relação à caracterização dos polímeros do que os outros tipos de medida reológica em massa, que aplicam fluxo de cisalhamento.

5

Conseqüentemente, os polipropilenos da presente invenção, isto é, os polipropilenos multirramificados, são caracterizados pelo fato de que o índice de endurecimento por deformação (SHI) deles aumenta com a taxa de deformação $\dot{\epsilon}_H$, isto é, um fenômeno que não é observado em outros polipropilenos. Os tipos de polímeros ramificados únicos (os denominados polímeros Y tendo um esqueleto com uma única cadeia lateral longa e uma arquitetura que lembra um "Y") ou os tipos de polímeros ramificados em H (duas

10 cadeias poliméricas acopladas com um grupo de ligação e uma arquitetura que lembra um "H"), bem como polímeros lineares ou ramificados com cadeia curta, não mostram essa relação, isto é, o índice de endurecimento por deformação (SHI) não é influenciado pela taxa de deformação (consultar as

15 Figuras 2 e 3). Conseqüentemente, o índice de endurecimento por deformação (SHI) de polímeros conhecidos, em particular polipropilenos e polietilenos conhecidos, não aumenta ou aumenta apenas de forma desprezível com o aumento da taxa de deformação ($d\epsilon/dt$). Os processos industriais de

20 conversão, que implicam em fluxo de alongamento, operam a taxas de extensão muito rápidas. Por conseguinte, a vantagem de um material que mostra um endurecimento por deformação mais pronunciado (medido pelo índice de endurecimento por deformação (SHI)), a altas taxas de

25

deformação, fica óbvia. Quanto mais rápido o material é esticado, mais alto o índice de endurecimento por deformação (SHI), e, por conseguinte, mais estável o material vai ficar na conversão. Especialmente, no processo
 5 de extrusão rápida, a massa fundida dos polipropilenos multirramificados tem uma alta estabilidade.

Além do mais, prefere-se que o polipropileno inventivo tenha um índice de endurecimento por deformação ($\text{SHI}@1 \text{ s}^{-1}$) de pelo menos 0,30, particularmente, de pelo menos 0,40,
 10 especialmente, de pelo menos 0,50.

O índice de endurecimento por deformação (SHI) é uma medida para o comportamento de endurecimento por deformação da massa fundida de polipropileno. Na presente invenção, o
 15 índice de endurecimento por deformação ($\text{SHI}@1 \text{ s}^{-1}$) foi medido por uma taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$) de $1,00 \text{ s}^{-1}$, a uma temperatura de 180°C , para determinação do comportamento de endurecimento por deformação, em que o índice de endurecimento por deformação (SHI) é definido como a
 20 inclinação da função de crescimento de tensão interna resistente a tração η_E^+ , em função da taxa de deformação de Hencky ε , em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 (consultar a Figura 1).

25 Desse modo, a tensão de Hencky ε é definida pela fórmula:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_H \cdot t,$$

na qual:

a taxa de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ é definida pela fórmula:

$$\epsilon_H = [(2 \cdot \Omega \cdot R) / (L_0)] [s^{-1}]$$

com:

"L₀" é o comprimento não suportado, fixo da amostra de corpo de prova sendo esticada, que é igual à distância da
5 linha central entre os tambores mestre e escravo,

"R" é o raio dos tambores de enrolamento eqüidimensionais;
e

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

10

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

$$\eta_E^+(\epsilon) = (F(\epsilon) / (\epsilon_H \cdot A(\epsilon)))$$

15 com

$$T(\epsilon) = 2 \cdot R \cdot F(\epsilon)$$

e

$$A(\epsilon) = A_0 \cdot (d_s / d_M)^{2/3} \cdot \exp. (-\epsilon)$$

20 em que:

a taxa de deformação de Hencky ϵ_H é definida para a deformação de Hencky ϵ ;

25 "F" é a força de esticamento tangencial, calculada do sinal de torque medido "T";

"R" é o raio dos tambores de enrolamento eqüidimensionais;

"T" é o sinal de torque medido relacionado com a força de esticamento tangencial "F";

"A" é a área da seção transversal instantânea de um corpo
5 de prova em fusão esticado;

"A₀" é a área da seção transversal da amostra no estado sólido (isto é, antes da fusão);

10 "d_s" é a densidade no estado sólido (determinada de acordo com a norma ISO 1183); e

"d_M" a densidade da massa fundida (determinada de acordo com a norma ISO 1183; procedimento B) do polímero.

15

Além disso, prefere-se que o índice de ramificação g' do polipropileno inventivo seja inferior a 1,00, particularmente, inferior a 0,90, especialmente, inferior a 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação
20 g' deve ser inferior a 0,70. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação e se correlaciona com a quantidade de ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [IV]_{br} / [IV]_{lin}$, em que g' é o índice de ramificação, $[IV]_{br}$ é a viscosidade
25 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 $\pm 10\%$) que o polipropileno ramificado. Desse modo, um baixo valor de g' é um indicador para um polímero de

alta ramificação. Em outras palavras, se o valor de g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. Faz-se referência nesse aspecto a B.H. Zimm e W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Esse documento é incluído
5 por referência no presente relatório descritivo.

A viscosidade intrínseca necessária para determinar o índice de ramificação g' é medida de acordo com a norma DIN ISO 1628/1, outubro de 1999 (em decalina a
10 135°C).

Para mais informações relativas aos métodos de medida aplicados para obter os dados relevantes para o índice de multirramificação (MBI), o índice de
15 endurecimento por deformação (SHI), a função de crescimento de tensão interna resistente a tração η_E^+ , a taxa de deformação de Hencky $\dot{\epsilon}_H$ é, a deformação de Hencky ϵ e o índice de ramificação g' , referir-se à seção dos exemplos.

20 Prefere-se, particularmente, que o polipropileno de acordo com a invenção tenha um índice de ramificação g' inferior a 1,00, um índice de endurecimento por deformação (SHI@1 s⁻¹) de pelo menos 0,30 e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Especialmente,
25 o polipropileno de acordo com a invenção tem um índice de ramificação g' inferior a 0,80, um índice de endurecimento por deformação (SHI@1 s⁻¹) de pelo menos 0,40 e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Em outra concretização preferida de acordo com a invenção, o

polipropileno de acordo com a invenção tem um índice de ramificação g' inferior a 1,00, um índice de endurecimento por deformação ($SHI@1\text{ s}^{-1}$) de pelo menos 0,30 e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em mais outra

5 concretização preferida de acordo com a invenção, o polipropileno de acordo com a invenção tem um índice de ramificação g' inferior a 0,80, um índice de endurecimento por deformação ($SHI@1\text{ s}^{-1}$) de pelo menos 0,40 e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em mais uma

10 outra concretização preferida de acordo com a invenção, o polipropileno de acordo com a invenção tem um índice de ramificação g' inferior a 0,80, um índice de endurecimento por deformação ($SHI@1\text{ s}^{-1}$) de pelo menos 0,50 e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,30.

15 De preferência, o polipropileno da presente invenção não é reticulado, como é comumente feito para aperfeiçoar as propriedades do processamento de polipropileno. Além do mais, reticulação é nociva em muitos aspectos. Entre outros aspectos, a manufatura de seus produtos é de difícil

20 obtenção.

Além do mais, prefere-se que o polipropileno tenha uma taxa de escoamento em fusão (MFR) dada em uma faixa específica. A taxa de escoamento em fusão depende

25 basicamente do peso molecular médio. Isso é devido ao fato de que as moléculas longas conferem ao material uma menor tendência ao escoamento do que as moléculas curtas. Um aumento no peso molecular significa uma diminuição no valor de MFR. A taxa de escoamento em fusão (MFR) é medida em

g/10 min do polímero descarregado por uma matriz definida, sob condições específicas de temperatura e pressão, e a medida da viscosidade do polímero, é, por sua vez, para cada tipo de polímero, basicamente influenciada por seu peso molecular, mas também por seu grau de ramificação. A taxa de medida de escoamento, sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133), é denotada como MFR₂. Conseqüentemente, prefere-se que na presente invenção, o polipropileno tenha um MFR₂ em uma faixa de 0,01 a 1.000,00 g/10 min, particularmente, de 0,01 a 100,00 g/10 min, especialmente, de 0,05 a 50,00 g/10 min. Em uma concretização preferida, a MFR é em uma faixa de 1,00 a 11,00 g/10 min. Em outra concretização preferida, a MFR varia em uma faixa de 3,00 a 11,00 g/10 min.

15

O peso molecular numérico médio (Mn) é um peso molecular médio de um polímero, expresso como o primeiro momento de uma representação gráfica do número de moléculas em cada faixa de peso molecular contra o peso molecular. Na verdade, esse é o peso molecular total de todas as moléculas dividido pelo número de moléculas. Por sua vez, o peso molecular ponderal médio (Mw) é o primeiro momento de uma representação gráfica do peso do polímero em cada faixa de peso molecular contra o peso molecular.

25

O peso molecular numérico médio (Mn) e o peso molecular ponderal médio (Mw), bem como a distribuição de peso molecular, são determinados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), usando um instrumento Alliance

GPCV 2000 com viscosímetro em linha. A temperatura da estufa é de 140°C. Triclorobenzeno é usado como um solvente.

5 Prefere-se que o polipropileno tenha um peso molecular ponderal médio (Mw) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, particularmente, de 20.000 a 1.500.000 g/mol.

10 Prefere-se que o polipropileno da presente invenção seja isotático.

Particularmente, o polipropileno de acordo com a invenção deve ter uma concentração de pentad relativamente alta, isto é, superior a 90%, particularmente, superior a 15 92% e, especialmente, superior a 93%. Em outra concretização preferida, a concentração de pentad é superior a 95%. A concentração de pentad é um indicador da estreiteza na distribuição de regularidade do polipropileno.

20

Além disso, prefere-se que o polipropileno tenha uma temperatura de fusão T_m superior a 125°C. Prefere-se particularmente que a temperatura de fusão seja superior a 125°C, se o polipropileno for um copolímero de 25 polipropileno como definido abaixo. Por sua vez, no caso do polipropileno ser um homopolímero de polipropileno como definido abaixo, prefere-se que o polipropileno tenha uma temperatura de fusão superior a 150°C, particularmente, superior a 155°C.

Particularmente, o polipropileno de acordo com a invenção é multimodal, ainda mais particularmente bimodal. "Multimodal" ou "distribuição multimodal" descreve uma distribuição de frequência que tem vários máximos relativos. Em particular, a expressão "modalidade de um polímero" se refere à forma da sua curva de distribuição de peso molecular (MWD), isto é, a aparência do gráfico da fração polimérica do polímero em função do seu peso molecular. Se o polímero for produzido no processo de etapas sequenciais, isto é, por utilização de reatores acoplados em série, e usando diferentes condições em cada reator, as diferentes frações poliméricas produzidas nos diferentes reatores têm cada uma delas as suas próprias distribuições de peso molecular, que podem diferir consideravelmente entre si. A curva de distribuição de peso molecular pode ser vista como uma superposição das curvas de distribuição de peso molecular que vai, conseqüentemente, apresentar um máximo mais distinto, ou pelo menos ser alargado distintamente, comparada com as curvas para as frações individuais.

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

O polipropileno é preferivelmente bimodal.

O polipropileno de acordo com esta invenção pode ser um homopolímero ou um copolímero. Conseqüentemente, o

homopolímero, bem como o copolímero, podem ser uma composição polimérica multimodal, de preferência, bimodal.

5 A expressão homopolímero usada no presente relatório
descritivo se refere a um polipropileno que consiste,
substancialmente, isto é, de pelo menos 97% em peso, de
preferência, de pelo menos 99% em peso, e, particularmente,
de pelo menos 99,8% em peso de unidades de propileno. Em
uma concretização preferida, apenas as unidades de
10 propileno no homopolímero de propileno são detectáveis. O
teor de comonômero pode ser determinado com espectroscopia
de infravermelho FT, como descrito abaixo nos exemplos.

No caso no qual o polipropileno de acordo com esta
15 invenção é um copolímero de propileno, prefere-se que o
comonômero seja etileno. No entanto, também outros
comonômeros conhecidos na técnica são adequados. De
preferência, a proporção total de comonômero,
particularmente, etileno, no copolímero de propileno, é de
20 até 30% em peso, particularmente, até 25% em peso.

Em uma concretização preferida, o polipropileno é um
copolímero de propileno compreendendo uma matriz de
polipropileno e uma borracha de etileno - propileno (EPR).

25 A matriz de polipropileno pode ser um homopolímero ou
um copolímero, particularmente, um homopolímero multimodal,
isto é, bimodal, ou um copolímero multimodal, isto é,
bimodal. No caso da matriz de polipropileno ser um
copolímero de propileno, então é preferido que o comonômero

seja etileno ou buteno. No entanto, também outros comonômeros conhecidos na técnica são adequados. A proporção preferida de comonômero, particularmente, etileno, na matriz de polipropileno é de até 8,00 mol %. No caso de copolímero de propileno, a matriz tem etileno como o componente de comonômero, prefere-se, em particular, que a proporção de etileno na matriz seja de até 8,00 mol %, particularmente, inferior a 6,00 mol %. No caso do copolímero de propileno ter buteno como o componente de comonômero, prefere-se em particular que a proporção de buteno na matriz seja de até 6,00 mol %, particularmente, inferior a 4,00 mol %.

De preferência, a borracha de etileno - propileno (EPR) no copolímero de propileno é de até 80% em peso. Particularmente, a proporção de borracha de etileno - propileno (EPR) no copolímero de propileno total é na faixa de 20 a 80% em peso, particularmente, na faixa de 30 a 60% em peso.

Além disso, prefere-se que o polipropileno seja um copolímero compreendendo uma matriz de polipropileno e uma borracha de etileno - propileno (EPR), com um teor de etileno de até 50% em peso.

Além disso, prefere-se que o polipropileno, como definido acima, seja produzido na presença do catalisador, como definido acima. Além do mais, para a produção de

polipropileno, como definido acima, o processo, como indicado abaixo, é preferivelmente usado.

O polipropileno de acordo com a invenção é obtenível
5 por um novo sistema de catalisador. Esse novo sistema de catalisador compreende um catalisador assimétrico, com que o sistema de catalisador tem uma porosidade inferior a 1,40 mL/g, particularmente, inferior a 1,30 mL/g e, especialmente, inferior a 1,00 mL/g. A porosidade foi
10 medida de acordo com a norma DIN 66135 (N₂). Em outra concretização preferida, a porosidade fica abaixo do limite de detecção, quando determinada com o método aplicado de acordo com a norma DIN 66135.

Um catalisador assimétrico de acordo com esta invenção
15 é, de preferência, um catalisador que compreende pelo menos dois ligantes orgânicos, que diferem em estrutura química. Particularmente, o catalisador assimétrico de acordo com esta invenção é um composto de metalloceno, que compreende pelo menos dois ligantes orgânicos, que diferem em
20 estrutura química. Especialmente, o catalisador assimétrico de acordo com esta invenção é um composto de metalloceno, que compreende pelo menos dois ligantes orgânicos, que diferem em estrutura química, e o composto de metalloceno é livre de simetria C₂ e/ou qualquer simetria mais alta. De
25 preferência, o catalisador assimétrico, particularmente, o composto de metalloceno assimétrico, compreende apenas dois ligantes orgânicos diferentes, especialmente, apenas dois ligantes orgânicos que são diferentes e ligados por uma ponte.

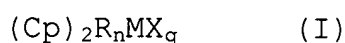
O dito catalisador assimétrico é, de preferência, um catalisador de sítio único (SSC).

5 Devido ao uso do sistema de catalisador com uma porosidade muito baixa, compreendendo um catalisador assimétrico, a manufatura do polipropileno multirramificado definido acima é possível.

Além do mais, prefere-se que o sistema de catalisador
 10 tenha uma área superficial inferior a 25 m²/g, particularmente, inferior a 20 m²/g, mais particularmente, inferior a 15 m²/g, ainda mais particularmente, inferior a 10 m²/g, e, especialmente, inferior a 5 m²/g. A área superficial de acordo com esta invenção é medida de acordo
 15 com a norma ISO 9277 (N₂).

Prefere-se em particular que o sistema de catalisador, de acordo com esta invenção, compreenda um catalisador assimétrico, isto é, um catalisador como definido acima
 20 e/ou abaixo, e tem uma porosidade não detectável quando da aplicação do método de acordo com a norma DIN 66135 (N₂) e tem uma área superficial, medida de acordo com a norma ISO 9277 (N₂), inferior a 5 m²/g.

25 De preferência, o composto de catalisador assimétrico tem uma fórmula (I):



na qual:

M é Zr, Hf ou Ti, de preferência, Zr;

cada X é independentemente um ligante aniônico monovalente, tal como ligante σ ;

5 cada Cp é independentemente um ligante cíclico orgânico insaturado, que se coordena com M;

R é um grupo de ligação ligando dois ligantes L;

n é 0 ou 1, particularmente, 1;

q é 1, 2 ou 3, particularmente, 2;

m + q é igual à valência do metal; e

10 pelo menos um ligante Cp, de preferência, ambos os ligantes Cp, é (são) selecionado(s) do grupo consistindo de ciclopentadienila não substituída, indenila não substituída, tetraidroindenila não substituída, fluorenila não substituída,, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e fluorenila substituída, com a condição de que no caso de ambos os ligantes Cp serem selecionados do grupo mencionado acima, ambos os ligantes Cp devam diferir quimicamente entre si, isto é, devem ter, de preferência, uma diferente estrutura química.

20

O termo "ligante σ " é entendido na descrição integral de uma maneira conhecida, isto é, um grupo ligado ao metal em um ou mais locais, por uma ligação sigma. Um ligante aniônico monovalente preferido é halogênio, em particular, cloro (Cl).

25

De preferência, o catalisador assimétrico é de fórmula (I) indicada acima, na qual:

M é Zr;
 cada X é Cl;
 n é 1; e
 q é 2.

5

De preferência, ambos os ligantes Cp têm diferentes resíduos para obter uma estrutura assimétrica.

De preferência, ambos os ligantes Cp são selecionados do grupo consistindo de anel de ciclopentadienila substituído, anel de indenila substituído, anel de tetraidroindenila substituído e anel de fluorenila substituído, em que os ligantes Cp diferem nos substituintes ligados aos anéis.

15

O substituinte ou mais substituintes opcionais ligados a ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila ou fluorenila podem ser selecionados independentemente de um grupo incluindo halogênio, hidrocarbila (por exemplo, C₁-C₂₀-alquila, C₂-C₂₀-alquenila, C₂-C₂₀-alquinila, C₃-C₂₀-cicloalquila, C₆-C₂₀-arila ou C₇-C₂₀-arilalquila), C₃-C₁₂-cicloalquila, que contém 1, 2, 3 ou 4 heteroátomos na parte anel, C₆-C₂₀-heteroarila, C₁-C₂₀ haloalquila, -SiR"₃, -OSiR"₃, -SR", -PR"₂ e -NR"₂, em que cada R" é independentemente um átomo de hidrogênio ou hidrocarbila, por exemplo, C₁-C₂₀-alquila, C₂-C₂₀-alquenila, C₂-C₂₀-alquinila, C₃-C₂₀-cicloalquila ou C₆-C₂₀-arila.

25

Particularmente, ambos os ligantes Cp são partes de indenila, em que cada parte de indenila porta um ou dois substituintes, como definido acima. Particularmente, cada ligante Cp é uma parte indenila portando dois substituintes, como definido acima, com a condição de que os substituintes sejam selecionados em uma maneira tal que ambos os ligantes Cp sejam de estruturas químicas diferentes, isto é, ambos os ligantes Cp diferem pelo menos em um substituinte ligado à parte de indenila, em particular, diferindo no substituinte ligado ao anel de cinco elementos da parte de indenila.

Mais particularmente, ambos os Cps são partes indenila, em que as partes de indenila compreendem no anel de cinco elementos da parte de indenila, particularmente, na posição 2, um substituinte selecionado do grupo consistindo de alquila, tal como C₁-C₆ alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila e trialquiloxisilóxi, em que cada alquila é selecionada independentemente de C₁ - C₆ alquila, tal como metila ou etila, com a condição de que as partes indenila de ambos os Cp devem diferir quimicamente entre si, isto é, as partes de indenila de ambos os Cps compreendem diferentes substituintes.

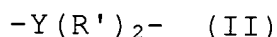
Mais particularmente, ambos os ligantes Cp são partes de indenila, em que as partes de indenila compreendem pelo menos no anel de seis elementos da parte de indenila, particularmente, na posição 4, um substituinte selecionado do grupo consistindo de uma parte de anel aromático de 6 a

20 átomos de carbono, tal como fenila ou naftila, de preferência, fenila, que é opcionalmente substituída com um ou mais substituintes, tal como C₁-C₆ alquila, e uma parte de anel heteroaromático, com a condição de que as partes de indenila de ambos os Cps devem diferir quimicamente entre si, isto é, as partes de indenila de ambos os Cps compreendem diferentes substituintes.

Especialmente, ambos os Cps são partes indenila, em que as partes de indenila compreendem no anel de cinco elementos da parte de indenila, particularmente, na posição 2, um substituinte, e no anel de seis elementos da parte de indenila, particularmente, na posição 4, um outro substituinte, em que o substituinte do anel de cinco elementos é selecionado do grupo consistindo de alquila, tal como C₁ - C₆ alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila e trialquiloxisilóxi, em que cada alquila é selecionada independentemente de C₁ - C₆ alquila, tal como metila ou etila, e o outro substituinte do anel de seis elementos é selecionado do grupo consistindo de uma parte de anel aromático de 6 a 20 átomos de carbono, tal como fenila ou naftila, de preferência, fenila, que é opcionalmente substituída com um ou mais substituintes, tal como C₁-C₆ alquila, e uma parte de anel heteroaromático, com a condição de que as partes de indenila de ambos os Cps devem diferir quimicamente entre si, isto é, as partes de indenila de ambos os Cps compreendem diferentes substituintes. Prefere-se particularmente, que ambos os Cps sejam anéis de indenila compreendendo dois substituintes

cada e diferem nos substituintes ligados ao anel de cinco elementos dos anéis de indenila.

Em relação à parte "R", prefere-se que "R" tenha a
5 fórmula (II):



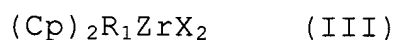
na qual:

Y é C, Si ou Ge; e

R' é C₁-C₂₀ alquila, C₆-C₁₂ arila, C₇-C₁₂ arilalquila, ou
10 trimetilsilila.

No caso em que ambos os ligantes Cp do catalisador assimétrico, como definidos acima, no caso particular de duas partes de indenila, serem ligados com um elemento de ponte R, o elemento de ponte R é tipicamente colocado na
15 posição 1. O elemento de ponte R pode conter um ou mais átomos de ponte selecionados de, por exemplo, C, Si e/ou Ge, de preferência, de C e/ou Si. Uma ponte preferível R é -Si(R')₂-, em que R' é selecionado independentemente de um ou mais de, por exemplo, C₁-C₁₀ alquila, C₁-C₂₀ alquila,
20 tal como C₆-C₁₂ arila, ou C₇-C₄₀, tal como C₇-C₁₂ arilalquila, em que alquila, como tal ou como parte de arilalquila, é, de preferência, C₁-C₆ alquila, tal como etila ou metila, de preferência, metila, e arila é preferivelmente fenila. A ponte -Si(R')₂- é preferivelmente, por exemplo, -Si(C₁-
25 C₆ alquila)₂-, -Si(fenila)₂- or -Si(C₁-C₆ alquil)(fenila)-, tal como -Si(Me)₂-.

Em uma concretização preferida, o catalisador assimétrico é definido pela fórmula (III):



na qual:

cada X é independentemente um ligante aniônico monovalente, tal como o ligante σ , em particular, halogênio;

- 5 ambos os Cps se coordenam a M e são selecionados do grupo consistindo de ciclopentadienila não substituída, indenila não substituída, tetraidroindenila não substituída, e fluorenila não substituída, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e
- 10 fluorenila substituída, com a condição de que ambos os ligantes Cps devem diferir quimicamente entre si; e
- R é um grupo de ligação ligando dois ligantes L, em que R é definido pela fórmula (II):



- 15 na qual:

Y é C, Si ou Ge; e

R' é C₁-C₂₀ alquila, C₆-C₁₂ arila, C₇-C₁₂ arilalquila, ou trimetilsilila.

- 20 Preferencialmente, o catalisador assimétrico é definido pela fórmula (III), na qual ambos os Cps são selecionados do grupo consistindo de ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e fluorenila substituída.

25

Mais particularmente, o catalisador é definido pela fórmula (III), na qual ambos os Cps são selecionados do grupo consistindo de ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetraidroindenila substituída, e

fluorenila substituída, com a condição de que ambos os ligantes Cps difiram nos substituintes, isto é, os substituintes são definidos acima, ligados a ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila ou
5 fluorenila.

Especialmente, o catalisador assimétrico é definido pela fórmula (III), na qual ambos os Cps são indenila, e ambas as indenilas diferem em um substituinte, isto é, em
10 um substituinte, como definido acima, ligado ao anel de cinco elementos de indenila.

Prefere-se, particularmente, que o catalisador assimétrico seja um catalisador não suportado por sílica,
15 como definido acima, em particular, um catalisador de metalloceno, como definido acima.

Em uma concretização preferida, o catalisador assimétrico é dicloreto de dimetilsilandiíla[(2-metil-(4'-
20 t-butil)-4-fenilindenil)(2-isopropil-(4'-t-butil)-4-fenilindenil)] zircônio. Particularmente, o dito catalisador assimétrico não é suportado por sílica.

Os componentes do catalisador assimétrico descrito
25 acima são preparados de acordo com os processos descritos no pedido de patente internacional WO 01/48034.

Prefere-se, particularmente, que o sistema de catalisador assimétrico seja obtido pela tecnologia de

emulsão, como descrito no pedido de patente internacional WO 03/051934. Esse documento é incluído no presente relatório descritivo na sua totalidade por referência. Por conseguinte, o catalisador assimétrico
5 está preferivelmente na forma de partículas de catalisador sólidas, obteníveis por um processo compreendendo as etapas de:

a) preparar uma solução de um ou mais componentes
10 de catalisadores assimétricos;

b) dispersar a dita solução em um solvente imiscível com ele, para formar uma emulsão na qual o dito componente ou mais componentes de catalisador estão
15 presentes nas gotículas da fase dispersa; e

c) solidificar a dita fase dispersa para converter as ditas gotículas em partículas sólidas e, opcionalmente, recuperar as ditas partículas para obter
20 o dito catalisador.

De preferência, um solvente, particularmente, um solvente orgânico, é usado para formar a dita solução. Particularmente, o solvente orgânico é selecionado do
25 grupo consistindo de um alcano linear, um alcano cíclico, um alceno linear, um alceno cíclico, um hidrocarboneto aromático e hidrocarboneto contendo halogênio.

Além do mais, o solvente imiscível formando a fase contínua, é um solvente inerte, particularmente, o solvente imiscível compreende um solvente orgânico fluorado e/ou um derivado funcionalizado dele, mais particularmente, o solvente imiscível compreende um hidrocarboneto semi-, altamente ou perfluorado, e/ou um derivado funcionalizado dele. Prefere-se, em particular, que o dito solvente imiscível compreenda um hidrocarboneto perfluorado ou um derivado funcionalizado dele, de preferência, C₃-C₃₀ perfluoroalcanos, -alcenos ou -cicloalcanos, particularmente, C₄-C₁₀ perfluoroalcanos, -alcenos ou -cicloalcanos, especialmente, perfluoroexano, perfluoroheptano, perfluorooctano ou perfluoro (metilcicloexano), ou uma mistura deles.

Além do mais, prefere-se que a emulsão, compreendendo a dita fase contínua e a dita fase dispersa, é um sistema bi- ou multifásico, como conhecido na técnica. Um emulsificante pode ser usado para formar a emulsão. Após formação do sistema de emulsão, o dito catalisador é formado in situ a partir dos componentes de catalisador na dita solução.

Em princípio, o agente emulsificante pode ser qualquer agente adequado, que contribui para a formação e/ou estabilização da emulsão e que não tem qualquer efeito adverso na atividade catalítica do catalisador. O agente emulsificante pode ser, por exemplo, um tensoativo baseado em hidrocarbonetos, opcionalmente

interrompido com: (a) heteroátomo(s), de preferência, hidrocarbonetos halogenados, tendo, opcionalmente, um grupo funcional, de preferência, hidrocarbonetos semi-, altamente ou perfluorados, como conhecido na técnica.

- 5 Alternativamente, o agente emulsificante pode ser preparado durante a preparação da emulsão, por exemplo, por reação de um precursor de tensoativo com um composto da solução de catalisador. O dito precursor de tensoativo pode ser um hidrocarboneto halogenado com
- 10 pelo menos um grupo funcional, por exemplo, um $C_1 - C_{30}$ álcool altamente fluorado, que reage, por exemplo, com um componente de co-catalisador, tal como aluminoxano.

Em princípio, qualquer processo de solidificação

15 pode ser usado para formar as partículas sólidas das gotículas dispersas. De acordo com uma concretização preferida, a solidificação é feita por um tratamento de alteração de temperatura. Por conseguinte, a emulsão submetida a variação de temperatura gradual de até

20 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de preferência, de $0,5$ a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e, particularmente, de 1 a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Especialmente, a emulsão é submetida a uma variação de temperatura superior a 40°C , de preferência, superior a 50°C , dentro de menos de 10 segundos, de preferência, em menos de 6

25 segundos.

As partículas recuperadas têm, de preferência, uma faixa de tamanho médio de 5 a $200\ \mu\text{m}$, particularmente, de 10 a $100\ \mu\text{m}$.

Além do mais, a forma das partículas solidificadas tem, de preferência, uma forma esférica, uma distribuição de tamanhos de partículas predeterminada e
5 uma área superficial como mencionada acima de preferivelmente inferior a 25 m²/g, particularmente, inferior a 20 m²/g, mais particularmente, inferior a 15 m²/g, ainda mais particularmente, inferior a 10 m²/g, e, especialmente, inferior a 5 m²/g, em que as ditas
10 partículas são obtidas pelo processo, como descrito acima.

Para mais detalhes, as concretizações e os exemplos do sistema de fases dispersas e contínuas, processo de formação de emulsão, agente emulsificante e processos de
15 solidificação, faz-se referência, por exemplo, ao pedido de patente internacional WO 03/051934.

Como mencionado acima, o sistema catalisador pode compreender ainda um ativador como um co-catalisador,
20 como descrito no pedido de patente internacional WO 03/051934, que é incluído no presente relatório descritivo por referência.

Os co-catalisadores preferidos para metalocenos e
25 não metalocenos, se desejado, são os aluminóxanos, em particular, os C₁-C₁₀-alquilaluminóxanos, particularmente, metilaluminóxano (MAO). Esses aluminóxanos podem ser usados como o único co-catalisador ou juntamente com outros co-catalisadores.

Desse modo, além ou em adição aos aluminoxanos, outros ativadores de catalisadores formadores de complexos catiônicos podem ser usados. Os ditos ativadores são comercialmente disponíveis ou podem ser preparados de acordo com a literatura da técnica anterior.

Outros co-catalisadores são descritos, entre outros, no pedido de patente internacional WO 94/28034, que é incorporado por referência no presente relatório descritivo. Esses são oligômeros lineares ou cíclicos tendo até 40, de preferência, 3 a 20, unidades repetitivas de $-(Al(R''')O)-$ (na qual R''' é hidrogênio, C_1-C_{10} -alquila - de preferência, metila - ou C_6-C_{18} -arila, ou suas misturas).

15

O uso e as proporções desses ativadores estão dentro do conhecimento de uma pessoa versada na técnica. Como um exemplo, com os ativadores de boro, uma razão de 5:1 a 1:5, de preferência, 2:1 a 1:2, tal como 1:1 do metal de transição para o ativador de boro pode ser usada. No caso de aluminoxanos preferidos, tal como metilaluminoxano (MAO), a proporção de Al, proporcionada pelo aluminoxano, pode ser selecionada para proporcionar um razão molar de Al:metal de transição, por exemplo, na faixa de 1 a 10.000, adequadamente, 5 a 8.000, de preferência, 10 a 7.000, por exemplo, 100 a 4.000, tal como 1.000 a 3.000. Tipicamente, no caso de catalisador sólido (heterogêneo), a razão é preferivelmente abaixo de 500.

20

25

A quantidade de co-catalisador a ser empregada no catalisador da invenção é, desse modo, variável, e depende das condições e do composto de metal de transição particular selecionado, de uma maneira bem conhecida de uma pessoa versada na técnica.

Quaisquer componentes adicionais a serem contidos na solução compreendendo o organocomposto de transição podem ser adicionados à dita solução, antes, ou, alternativamente, após a etapa de dispersão.

Além do mais, a presente invenção é relacionada com o uso do sistema catalisador mencionado acima para a produção de polímero, em particular, de um polipropileno de acordo com esta invenção.

Além do mais, a presente invenção é relacionada ao processo para produção do polipropileno inventivo, no qual o sistema catalisador, como definido acima, é empregado. Além do mais, prefere-se que a temperatura do processo seja superior a 60°C. De preferência, o processo é um processo multiestágio, para obter polipropileno multimodal, como definido acima.

25

Os processos multiestágio incluem também reatores de fase gasosa / de massa, conhecidos como reatores de fase gasosa para produção de polímero de propileno multimodal.

Um processo multiestágio preferido é um processo "em fase gasosa em circuito fechado", tal como o desenvolvido pela Borealis A/S, Dinamarca (conhecido como tecnologia BORSTAR®), descrito, por exemplo, na literatura de patente, tal como no pedido de patente EP 0 887 379 ou no pedido de patente internacional WO 92/12182.

10 Os 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.

15 Um polipropileno multimodal de acordo com esta invenção é produzido, de preferência, em um processo multiestágio em uma sequência de reação multiestágio, como descrito no pedido de patente internacional WO 92/12182. O conteúdo desse documento é incluído no presente relatório descritivo por referência.

20

Já se sabia previamente como produzir polipropileno multimodal, em particular bimodal, em dois ou mais reatores conectados em série, isto é, nas diferentes etapas (a) e (b).

25

De preferência, o processo como definido acima e definido adicionalmente abaixo é uma polimerização em lama, particularmente, uma polimerização em massa.

De acordo com a presente invenção, os estágios de polimerização principais são conduzidos, de preferência, como uma combinação de uma polimerização em lama / polimerização em fase gasosa, particularmente, os estágios de polimerização principais são conduzidos, de preferência, como uma combinação de polimerização em massa / polimerização em fase gasosa.

10 A polimerização em massa é conduzida preferivelmente em um chamado reator em circuito fechado.

Como aqui usado, o termo "polimerização em lama" significa um processo de polimerização que envolve pelo menos duas fases, por exemplo, nas quais polímero sólido, particulado (por exemplo, granular) é formado em um meio de líquido de polimerização, ou em meio de polimerização líquido / vapor. Certas concretizações dos processos descritos no presente relatório descritivo são polimerizações em lama, por exemplo, processos nos quais os produtos de polimerização são sólidos. Os produtos de polimerização (por exemplo, polipropilenos) nesses processos têm, de preferência, pontos de fusão suficientemente altos para evitar fusão durante a polimerização, de modo que podem em muitos casos ser recuperados como polímero granular. Uma polimerização em lama pode incluir solvente (isto é,

que é também referido como diluente), ou pode ser um processo em massa, discutido abaixo.

5 Como discutido no presente relatório descritivo, o termo "processo em massa" significa um processo de polimerização no qual o meio de polimerização consiste essencialmente de monômeros e quaisquer produtos de polimerização que ocorrem, por exemplo, macrômeros e polímeros, mas não inclui solvente (isto é, o que
10 também significa que nenhum diluente está presente), ou inclui pequenas proporções de solvente, definidas como abaixo de 50 por cento em volume, e, de preferência, muito menos.

15 Para produzir o polipropileno multimodal de acordo com essa invenção, um modo flexível é preferido. Por essa razão, prefere-se que a composição seja produzida em dois estágios de polimerização principais, em combinação de reator em circuito fechado / reator de
20 fase gasosa.

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

Se desejado, outro componente de comonômero elastomérico, denominado borracha de etileno - propileno (EPR), como definido nessa invenção, pode ser incorporado no polímero de propileno obtido, para formar um copolímero

de propileno, como definido acima. O componente de borracha de etileno - propileno (EPR) pode ser produzido, de preferência, após a etapa de polimerização em fase gasosa (b), em uma segunda ou outras polimerizações em fase gasosa, usando um ou mais reatores de fase gasosa.

O processo é, de preferência, um processo contínuo.

De preferência, no processo para produção do polímero de propileno, como definido acima, as condições para o reator para massa da etapa (a) podem ser as seguintes:

- a temperatura está dentro da faixa de 40 a 110°C, de preferência, entre 60 e 100°C, 70 a 90°C;
- a pressão está dentro da faixa de 20 a 80 bar, de preferência, entre 30 e 60 bar;
- hidrogênio pode ser adicionado para controlar a massa molar de uma maneira conhecida de per si.

Subseqüentemente, a mistura reacional do reator para massa (massa) (etapa a) é transferida para o reator em fase gasosa, isto é, para a etapa (b), cujas condições na etapa (b) são, de preferência, as seguintes:

- a temperatura está dentro da faixa de 50 a 130°C, de preferência, entre 60 e 100°C;
- a pressão está dentro da faixa de 5 a 50 bar, de preferência, entre 15 e 35 bar;

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

O tempo de residência pode variar em ambas as zonas do reator. Em uma concretização do processo para produção do polímero de propileno, o tempo de residência no reator para massa, por exemplo, o de circuito fechado, está na faixa de 0,5 a 5 horas, por exemplo, 0,5 a 2 horas, e o tempo de residência no reator para fase gasosa vai ser geralmente de 1 a 8 horas.

Se desejado, a polimerização pode ser conduzida de uma maneira conhecida, sob condições supercríticas no reator para massa, de preferência, em circuito fechado, e/ou como um modo condensado no reator para fase gasosa.

O processo da invenção ou quaisquer concretizações dele descrito acima propicia um meio altamente viável para produção e posterior ajuste da composição de polímero de propileno dentro da invenção, por exemplo, as propriedades da composição polimérica podem ser ajustadas ou controladas de 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, tipo e proporção de um doador externo (se usado), divisão entre os componentes.

O processo mencionado acima propicia um meio muito viável para obtenção do polímero de propileno produzido em reator, como definido acima.

5 A seguir, a presente invenção é descrita por meio de exemplos.

Exemplos

10 1. Definições / Métodos de medida

As seguintes definições e métodos de determinação se aplicam à descrição geral mencionada acima da invenção, bem como aos exemplos abaixo, a menos que definidos de outro modo.

15

A. Concentração de pentad

Para a análise da concentração de mesopentad, também referida no presente relatório descritivo como análise da concentração de pentad, a análise indicada é conduzida 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).

20

25

B. Índice de multirramificação

1. Coleta de dados experimentais

O polímero é fundido a $T = 180^{\circ}\text{C}$ e esticado com a Plataforma de Teste Universal SER, como descrito abaixo, nas taxas de deformação de $d\varepsilon/dt = 0,1, 0,3, 3,0$ e 10 s^{-1} , em experimentos subsequentes. O método para coletar os dados brutos é descrito por Sentmanat et al., J. Rheol. 2005, "Measuring the Transient Elongational Rheology of Polyethylene Melts Using the SER Universal Testing Platform".

10 Ajuste experimental

Um aparelho Paar Physica MCR300, equipado com uma unidade de controle de temperatura TC30 e uma estufa CTT600 (aquecimento por convecção e radiação) e um dispositivo de extensão SERVP01-025, com sensor de temperatura e um software RHEO-PLUS/32 v.22.66, é usado.

Preparação de amostra

Pelotas estabilizadas são moldadas por compressão a 220°C (tempo de gelificação de 3 min, tempo de pressão 3 min, tempo de moldagem total $3+3 = 6$ min) em um molde, à uma pressão suficiente para evitar bolhas na amostra, resfriadas à temperatura ambiente. Dessa placa preparada de espessura de 0,7 mm, tiras de uma largura de 10 mm e um comprimento de 18 mm são cortadas.

Conferência do dispositivo SER

Em virtude das pequenas forças agindo nas amostras esticadas a espessuras finas, qualquer atrito essencial do dispositivo vai deteriorar a precisão dos resultados e precisa ser evitado.

5

Para ter certeza de que o atrito do dispositivo é inferior a um limiar de 5×10^{-3} mNm (Milli-Newtonmeter), que é necessário para medidas precisas e corretas, um procedimento de conferência é seguido, antes de cada medida.

10

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

15

- Um teste padrão com $0,3 \text{ s}^{-1}$ é conduzido com o dispositivo na temperatura do teste (180°C).

- O torque (medido em mNm) é registrado e representado graficamente contra o tempo.

20

- O torque não deve exceder um valor de 5×10^{-3} mNm, para que se tenha certeza de que o atrito do dispositivo está em uma faixa aceitavelmente baixa

Condução do experimento

25

O dispositivo é aquecido por 20 min à temperatura do teste (180°C medida com o termopar preso no dispositivo SER) com grampos, mas sem amostra. Subseqüentemente, a amostra ($0,7 \times 10 \times 18 \text{ mm}$), preparada como descrito acima, é presa por grampos no

dispositivo quente. A amostra é deixada fundir por 2 minutos $\pm$ 20 segundo, antes que o experimento seja iniciado.

5 Durante o experimento de esticamento sob atmosfera inerte (nitrogênio), a uma taxa de deformação de Hencky constante, o torque é registrado em função do tempo em condições isotérmicas (medidas e controladas com o termopar preso no dispositivo SER).

10

Após o esticamento, o dispositivo é aberto e o filme esticado (que é enrolado nos tambores) é inspecionado. A extensão homogênea é necessária. Pode ser julgada visualmente da forma do filme esticado nos
15 tambores, se o esticamento da amostra for ou não homogêneo. A fita deve ser enrolada simetricamente em ambos os tambores, mas também simetricamente nas partes superior e inferior da amostra.

20

Se o esticamento simétrico for confirmado, a viscosidade de alongamento transiente é calculada do torque registrado, como descrito abaixo.

2. Avaliação

25

Para cada uma das diferentes taxas de deformação $d\varepsilon/dt$ aplicadas, a função de crescimento de tensão interna resistente a tração η_E^+ ($d\varepsilon/dt$, t) resultante é representada graficamente contra a deformação de Hencky total ε , para

determinar o comportamento de endurecimento por deformação da massa fundida, consultar a Figura 1.

Na faixa de deformações de Hencky entre 1,0 e 3,0, a função de crescimento de tensão interna resistente a tração η_E^+ pode ser melhor ajustada com uma função:

$$\eta_E^+ (\epsilon_H) = c_1 \cdot \epsilon^c$$

na qual c_1 e c_2 são variáveis de ajuste. Essa c_2 derivada é uma medida para o comportamento de endurecimento por deformação da massa fundida e chamado índice de endurecimento por deformação (SHI).

Dependendo da arquitetura do polímero, SHI pode:

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

Isso é ilustrado na Figura 2.

Para polietileno, estruturas lineares (HDPE), ramificadas de cadeia curta (LLDPE) e hiperramificadas (LDPE) são bem conhecidas e, por conseguinte, são usadas para ilustrar a análise estrutural, com base no resultados em viscosidade de extensão. Estes são comparadas com um polipropileno com estruturas em Y e H, com relação às suas variações do comportamento de endurecimento por deformação,

em função da taxa de deformação, consultar a Figura 2 e a Tabela 1.

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

10 O primeiro polímero é um homopolímero de polipropileno
em forma em H e em Y, produzido de acordo com o pedido de
patente EP 879 830 ("A"), Exemplo 1, por ajuste da MFR com
a proporção de butadieno. Este tem uma MFR_{230/2,16} de 2,0 g
/ 10 min, um módulo de tração de 1.950 MPa e um índice de
15 ramificação g' de 0,7.

O segundo polímero é um LPDE hiperramificado
comercial, Borealis "B", produzido em um processo de alta
pressão conhecido na técnica. Este tem uma MFR_{190/2,16} de
20 4,5 e uma densidade de 923 kg/m³.

O terceiro polímero é um LLDPE ramificado de cadeia
curta, Borealis "C", produzido em um processo de baixa
pressão conhecido na técnica. Este tem uma MFR_{190/2,16} de
25 1,2 e uma densidade de 919 kg/m³.

O quarto polímero é um HDPE linear, Borealis "D",
produzido em um processo de baixa pressão conhecido na

técnica. Este tem uma MFR190/2,16 de 4,0 e uma densidade de 954 kg/m³.

Os quatro materiais de arquitetura de cadeia conhecida são investigados por meio de medida da viscosidade de alongamento transiente a 180°C, a taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10 s⁻¹. Os dados obtidos (viscosidade de alongamento transiente versus deformação de Hencky) são ajustados com uma função:

$$\eta_E^+ = c_1 \cdot \epsilon^{c_2}$$

para cada uma das taxas de deformação mencionadas. Os parâmetros c_1 e c_2 são encontrados por representação gráfica do logaritmo da viscosidade de alongamento transiente contra o logaritmo da deformação de Hencky, e condução de um ajuste linear desses dados aplicando o método dos mínimos quadrados. O parâmetro c_1 é calculado da interseção do ajuste linear dos dados $\log(\eta_E^+)$ versus $\lg(\epsilon)$ de:

$$c_1 = 10^{\text{Interseção}}$$

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

Esse procedimento é feito para todas cinco taxas de deformação, e, por conseguinte, SHI@0.1 s⁻¹, SHI@0.3s⁻¹, SHI@1.0s⁻¹, SHI@3.0s⁻¹, SHI@10s⁻¹ são determinados, consultar a Figura 1 e a Tabela 1.

Tabela 1: Valores de SHI

$d\varepsilon/dt$	I_g ($d\varepsilon/dt$)	Propriedade	PP ramificado Y e H	LDPE hiper- ramificado	LLDPE ramificado de cadeia curta	HDPE linear
			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	-	-

Do comportamento de endurecimento por deformação
5 medido pelos valores do SHI@1s⁻¹, pode-se já distinguir
claramente entre dois grupos de polímeros: linear e
ramificado de cadeia curta, que têm um SHI@1s⁻¹
significativamente menor do que 0,30. Em comparação, o
material ramificado Y e H, bem como os hiperramificados,
10 têm um SHI@1s⁻¹ significativamente maior do que 0,30.

Em comparação com o índice de endurecimento por
deformação, naquelas cinco taxas de deformação $\dot{\varepsilon}_H$ de
0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10s⁻¹, a inclinação do SHI em
15 função do logaritmo de $\dot{\varepsilon}_H$, $lg(\dot{\varepsilon}_H)$ é uma medida
característica para multirramificação. Portanto, um
índice de multirramificação (MBI) é calculado da

inclinação de uma curva de ajuste linear de SHI versus $\lg(\epsilon_H)$:

$$\text{SHI}(\epsilon_H) = c_3 + \text{MBI} * \log(\epsilon_H)$$

5 Os parâmetros c_3 e MBI são encontrados por representação gráfica do SHI contra o logaritmo da taxa de deformação $\lg(\epsilon_H)$ e condução de um ajuste linear desses dados, aplicando o método dos mínimos quadrados. Favor conferir com a Figura 2.

10

Tabela 2: Índice de multirramificação (MBI)

Propriedade	PP ramificado Y e H	LDPE hiperramificado	LLDPE ramificado de cadeia curta	HDPE Linear
	A	B	C	D
MBI	0,04	0,45	0,10	0,01

O índice de multirramificação (MBI) permite então distinguir entre polímeros ramificados Y ou H, que apresentam um MBI menor do que 0,05 e os polímeros hiperramificados, que apresentam um MBI maior do que 0,15. Além disso, permite distinguir entre polímeros ramificados de cadeia curta, com MBI superior a 0,10, e materiais lineares, que têm um MBI inferior a 0,10.

20 Resultados similares podem ser observados quando da comparação de diferentes polipropilenos, isto é, polipropilenos com ramificação bastante alta têm valores de SHI e MBI mais altos, respectivamente, comparados com

as suas contrapartes lineares. Similares ao polietileno hiperramificados, os novos polipropilenos desenvolvidos apresentam um alto grau de ramificação. No entanto, os polipropilenos de acordo com a presente invenção são

5 claramente distinguidos nos valores de SHI e MBI, quando comparados aos polietileno hiperramificados conhecidos. Sem que se esteja ligado a essa teoria, acredita-se que os diferentes valores de SHI e MBI são o resultado de uma arquitetura de ramificação diferente. Por essa razão, os

10 novos quatro polipropilenos ramificados de acordo com esta invenção são designados como multirramificados.

Combinando ambos o índice de endurecimento por deformação (SHI) e o índice de multirramificação (MBI), a arquitetura de cadeia pode ser determinada, como indicado

15 na Tabela 3:

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

Propriedade	ramificado Y e H	hiperramificado/ multirramificado	ramificado de cadeia curta	linear
SHI@1,00s ⁻¹	> 0,30	> 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
MBI	≤ 0,10	> 0,10	≤ 0,10	≤ 0,10

C. Outros métodos de medida

Distribuição de tamanhos de partículas: A distribuição de tamanhos de partículas é medida por contador Coulter LS 200, à temperatura ambiente, com n-heptano como meio.

5 **NMR**

Medidas de espectroscopia NMR:

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

15

A medida de NMR foi usada para determinar a concentração de pentad mmmm de uma maneira bem conhecida na técnica.

20 **Peso molecular numérico médio (M_n), peso molecular ponderal médio (M_w) e distribuição de peso molecular (MWD):** são determinados por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) usando o instrumento GPCV da Waters Alliance com viscosímetro em linha. A temperatura da estufa é de 25 140°C. Triclorobenzeno é usado como um solvente (ISO 16014).

Temperatura de fusão T_m , temperatura de cristalização T_c e grau de cristalinidade: medidos com calorimetria

diferencial de varredura (DSC) Mettler TA820 em amostras de 5 - 10 mg. Ambas as curvas de cristalização e fusão foram obtidas durante varreduras de resfriamento e aquecimento a 10°C/min, entre 30 e 225°C. As temperaturas de fusão e cristalização foram tiradas dos picos das endotermas e exotermas.

10 Também, as entalpias de fusão e cristalização (H_m e H_c) foram medidas pelo método DSC de acordo com a norma ISO 11357-3.

MFR₂: medido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

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

20 **Teor de comonômero**: é medido com espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calibrada com ¹³C-NMR. Quando da medida do teor de etileno em polipropileno, um filme fino da amostra (espessura em torno de 250 µm) foi preparado por compressão a quente. A área do pico de absorção de -CH₂- (800-650 cm⁻¹) foi medida com o espectrômetro Perkin Elmer FTIR 1600. O método foi
25 calibrado pelos dados de teor de etileno, medido por ¹³C-NMR.

Porosidade: é medida de acordo com a norma DIN 66135.

Área superficial: é medida de acordo com a norma ISO 9277.

3. Exemplos

Exemplo 1 (comparação)

5

Um catalisador de metalloceno suportado por sílica (I) foi preparado de acordo com o pedido de patente internacional WO 01/48034 (Exemplo 27). A porosidade do suporte é de 1,6 mL/g. Um metalloceno assimétrico, 10 dicloreto de dimetilsilandiíla e [(2-metil-(4'-t-butil)-4-fenilindenil)(2-isopropil-(4'-t-butil)-4-fenilindenil)] zircônio, foi usado.

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado 15 para polimerizações de propileno. 110 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados ao reator. Um volume de 0,2 mL de trietilalumínio (100%, comprado da Crompton) foi alimentado como um removedor e 3,7 mmol de hidrogênio 20 (qualidade 6,0, fornecido pela Aga), como agente de transferência de cadeia. A temperatura do reator foi ajustado a 30°C. 21 mg de catalisador foram descarregados no reator com sobrepressão de nitrogênio. O reator foi aquecido até 60°C, em um período de cerca 25 de 14 minutos. A polimerização foi continuada por 30 minutos a 60°C, depois propileno foi descarregado, o polímero foi seco e pesado.

O rendimento do polímero foi de um peso de 182 g.

O SHI@1s^{-1} é de 0,29. O MBI é 0,04. O g' é 1,00. Isso indica uma estrutura linear. A $\text{MFR}_{230/2,16}$ é de 7,9 g/10 min. A temperatura de fusão é de 155°C.

5

Exemplo 2 (comparação)

O catalisador (II) foi preparado como descrito no Exemplo 5 do pedido de patente internacional WO
10 03/051934.

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado para polimerizações de propileno. 1.110 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram
15 alimentados ao reator. Um volume de 0,1 mL de trietilalumínio (100%, comprado da Crompton) foi alimentado como um removedor e 15 mmol de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido pela Aga), como agente de transferência de cadeia. A temperatura do reator foi
20 ajustada a 30°C. 21 mg de catalisador foram descarregados no reator com sobrepressão de nitrogênio. O reator foi aquecido até 70°C, em um período de cerca de 14 minutos. A polimerização foi continuada por 50 minutos a 70°C, depois propileno foi descarregado, 5
25 mmol de hidrogênio foram alimentados e a pressão do reator foi aumentada para 20 bar por alimentação de propileno (gasoso). A polimerização continuou em fase gasosa por 210 minutos, depois o reator foi inflamado, o polímero foi seco e pesado.

O rendimento do polímero foi de um peso de 790 g, que é igual à produtividade de 36,9 kg de polipropileno / g de catalisador.

5

O $SHI@1,00s^{-1}$ é de 0,15. O MBI é 0,12. O g' é 0,95. Isso indica uma estrutura ramificada de cadeia curta (SCB).

10 **Exemplo 3 (inventivo)**

Um catalisador sem suporte (III) foi preparado, como descrito no Exemplo 5 do pedido de patente internacional WO 03/051934, enquanto usando um metalloceno assimétrico, 15 dicloreto de dimetilsilandiíla e [(2-metil-(4'-t-butyl)-4-fenilindenil)(2-isopropil-(4'-t-butyl)-4-fenilindenil)] zircônio.

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado 20 para polimerizações de propileno. 1.100 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados ao reator. 0,1 mL de trietilalumínio (100%, comprado da Crompton) foi alimentado como um removedor e 3,7 mmol de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido pela 25 Aga), como agente de transferência de cadeia. A temperatura do reator foi ajustada a 30°C. 20 mg de catalisador foram descarregados no reator com sobrepressão de nitrogênio. O reator foi aquecido até 70°C, em um período de cerca de 14 minutos. A

polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C, depois propileno foi descarregado, o polímero foi seco e pesado.

5 O rendimento do polímero foi de um peso de 390 g.

O SHI@1s^{-1} é de 0,55. O MBI é 0,32. O g' é 0,70. A MFR é 10,7. Isso indica uma estrutura multirramificada. Mais dados são apresentados na Tabela 4 e na Figura 4.

10

Exemplo 4 (inventivo)

O mesmo catalisador (III) que aquele do Exemplo 3 foi usado.

15

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado para polimerizações de propileno. 1.100 g de propileno líquido + 50 g de etileno (grau de polimerização Borealis) foram alimentados ao reator. 0,1 mL de trietilalumínio (100%, comprado da Crompton) foi alimentado como um removedor e 7,5 mmol de hidrogênio (qualidade 6,0, fornecido pela Aga), como agente de transferência de cadeia. A temperatura do reator foi ajustada a 30°C. 21 mg de catalisador foram

20

25 descarregados no reator com sobrepressão de nitrogênio. O reator foi aquecido até 70°C, em um período de cerca de 14 minutos. A polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C, depois propileno foi descarregado, o

polímero foi seco e pesado. O teor de etileno total é de 4,2% em peso. O ponto de fusão é de 125,6°C.

O rendimento do polímero foi de um peso de 258 g.

5

O $SHI@1s^{-1}$ é de 0,66. O MBI é 0,28. O g' é 0,70. A MFR é 8,6. Isso indica uma estrutura multirramificada. Mais dados são apresentados na Tabela 4 e na Figura 4.

10 Tabela 4: Resultados

Propriedade	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Catalisador		I	III	III
Porosidade [ml/g]	1,6	Não poroso	Não poroso	Não poroso
Tipo de polímero	Homopolímero	Homopolíme- ro	Homopolímero	Copolímero
$M_{FR230/2,16}$ [g/10min]	7,9	2,8	10,7	8,6
g'	1,0	0,95	0,7	0,7
$SHI@0,1s^{-1}$			0,14	0,34
$SHI@0,3s^{-1}$	0,24	0,22	0,50	0,40
$SHI@1,0s^{-1}$	0,29	0,15	0,55	0,66
$SHI@3,0s^{-1}$	0,17	0,28	0,66	0,71
$SHI@10s^{-1}$	0,34	0,38		
MBI	0,04	0,12	0,32	0,28
Estrutura	Linear	SCB	Multirrami- ficado	Multirrami- ficado
mmmm	0,96	0,95	0,96	
T_m [°C]	155	151	155	125,6

REIVINDICAÇÕES

1. Polipropileno caracterizado pelo fato de que tem um índice de endurecimento por deformação (SHI) de pelo
5 menos 0,15, em que o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento por deformação (SHI) em função do logaritmo decimal da taxa de deformação de Hencky ($\log (d\varepsilon/dt)$), em que:

10 $d\varepsilon/dt$ é a taxa de deformação;

ε é a deformação de Hencky; e

o índice de endurecimento por deformação (SHI) é medido a 180°C, em que o índice de endurecimento por deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo decimal da
15 função de crescimento de tensão interna resistente a tração ($\log (\eta_E^+)$) em função do logaritmo decimal da taxa de deformação de Hencky ($\log (\varepsilon)$), na faixa das deformações de Hencky entre 1 e 3.

20 2. Polipropileno de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polipropileno tem um índice de ramificação g' inferior a 1,00.

3. Polipropileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2,
25 caracterizado pelo fato de que tem um índice de

endurecimento por deformação (SHI@1s^{-1}) de pelo menos 0,30, medido por uma taxa de deformação ($d\epsilon/dt$) de $1,00 \text{ s}^{-1}$, a uma temperatura de 180°C .

5 4. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que tem uma taxa de escoamento em fusão MFR_2 , medida a 230°C , na faixa de 0,01 a 1.000,00 g/10 min.

10 5. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que tem uma concentração de pentad mmmm superior a 90%.

15 6. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que tem um ponto de fusão T_m de pelo menos 125°C .

20 7. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que é multimodal.

8. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que é homopolímero de propileno.

9. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que é copolímero de propileno.

5 10. Propileno de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o comonômero é etileno.

11. Propileno de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a proporção total de
10 comonômero no copolímero de propileno é de até 30% em peso.

12. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 11, caracterizado pelo fato de que o copolímero de propileno compreende uma matriz de
15 polipropileno e uma borracha de etileno - propileno (EPR).

13. Propileno de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a borracha de etileno - propileno (EPR) no copolímero de propileno é de até 70% em
20 peso.

14. Propileno de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a borracha de etileno - propileno (EPR) tem um teor de etileno de até 50% em peso.

15. Polipropileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de que foi produzido na presença de um sistema de catalisador, compreendendo um catalisador assimétrico, em que o sistema
5 catalisador tem uma porosidade inferior a 1,40 mL/g.

16. Propileno de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o catalisador assimétrico é dicloreto de dimetilsilandiíla e [(2-metil-(4'-t-butyl)-4-
10 fenilindenil)(2-isopropil-(4'-t-butyl)-4-fenilindenil)] zircônio.

Figura 1

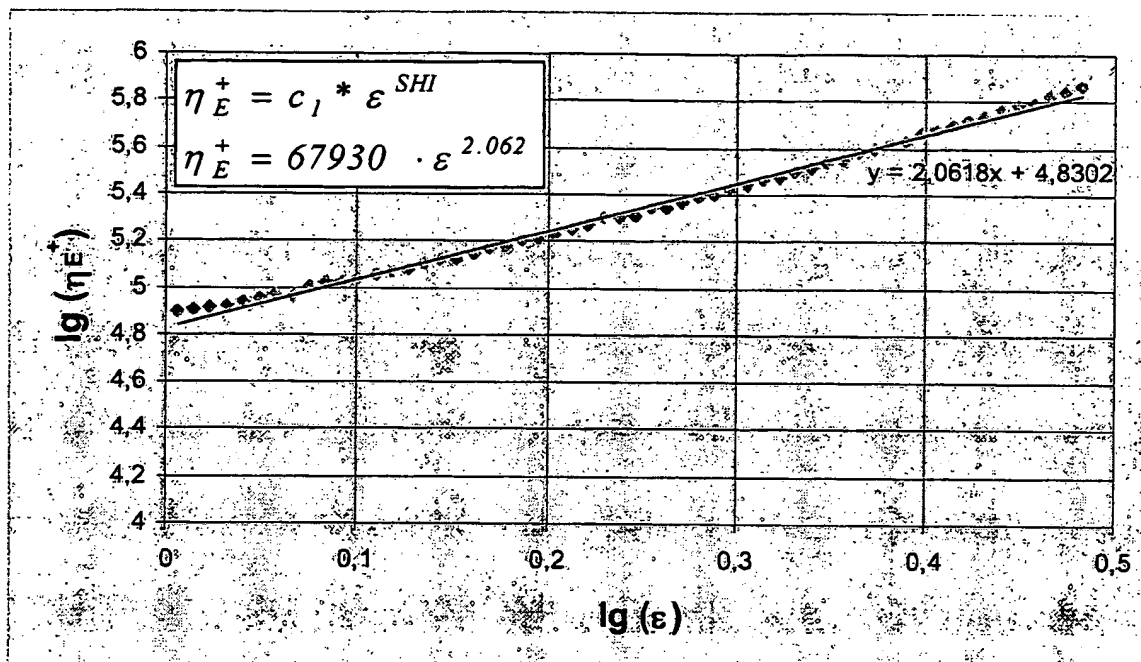


Figura 2

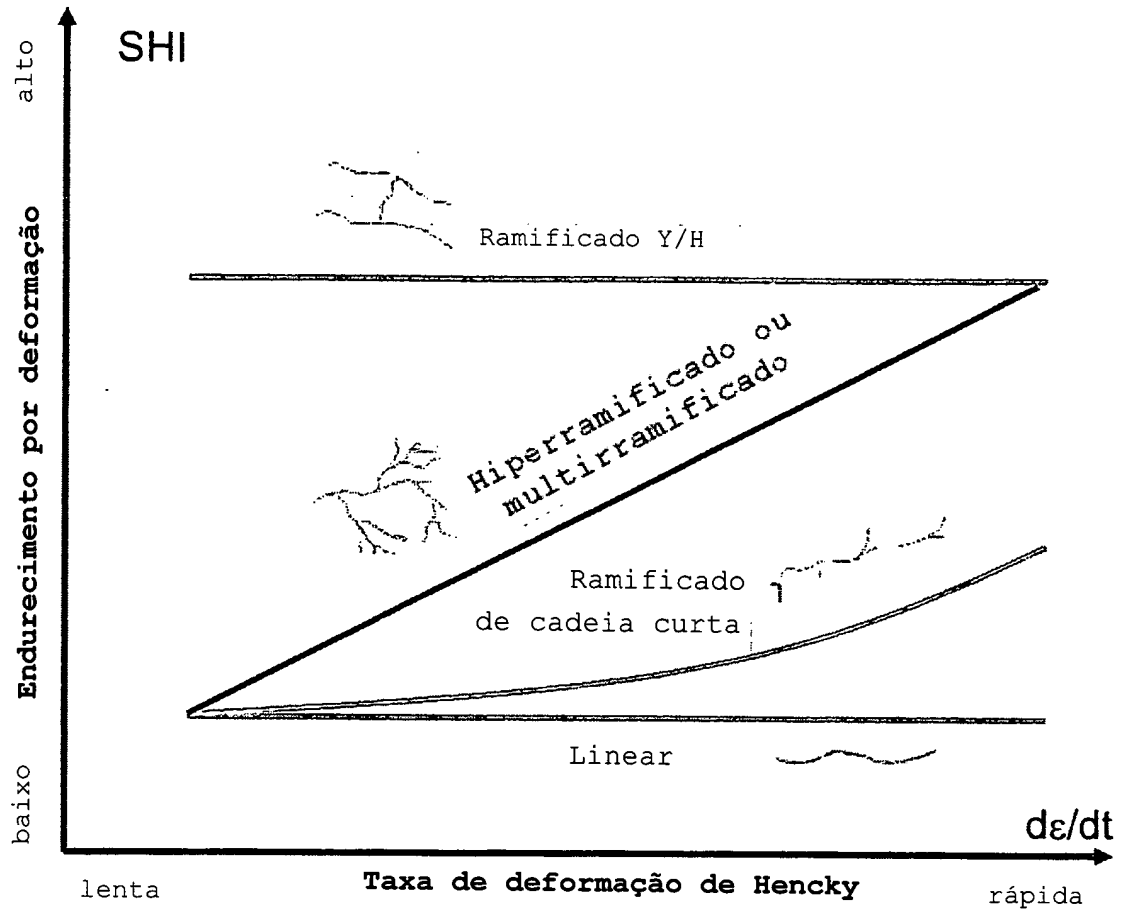


Figura 3

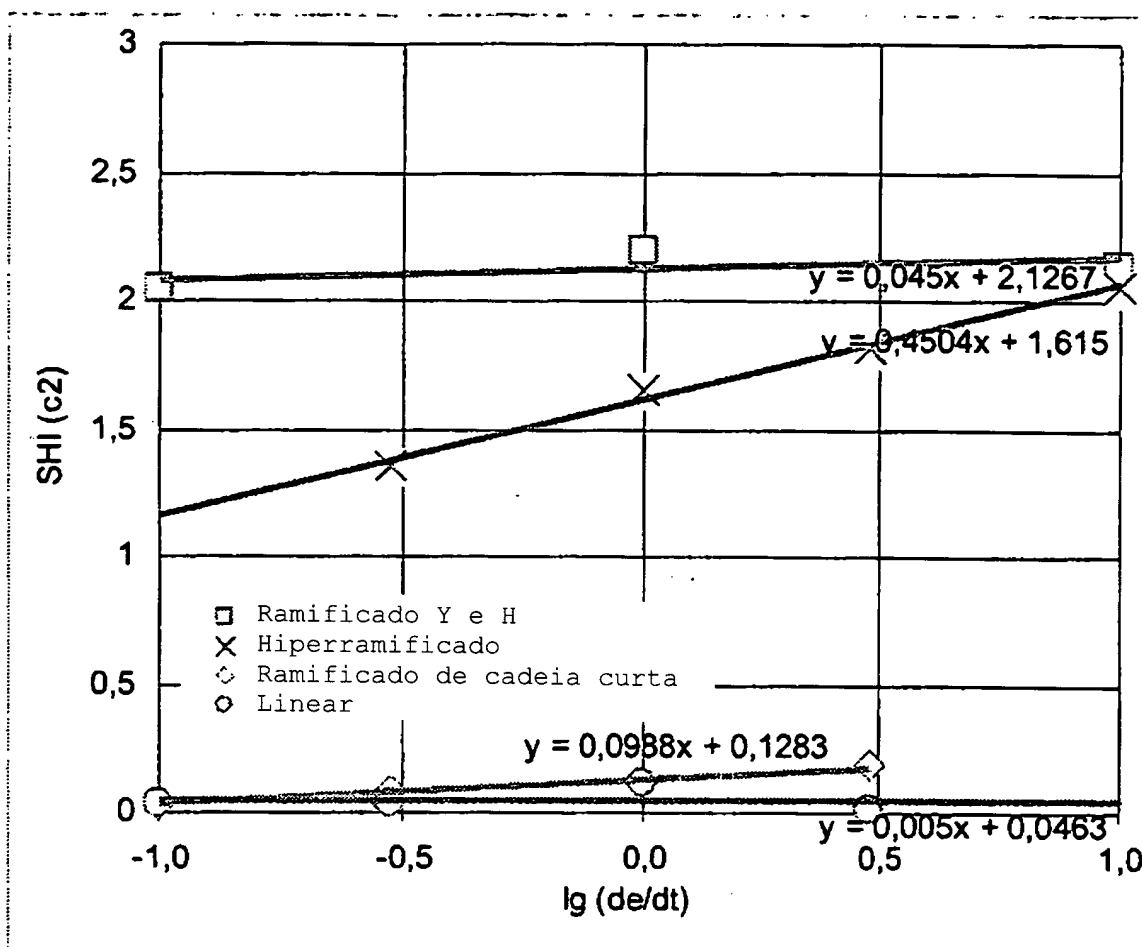
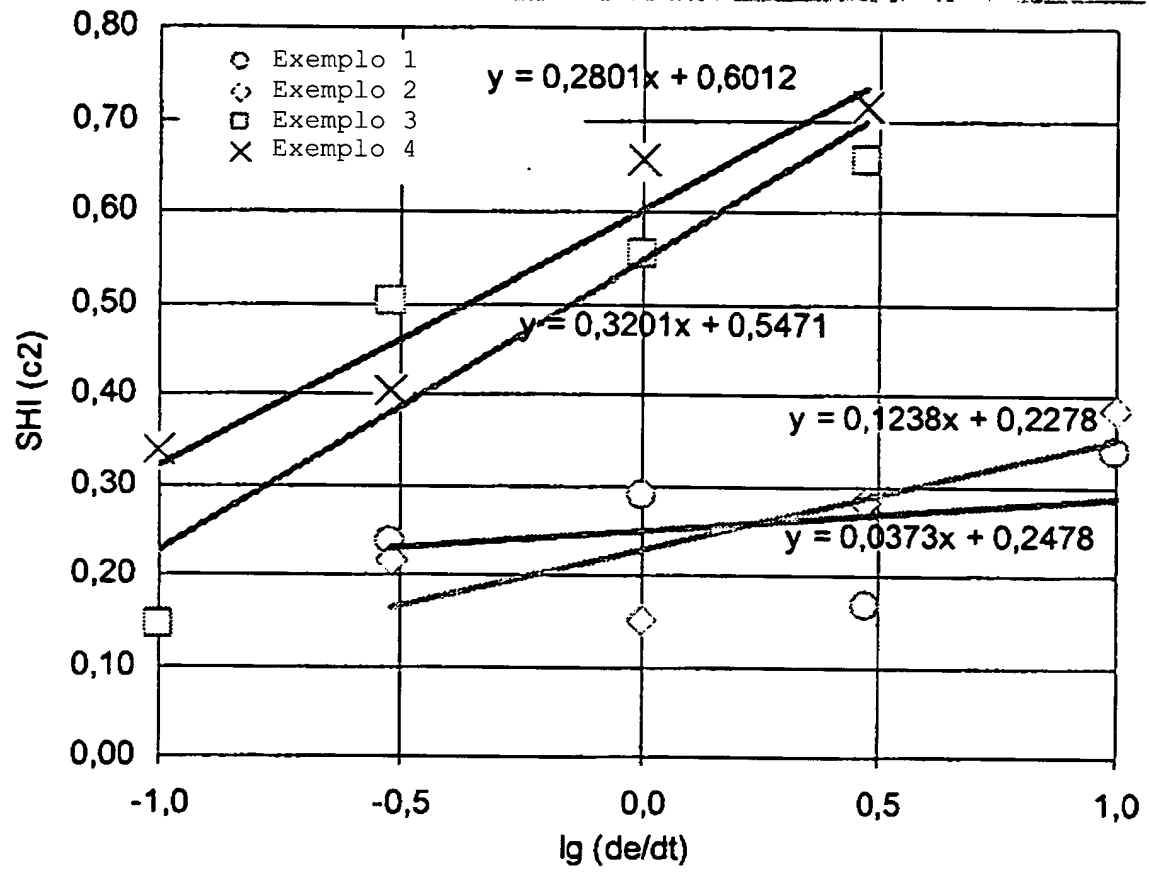


Figura 4



1/1

RESUMO

PLO7104 S4-5

"POLIPROPILENO"

Polipropileno multirramificado tendo um g' inferior a
1,00.