



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1580207 E**

(51) Classificação Internacional:
C08F 297/08 (2006.01) **C08F 210/06** (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2002.06.26	(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY P.O.BOX 330 06101 PORVOO FI
(30) Prioridade(s): 2001.06.27 EP 0111547	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.09.28	(72) Inventor(es): PIRJO JÄÄSKELÄINEN NORBERT HAFNER PÄIVI PITKÄNEN MARKUS GAHLEITNER OLLI TUOMINEN FI AT FI AT FI
(45) Data e BPI da concessão: 2006.10.12 001/2007	(74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COPOLÍMERO ESTATÍSTICO DE PROPILENO E PROCESSO PARA A SUA PRODUÇÃO**

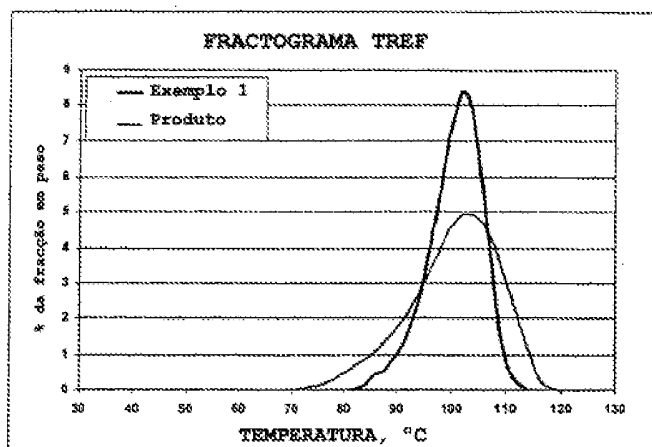
(57) Resumo:

RESUMO**"COPOLÍMERO ESTATÍSTICO DE PROPILENO
E PROCESSO PARA A SUA PRODUÇÃO"**

Um copolímero estatístico de propileno preparado por copolimerização de propileno com um comonómero, sendo o comonómero etileno ou uma α -olefina compreendendo pelo menos quatro átomos de carbono, em que o copolímero estatístico é um polímero unimodal e o intervalo de eluição determinado pelo método TREF é dado pela equação

$$Y \leq 4,5 \cdot m + 16$$

em que Y é o intervalo de eluição em °C e m é a percentagem de etileno no copolímero em % em peso.

**Fig.1**

DESCRIÇÃO

"COPOLÍMERO ESTATÍSTICO DE PROPILENO E PROCESSO PARA A SUA PRODUÇÃO"

A presente invenção está relacionada com um copolímero estatístico de propileno preparado por copolimerização de propileno com um comonómero, sendo o comonómero etileno ou uma α -olefina compreendendo pelo menos quatro átomos de carbono, em particular etileno.

Os copolímeros estatísticos de propileno, em particular quando o comonómero é etileno, encontraram várias aplicações, por exemplo na produção de películas de polímero, de artigos produzidos por moldagem por sopro ou moldagem por injeção, de fibras e tubos. Entre estas aplicações, a mais importante é a utilização para a produção de películas. Estas películas podem, por exemplo, ser utilizadas em embalagem como em embalagem para alimentos.

Em geral, para a produção de copolímeros estatísticos de propileno, o propileno é copolimerizado com uma α -olefina numa reacção em suspensão ou polimerização em fase gasosa na presença de um catalisador adequado. A quantidade de comonómero geralmente não excede 10% mol do polímero total.

Na produção deste tipo de copolímero estatístico é desejável que o comonomero no polímero final esteja distribuído aleatoriamente, *i.e.*, que as unidades de comonomero não formem blocos compreendendo apenas essas unidades de comonomero mas que estejam antes distribuídas de forma regular como unidades simples no seio dos blocos de polipropileno que constituem essencialmente as cadeias do polímero.

Os processos convencionais para a produção de copolímeros estatísticos de propileno geralmente só permitem a produção de copolímeros com uma distribuição de comonomeros pré-determinada. Esta distribuição pode ser ajustada apenas em grau limitado através da variação da temperatura do processo.

Sabe-se, porém, que importantes propriedades do co-polímero como a transparência de uma película que compreende o copolímero ou o teor de solúveis em xileno do copolímero são influenciadas de forma decisiva pela distribuição de comonomero.

Verificou-se também que em comonomeros estatísticos de propileno produzidos de acordo com processos convencionais, os comonomeros concentram-se em cadeias de polímeros curtas. Isto afecta negativamente as propriedades do material polimérico e aumenta o teor indesejado de solúveis em xileno.

É por isso um objecto da presente invenção proporcionar materiais de copolímero estatístico de propileno com propriedades que possam ser ajustadas pelo desenho à medida da distribuição de comonomero.

Outro objecto da presente invenção consiste em proporcionar copolímeros estatísticos de propileno com um teor reduzido de solúveis em xileno.

A presente invenção baseia-se na constatação de que os objectos acima referidos podem ser conseguidos por um polímero estatístico de propileno, que pode ser obtido por um processo em vários passos para a produção de copolímeros estatísticos de propileno que compreende pelo menos duas zonas reaccionais em que a copolimerização do propileno e do comonomero subsequentemente é realizada de forma que as duas zonas reaccionais diferentes operam a diferentes temperaturas.

Os polipropilenos da presente invenção podem ser produzidos por um processo para preparar um comonomero estatístico de propileno que compreende a polimerização do propileno com um comonomero, em que o referido comonomero é etileno ou uma α -olefina que compreende pelo menos quatro átomos de carbono, na presença de um catalisador num processo em vários passos que compreende a polimerização de propileno com um comonomero numa primeira zona reaccional incluindo pelo menos um reactor de suspensão para dar um primeiro produto de polimerização, transferência do referido primeiro produto para uma segunda zona reaccional

incluindo pelo menos um reactor em fase gasosa e polimerização de propileno com um comonómero no referido reactor em fase gasosa na presença do referido primeiro produto de polimerização, em que a temperatura no reactor em fase gasosa é pelo menos 10°C superior à temperatura no reactor de suspensão.

Os copolímeros estatísticos de propileno da invenção podem ter uma distribuição de etileno desenhada à medida e é por isso possível ajustar as propriedades do polímero produzido. Assim, as propriedades do polímero podem ser adoptadas de acordo com a aplicação desejada de forma a que os polímeros sejam obtidos com excelentes propriedades para muitos tipos de aplicações. Por exemplo, é possível obter um copolímero estatístico de propileno com uma distribuição de comonómero muito estreita por um lado e, por outro lado, um polímero com uma distribuição de comonómero multi- ou bimodal muito larga conforme desejado, por exemplo, para aplicações em películas.

Além disso, uma vantagem do processo é o facto de, devido à distribuição de comonómeros desenhada à medida, geralmente se obter polímeros com um baixo teor de solúveis em xileno (XS). Assim, evitam-se problemas no processo que podem ser causados por polímeros com um teor de XS mais elevado. Além disso, mesmo quando se obtêm polímeros com um teor de XS relativamente elevado, estes valores de XS não são nocivos devido à vantajosa distribuição de comonómeros.

Por exemplo, para a aplicação mais importante dos copolímeros estatísticos de propileno como materiais de película a invenção proporciona copolímeros com temperatura inicial de selagem SIT baixa, boas propriedades ópticas como boa transparência e brilho elevado, elevada resistência mecânica e elevada maciez da película.

No entanto, através do processo, também é possível ajustar e assim otimizar as propriedades do copolímero estatístico produzido em relação a outras aplicações como moldagem por sopro, moldagem por injeção, aplicações em fibras e tubos. Por exemplo, os produtos de moldagem por sopro e moldagem por injeção feitos a partir dos copolímeros de acordo com a invenção têm boas propriedades ópticas, brilho e elevada resistência mecânica. Além disso, ocorrem menos problemas de sabor e odor.

Outra vantagem da invenção é o facto do polímero poder ter um teor elevado de comómero, particularmente um elevado teor de etileno, que quando utilizado em aplicações de película não conduz a um desenvolvimento excessivo da película, proporcionado e mantendo deste modo boas propriedades ópticas, especialmente a transparência da película.

No processo para a produção do polipropileno de acordo com a invenção a temperatura no reactor em fase gasosa é pelo menos 10°C e mais preferencialmente pelo menos 15°C superior à temperatura no reactor de suspensão.

O teor de comómero do produto produzido no

reactor em fase gasosa pode ser inferior, igual ou superior ao do produto produzido no reactor de suspensão.

É evidente que, devido à natureza de vários passos do processo ambos os produtos, após serem produzidos estão inseparavelmente misturados um com o outro. As propriedades do produto produzido nos reactores em fase gasosa como o seu teor de etileno podem porém ser determinadas pela consideração dos valores correspondentes para o produto do reactor de suspensão e o polímero final tomando em consideração a divisão de produção.

Preferencialmente, no processo, o teor de comonómero do produto produzido no reactor em fase gasosa é igual ou superior ao do produto produzido no reactor de suspensão e é particularmente preferido que o teor de comonómero do produto produzido no reactor em fase gasosa seja superior ao do produto produzido no reactor de suspensão.

Esta forma de realização preferida do processo aumenta mais a flexibilidade do processo em relação ao desenho à medida da distribuição de comonómero e assim as propriedades de adaptação do polímero produzido.

Preferencialmente, o teor de comonómero do produto produzido no reactor em fase gasosa é pelo menos 0,5% em peso, mais preferencialmente pelo menos 1% em peso superior ao do produto produzido no reactor de suspensão.

É mais preferido que o comonomero utilizado no processo e por isso contido no polímero da invenção seja etileno. Os copolímeros estatísticos de propileno-etileno são particularmente adequados para as aplicações acima referidas.

No processo é também preferido que o teor de etileno do produto produzido no reactor de suspensão seja desde 2 a 6% em peso, mais preferencialmente desde 2 a 4% em peso.

É ainda mais preferido que o teor de etileno do produto produzido no reactor em fase gasosa seja desde 3 a 12% em peso, mais preferencialmente desde 4 até 10% em peso.

"Reactor de suspensão" designa qualquer reactor como um reactor com agitação contínuo ou simples ou reactor de tipo "loop" funcionando em massa ou suspensão, incluindo condições supercríticas em que o polímero se forma em forma de partículas.

Preferencialmente, o reactor de suspensão no processo funciona como um reactor em massa. "Em massa" significa uma polimerização num meio reaccional que compreende pelo menos 60% em peso de monómero.

Preferencialmente, o reactor em massa é um reactor em circuito fechado.

No processo, é mais preferido que a temperatura no reactor de suspensão seja de 70°C ou superior.

No processo, é ainda mais preferido que a temperatura no reactor em fase gasosa seja de 80°C ou superior, mais preferencialmente de 85°C ou superior.

No processo é produzido uma parte do copolímero estatístico de propileno final em cada um dos diferentes reactores - reactor de suspensão e reactor em fase gasosa. Esta produção dividida entre os reactores pode ser ajustada de acordo com as propriedades desejadas do copolímero produzido.

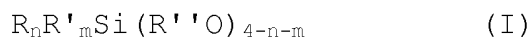
É preferido que a produção dividida entre o reactor de suspensão e o reactor em fase gasosa seja de desde 30:70 a 70:30, é mais preferido que seja desde 40:60 a 60:40 e ainda mais preferido que seja desde 45:55 a 55:45.

No processo podem ser utilizados todos os catalisadores adequados para a polimerização do propileno com etileno ou uma α -olefina como catalisadores de sítio único e catalisadores de Ziegler-Natta. Se se utilizar catalisadores de sítio único, são preferidos os descritos no WO 95/12627 e WO 00/34341.

Numa forma de realização preferida do processo, é utilizado um sistema de catalisador tipo Ziegler-Natta que compreende um componente catalisador (compreendendo também

componente catalisador de vinilo modificado), um componente co-catalisador e um doador de electrões externo. Estes sistemas de catalisador estão descritos, por exemplo, na Patente US nº 5 234 879, no WO 92/19653, WO 92/19658 e WO 99/33843 e os sistemas que compreendem componentes catalisadores de vinilo modificados no WO 99/24478 e WO 99/24479. O teor destes documentos está aqui incluído por referência.

Geralmente, os doadores externos são doadores baseados em silano com a fórmula (I)



em que

R e R' podem ser iguais ou diferentes e significam um grupo alifático linear, ramificado ou cíclico ou aromático;

R'' é metilo ou etilo;

n é um número inteiro de 0 a 3;

m é um número inteiro de 0 a 3; e

n+m é 1 a 3.

Os grupos alifáticos nos significados de R e R' podem ser saturados ou insaturados.

Preferencialmente, R e R' são hidrocarbonetos lineares C₁ a C₁₂ que incluem metilo, etilo, propilo, butilo, octilo e decanilo. Como exemplo de grupos C₁₋₈ alquilo ramificados saturados adequados, pode referir-se os seguintes: isopropilo, isobutilo, isopentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo e neopentilo. Os grupos alifáticos cíclicos que contêm 4 a 8 átomos de carbono compreendem, por exemplo, ciclopentilo, ciclo-hexilo, metilciclopentilo e ciclo-heptilo.

De acordo com o presente processo os doadores utilizados podem ser doadores fortemente coordenadores que formam complexos relativamente fortes com a superfície catalisadora, principalmente com a superfície MgCl₂ na presença de alquil alumínio e TiCl₄.

Tipicamente, este tipo de doadores têm a estrutura de fórmula geral (II):



em que R'''' é um grupo ramificado alifático ou cíclico ou aromático e n é 1 ou 2, preferencialmente 2 [Harkonen et al., *Macromol. Chem.* **192** (1991) 2857-2863].

Em particular, o dador externo é seleccionado do grupo que consiste em diciclopentil dimetoxisilano, diisopropil dimetoxisilano, di-isobutil dimetoxisilano e di-*terc*-butil dimetoxisilano, mais preferencialmente diciclopentil dimetoxisilano (doador D).

Opcionalmente, os principais passos de polimerização podem ser precedidos por uma pré-polimerização em que é produzido até 10% em peso, preferencialmente 0,1 até 10% em peso, e mais preferencialmente 0,5 até 5% em peso da quantidade total do polímero.

A presente invenção está relacionada com um copolímero estatístico de propileno que pode ser obtido pelo processo acima descrito.

A invenção proporciona um copolímero estatístico de propileno preparado pela copolimerização de propileno com um comonómero, sendo o comonómero etileno ou uma α -olefina que compreende pelo menos quatro átomos de carbono.

O TREF (Fracionamento por eluição e elevação da temperatura) é um método comum para fraccionar poliolefinas de acordo com as suas diferenças de solubilidade. Foi demonstrado para polipropileno que os fractogramas TREF reflectem qualitativamente a distribuição de isotaticidade no polímero. O comprimento médio das cadeias isotáticas aumenta quase linearmente com a elevação da temperatura de eluição (P. Ville *et al.*, *Polymer* **42** (2001) 1953-1967). Os resultados mostraram também que o TREF não fracciona estritamente polipropileno de acordo com a tacticidade mas de acordo com as sequências cristalizáveis mais compridas da cadeia. A solubilidade de uma cadeia de polímero de polipropileno é então influenciada apenas pela concentração e distribuição dos defeitos estereoquímicos.

De acordo com a invenção verificou-se que o presente processo proporciona uma distribuição de comonomero regular no copolímero de propileno da invenção. Os comonomeros actuam como defeitos estereoquímicos e assim interrompem a sequência de monómeros de propileno isotácticos. Através de uma distribuição regular dos comonomeros obtém-se uma distribuição regular de defeitos estereoquímicos, *i.e.*, é possível através do processo da invenção desenhar à medida a distribuição de defeitos e deste modo a distribuição de isotacticidade do polímero de polipropileno.

É assim possível determinar a distribuição de comonomero e do mesmo modo a sua modalidade através do método TREF que está descrito em pormenor na secção dos exemplos.

O termo "modalidade da distribuição de comonomero do copolímero" refere-se à forma da curva no fractograma TREF, *i.e.*, a aparência do gráfico que mostra a fracção do peso do polímero como função da sua temperatura de solução.

Se o polímero for produzido num processo em vários passos, por exemplo, pela utilização de vários teores de etileno em cada reactor, cada uma das diferentes fracções de polímero nos diferentes reactores terá a sua própria distribuição de comonomero que poderá variar consideravelmente. A curva TREF do polímero resultante

final é então obtida como uma sobreposição das curvas TREF das diferentes fracções de polímero.

Assim, esta curva mostrará por exemplo dois ou mais máximos diferentes, um máximo e um ou mais picos, ou será pelo menos distintamente alargada em relação às curvas das fracções individuais. A curva TREF tem esta forma para que para um especialista na técnica seja evidente que a curva alargada tem origem numa sobreposição de duas ou mais curvas TREF diferentes e assim mostra uma distribuição de etileno multimodal.

Um polímero que apresenta uma curva TREF como a anteriormente referida é designado como tendo uma "distribuição de comonomero multimodal".

Assim, "distribuição de comonomero bimodal" designa o caso em que a curva TREF do polímero final tem origem em duas fracções de polímero com distribuição de etileno diferentes. Estas curvas TREF por exemplo apresentam dois máximos diferentes, um máximo e um pico ou é distintamente alargada. Tem uma forma tal que para o especialista na técnica seja é que a curva tem origem numa sobreposição de duas curvas TREF diferentes.

O intervalo de eluição designa a gama de temperatura da eluição do polímero determinada a partir da curva TREF, *i.e.*, a gama de temperatura $T_{\text{fim}} - T_{\text{início}}$ em que T_{fim} significa a temperatura a que a última fracção de

polímero é eluída, i.e., a esta temperatura o polímero foi completamente eluído da coluna, e $T_{\text{início}}$ significa a temperatura a que o polímero começa a eluir, i.e., quando a primeira fracção do polímero é eluída (fracção de peso eluído > 0).

O copolímero desta forma de realização é preferencialmente produzido de acordo com o presente processo e de todas as formas de realização do processo é mais preferido quando o teor de etileno dos produtos do reactor de suspensão e reactor em fase gasosa é diferente.

A presente invenção proporciona um copolímero estatístico de propileno preparado pela copolimerização de propileno com um comonomero, sendo o comonomero etileno ou uma α -olefina que compreende pelo menos quatro átomos de carbono, em que o copolímero estatístico é um polímero unimodal e o intervalo de eluição é determinado pela equação

$$Y \leq 4,5 \cdot m + 16$$

em que Y é o intervalo de eluição em °C e

m é a percentagem de etileno no copolímero em % em peso.

Estes polímeros unimodais são preferencialmente produzidos pelo processo da invenção em que o teor de etileno dos produtos do reactor de suspensão e do reactor em fase gasosa é igual.

As formas de realização a seguir descritas estão relacionadas com todas as formas de realização do polímero da invenção como apropriado.

Em todos os copolímeros estatísticos de propileno de acordo com a invenção, a quantidade de componentes que eluem a temperaturas até 90°C determinada de acordo com o método TREF está preferencialmente abaixo de 50% em peso da quantidade total de copolímero.

Além disso, é preferido que no copolímero estatístico de propileno da invenção, o comonomero seja etileno.

É mais preferido que o teor total de etileno do copolímero seja 3% em peso ou superior, mais preferencialmente 5% em peso ou superior.

É mais preferido que o teor total de etileno do copolímero seja 12% em peso ou inferior, mais preferencialmente 8% ou inferior.

Outra vantagem do copolímero da invenção é que em particular os copolímeros com elevado teor de etileno >4% em peso têm um teor comparativamente baixo de solúveis em xileno.

Preferencialmente, o copolímero da invenção tem

um teor de solúveis em xileno desde 4 a 24% em peso, mais preferencialmente desde 5 a 15% em peso e ainda mais preferencialmente desde 6 até 10% em peso.

Os copolímeros estatísticos de propileno da invenção sendo o comonómero etileno geralmente têm um MFR₂ desde 0,5 a 100, preferencialmente desde 1 a 20.

A distribuição de peso molecular com uma polidispersidade M_w/M_n do copolímero da invenção é geralmente desde 2 a 8, preferencialmente desde 3 a 6.

Em algumas aplicações como película de alta claridade e embalagem de parede fina é vantajoso ter uma MWD estreita. A massa molar e a MWD de polipropileno podem ser modificadas por cracking químico das cadeias de polímeros, frequentemente chamada viscorredução para aumentar as propriedades de fluxo do polímero. A viscorredução é realizada no passo de extrusão utilizando peróxidos orgânicos com massa molar relativamente elevada de um modo controlado. Estatisticamente cadeias com massa molar mais elevada são clivadas mais frequentemente do que as moléculas com massa molar mais baixa, resultando no decréscimo geral da massa molar média e estreitamento da MWD e redução dos valores SHI. A quantidade de peróxido alimentado no extrusor é controlada para conseguir a massa molar e MWD desejadas e depende do MFR₂ do produto do reactor.

O índice de polidispersidade, PI, que é calculado a partir do ponto de cruzamento de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ indica também a MWD. Verificou-se que o valor de PI depende do sistema de catalisador. O valor de SHI correlaciona-se melhor com o valor de MWD obtido a partir de GPC do que com o valor PI.

Além disso, antes da produção de um artigo através da utilização do polímero da invenção pode adicionar-se aos copolímeros aditivos convencionais como estabilizadores, pigmentos, agentes de nucleação, agentes antifricção e agentes antiestáticos em pequenas quantidades.

A presente invenção relaciona-se também com uma película, um artigo moldado por sopro, um artigo moldado por injeção, uma fibra ou um tubo que compreende o polímero da invenção bem com a utilização do polímero da invenção para a produção destes produtos.

Em seguida a invenção é ilustrada em mais pormenor através de exemplos com referência às Figuras.

Fig. 1 Mostra um fractograma TREF do copolímero estatístico de propileno/etileno de acordo com o Exemplo 1 que tem um teor global de etileno de 3,3% em peso e o produto do reactor tipo "loop" correspondente que mostra a distribuição de comonomero de etileno no polímero.

Fig. 2 Mostra um fractograma TREF que mostra as funções TREF contínuas ("Curvas TREF") do copolímero estatístico de propileno/etileno de acordo com o exemplo 2 e exemplo 2 comparativo com um teor geral de etileno de cerca de 5% em peso (5,1 e 4,7, respectivamente) mostrando a distribuição de comonómero de etileno bimodal no polímero do exemplo 2. As curvas TREF contínuas foram calculadas a partir dos dados apresentados na Figura 3.

Fig. 3 Mostra fractogramas TREF do copolímero estatístico de propileno/etileno de acordo com o exemplo 2 e exemplo comparativo 2 com um teor geral de etileno de cerca de 5% em peso (5,1 e 4,7, respectivamente).

Fig. 4 Mostra a curva de fusão do copolímero estatístico de propileno/etileno de acordo com o exemplo 3 e tem um teor geral de etileno de 6% em peso.

Fig. 5 Mostra os valores de módulo de tracção dos copolímeros da invenção como uma função do teor de etileno total.

Fig. 6 Mostra um fractograma TREF de copolímeros de propileno/etileno de acordo com os exemplos 5 e 6 mostrando uma distribuição de cromonómeros de etileno bimodal que foi produzida com baixo teor de etileno no reactor tipo "loop".

Fig. 7 Mostra as fracções em peso eluídas cumulativas dos polímeros dos exemplos 2, 5 e 6.

EXEMPLOS

1) Métodos de medição

a) Método TREF

O fraccionamento das amostras de polipropileno foi conseguido utilizando TREF analítico. Os perfis TREF foram gerados utilizando um instrumento feito no laboratório, que é semelhante a um desenho publicado (Wild, L. *Trends Polu Sci.*, 1993, **1**, 50).

A amostra foi dissolvida em xileno (2 a 4 mg/mL) a 130°C e injectada na coluna a 130°C, e a última foi então arrefecida até 20°C a uma taxa de 1,5 K/h. A coluna (150 mm de comprimento) foi subsequentemente eluída com 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a um caudal de 0,5 mL/min enquanto a temperatura foi aumentada desde 20°C até 130°C durante 4,5 h. O rendimento, detectado com um detector i.v. funcionando a um comprimento de onda de 3,41 µm foi apresentado como um fractograma normalizado para área constante.

b) Solúveis em xileno (XS):

Para a determinação da fracção de solúveis em

xileno, 2,0 g de polímero são dissolvidos em 250 mL de *p*-xileno a 135°C com agitação. Após \pm 2 minutos a solução é deixada arrefecer durante 15 minutos à temperatura ambiente e em seguida deixada em repouso durante 30 minutos a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. A solução é filtrada com papel de filtro para dentro de dois balões de 100 mL.

A solução do primeiro balão de 100 mL é evaporada com um caudal de azoto e o resíduo é seco em vácuo a 90°C até se chegar a um peso constante. A fracção solúvel em xileno é calculada utilizando a equação seguinte:

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

em que

m_0 = quantidade de polímero inicial (g)

m_1 = peso do resíduo (g),

v_0 = volume inicial (mL),

v_1 = volume da amostra analisada (mL).

c) M_w/M_n

Determinou-se M_w/M_n utilizando cromatografia de permeação em gel (GPC) a 130°C . Como eluente, utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno (TCB).

d) Índice de fluidez a quente (MFR)

Mediu-se MFR_2 de acordo com ISO 1133 a 230 °C e uma carga de 2,16kg.

e) Propriedades térmicas

A temperatura de fusão T_m , temperatura de cristalização T_{cr} , e o grau de cristalização foram medidos com um aparelho de calorimetria de varrimento diferencial (DSC) Mettler TA820 em amostras $3 \pm 0,5$ mg. Tanto a curva de cristalização como a curva de fusão foram obtidas durante varrimentos de arrefecimento e aquecimento a 10°C/min entre 30°C e 225°C.

As temperaturas de fusão e de cristalização foram tomadas como os picos da endotérmica e exotérmica. O grau de cristalinidade foi calculado por comparação com o calor de fusão de um polipropileno perfeitamente cristalino, *i.e.*, 209 J/g.

f) Função de viscosidade e pseudoplasticidade (SHI)

As determinações de viscosidade são realizados com um reómetro dinâmico (RDA-II QC).

O índice de pseudoplasticidade, SHI, é o parâmetro mais sensível para obter informação sobre a MMD

de polipropileno. O SHI é calculado dividindo a Viscosidade de cisalhamento zero por um valor de viscosidade complexa obtido a um determinado valor constante de tensão de cisalhamento, G' .

A Viscosidade de cisalhamento zero é definida como

$$\eta_0 = \lim G' / \omega (\omega \rightarrow 0) .$$

A abreviatura $SHI_{(0/50)}$ é a razão entre a viscosidade de cisalhamento zero e a viscosidade a uma tensão de cisalhamento de 50 000 Pa.

2) Produção de copolímeros e as suas propriedades

Utilizou-se um processo contínuo em vários passos para produzir copolímeros de propileno. O processo compreendeu um passo de prepolimerização, um reactor tipo "loop" e um reactor em fase gasosa com leito fluidizado.

O catalisador utilizado foi catalisador de Ziegler-Natta apoiado por $MgCl_2$ altamente activo, estereoespecífico, transesterificado preparado de acordo com a patente US nº 5 234 879 a uma temperatura de titanização de $135^\circ C$. O catalisador foi feito contactar com um cocatalisador (triethylalumínio, TEAL), e um doador externo (dador D, diciclopentil dimetoxisilane) com a razão Al/Ti de 200 e uma razão Al/D de 10, para dar um sistema de catalisador.

O sistema de catalisador e propileno foram alimentados ao reactor de prepolimerização que funcionou a 30°C. O catalisador pré-polimerizado foi utilizado nos reactores de polimerização subsequentes.

Propileno, etileno e hidrogénio e o catalisador prepolimerizado foram alimentados ao reactor de tipo loop que funcionou como um reactor em massa às temperaturas indicadas na Tabela 1 a uma pressão de 55 bar.

Em seguida, o caudal de suspensão do polímero foi alimentado ao reactor tipo "loop" ao reactor em fase gasosa que funcionou às temperaturas indicadas na Tabela 1 a uma pressão de 20 bar. Mais propileno, etileno e hidrogénio foram alimentados ao reactor em fase gasosa para controlar as propriedades desejadas do polímero final.

Nos exemplos comparativos 1 e 2 produziram-se copolímeros estatísticos de propileno da mesma forma como os polímeros da invenção excepto que se utilizaram dois reactores de circuito fechado em vez de um reactor em fase gasosa e um reactor tipo "loop" e a temperatura em ambos os reactores de circuito fechado foi igual (67°C).

A divisão entre o reactor tipo "loop"/reactor em fase gasosa ou reactor tipo "loop"/reactor tipo "loop" (exemplos comparativos) foi de 70/30 a 40/60.

Tabela 1:

	Unidade	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. comp. 1	Ex. comp. 2
AI/D	mol/mol	10	10	10	10	10	10	10	10
AI/Ti	mol/mol	200	200	200	200	200	200	200	200
Divisão da produção em		70:30	40:60	45:55	45:55	50:50	55:45	60:40	60:40
"loop": GPR/2° "loop")									
<u>"Loop"</u>									
Temperatura	°C	70	70	70	70	75	75	67	67
Etileno	% em peso	3,2	3,9	3,4	3,5	2,0	2,0	3,5	4,7
MFR ₂	g/10min	1,5	1,5	1,5	1,4	7,8	1,6	1,5	1,5
<u>GPR/2° "loop"</u>									
Temperatura	°C	85	85	85	85	85	85	67	67
<u>Produto final</u>									
Etileno	% em peso	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,5	4,7
MFR ₂	g/10min	1,3	1,3	1,5	1,4	8,3	1,5	1,5	1,5

Para a produção de películas, adicionaram-se os aditivos seguintes aos copolímeros produzidos dos exemplos 1 a 3, 5 e 6 e exemplo comparativo 1:

Irganox B215	1500 ppm
Estearato de cálcio	1000 ppm
Erucamida	1000 ppm
Oleamida	1000 ppm
Syloblock 45	1800 ppm

Os copolímeros para películas extrudidas (exemplo 1 a 3 e 6) foram viscoreduzidos com Triganox 101 com uma extrusora de parafuso duplo lab BE-40.

Para os ensaios de moldagem por sopro, produziu-se o polímero do exemplo 4. O conjunto de aditivos para este polímero foi 150 ppm de Irganox B225, 500 ppm de estearato de cálcio e 2000 ppm de Milad 3988.

3) Avaliação do material

a) Estrutura e propriedades do polímero

Os resultados analíticos dos polímeros da tabela 1 estão apresentados na tabela 2.

b) Teor e distribuição de etileno

O teor de etileno do produto em circuito fechado

variou entre 2,0 e 3,9% em peso. O teor final de etileno foi de 3,3% em peso a 3,7% em peso, 5% em peso a 6% em peso.

A diferença nas distribuições de etileno dos dois copolímeros com elevado teor de etileno está claramente demonstrada nas curvas TREF (Fig. 2 e 3).

Tabela 2:

Resultados dos ensaios analíticos de película extrudida e polímeros moldados por sopro

Amostra		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. comp. 1	Ex. comp. 2
Peletes									
MRR ₂	g/10min	7,3*	7,9*	7,2*	1,4	8,3	5,1*	8,0*	8,0*
Eteno	% em peso	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,2	4,7
	% mol	4,95	7,65	9,0	8,7			4,7	
XS	% em peso	5,7	9,1	11,1	11,1	6,7	23,6	6,0	11
Intervalo de eluição	°C	30,2	58,5	60,5	60,5	66,4	78,6		40,9
T _m de PP	°C	142,8	137,2	137,6	139,2	143,0	139,9	142,0	136,2
Cristalinidade	%	39,3	32,7	29,9	28,9	40,0	26,4		34,1
RDA, viscosidade zero	Pas	2500	2450	2720	24600	3540	3250	2420	
SHI _(0/50)	Pa	3,9	3,8	3,7	6,7	6,9	4,3	3,7	

* viscoreduzido

O teor de etileno em circuito fechado determinou o ponto de fusão do produto, e foi entre 137 e 147°C apesar do teor aumentado de etileno em GPR.

O teor de etileno mais elevado em GPR foi verificado num alargamento da gama de fusão. A forma da curva DSC indica temperatura de iniciação de selagem baixa e boas propriedades de selagem (Fig. 4).

d) Os resultados dos ensaios dos produtos de película extrudida e produtos moldados por sopro

Os resultados dos ensaios dos produtos de película extrudida e produtos moldados por sopro produzidos com os polímeros acima descritos estão apresentados na tabela 3

Tabela 3.

Resultados de ensaios mecânicos de produtos de película extrudida (exemplos 1 a 3, 5 e 6 e exemplo comparativo 1) e produtos moldados por sopro (exemplo 4).								
Amostra		Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex. comp.1
MFR ₂	g/10min	7,3	7,9	7,2	1,4	8,3	5,1	8,0
Eteno	% em peso	3,3	5,1	6	5,8	3,7	6,0	3,2
Tensão de cedência	MPa	24,5	19,8	18,1	19,5	24,1	16,8	25,2

Tabela 3. (continuação)

Amostra		Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex. comp.1
Módulo de	MPa	880	635	550	580	830	470	943
tracção								
Charpy,	J/m ²	4,1	6	10,7	43,2	5,2	25,8	5,4
corte, TA								
Placa 2mm,	%	85,3	82,6	80	20			85
Opacidade								
Brilho		90	86	85	106			88
Película 50		90	86	85	10			
micron								
1% Módulo	Mpa	418	324	295	345	380	260	411
Sec.								
Opacidade	%	3	3,3	3,2	4	2,4	0,7	2,0
Brilho		132	130	130	118	139	147	

Lisboa, 14 de Dezembro de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero estatístico de propileno preparado por copolimerização de propileno com um comonómero, sendo o comonómero etileno ou uma α -olefina compreendendo pelo menos quatro átomos de carbono, em que o copolímero estatístico é um polímero unimodal e o intervalo de eluição determinado pelo método TREF é dado pela equação

$$Y \leq 4,5 \cdot m + 16$$

em que Y é o intervalo de eluição em °C e

m é a percentagem de etileno no copolímero em % em peso.

2. Copolímero estatístico de propileno de acordo com a reivindicação 1 em que a quantidade de componentes do referido copolímero eluindo a temperaturas até 90°C de acordo com o método TREF é inferior a 50% em peso da quantidade total do copolímero.

3. Copolímero estatístico de propileno de acordo com as reivindicações 1 ou 2 em que o comonómero é etileno.

4. Copolímero estatístico de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3 em que o teor total de etileno é 3% em peso ou superior, preferencialmente 5% em peso ou superior.

5. Copolímero estatístico de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4 em que o teor total de etileno é 12% em peso ou inferior, preferencialmente 8% em peso ou inferior.

6. Copolímero estatístico de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5 em que o teor de solúveis em xileno é desde 4 a 24% em peso, mais preferencialmente desde 5 a 15% em peso e ainda mais preferencialmente desde 6 até 10% em peso.

7. Película que compreende um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6.

8. Artigo que compreende um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 em que o artigo foi produzido por moldagem por sopro.

9. Artigo que compreende um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 em que o artigo foi produzido por moldagem por injeção.

10. Fibra que compreende um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6.

11. Tubo que compreende um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6.

12. Utilização de um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 para a produção de uma película, ou de um artigo por moldagem por sopro ou moldagem por injeção de uma fibra ou de um tubo.

Lisboa, 14 de Dezembro de 2006

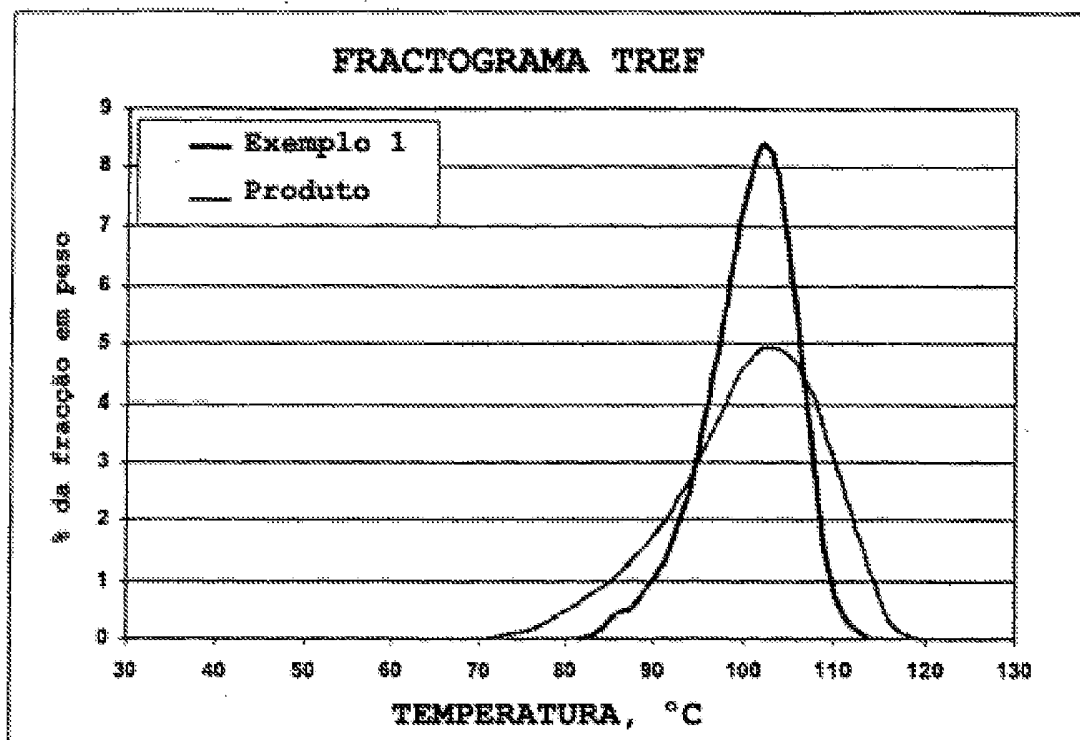


Fig. 1

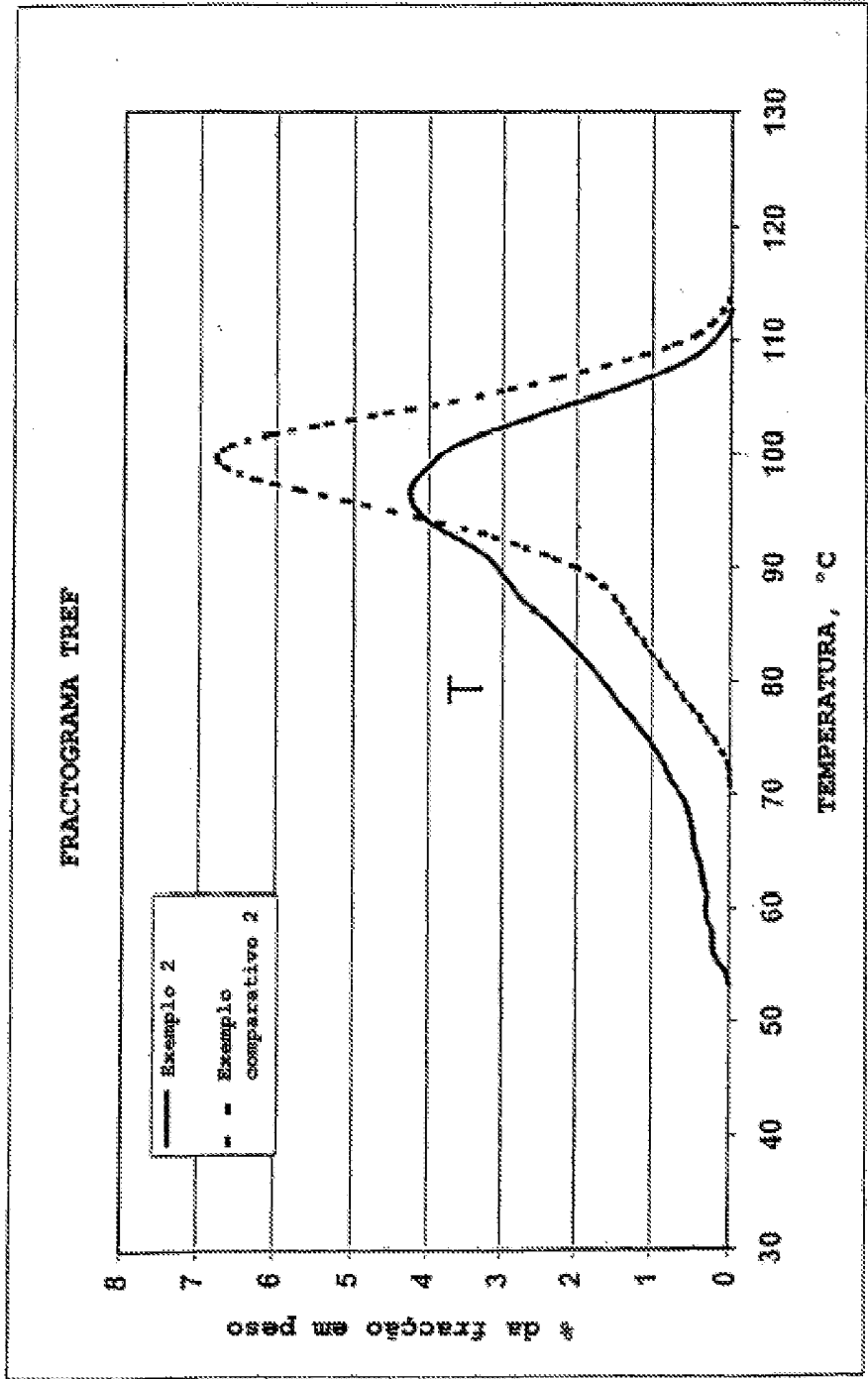


Fig. 2

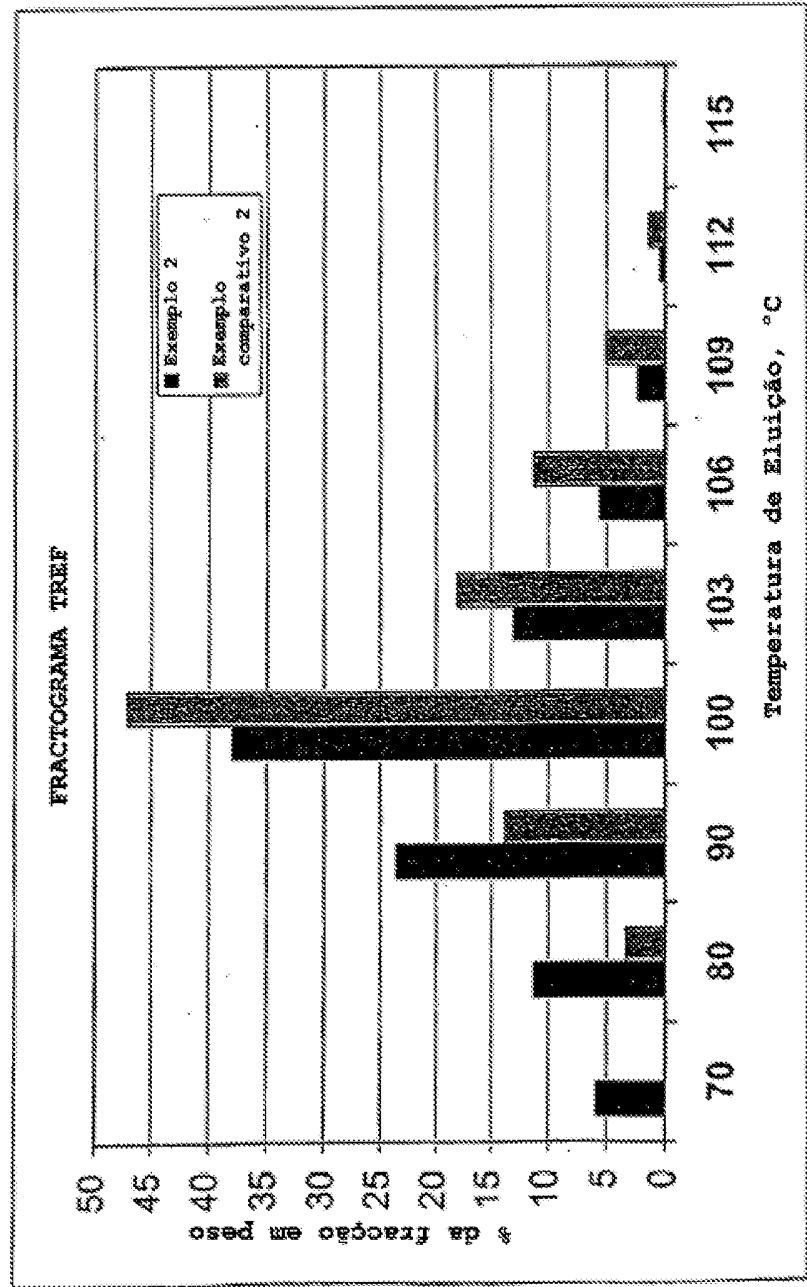


Fig. 3

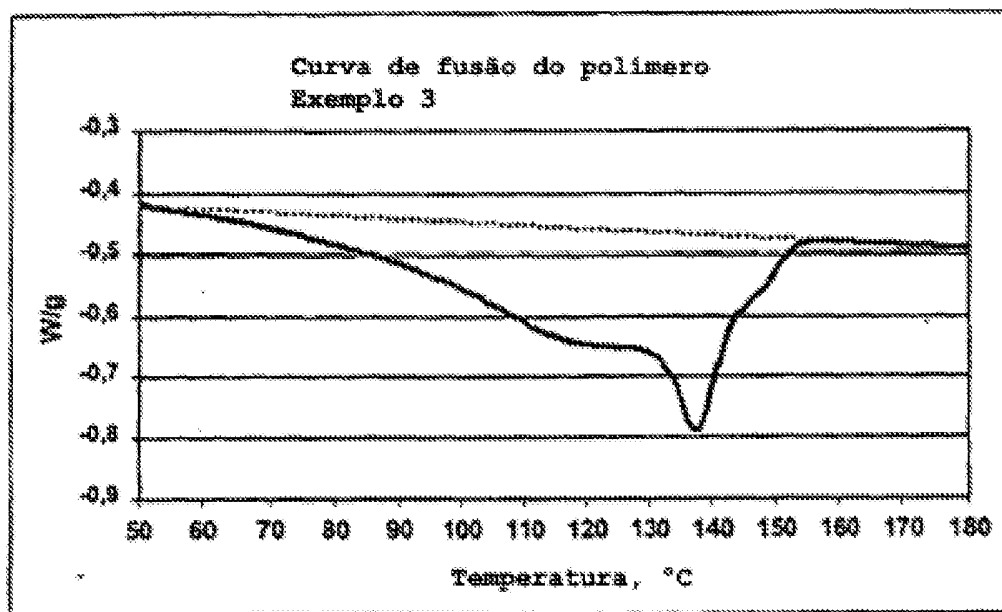


Fig. 4

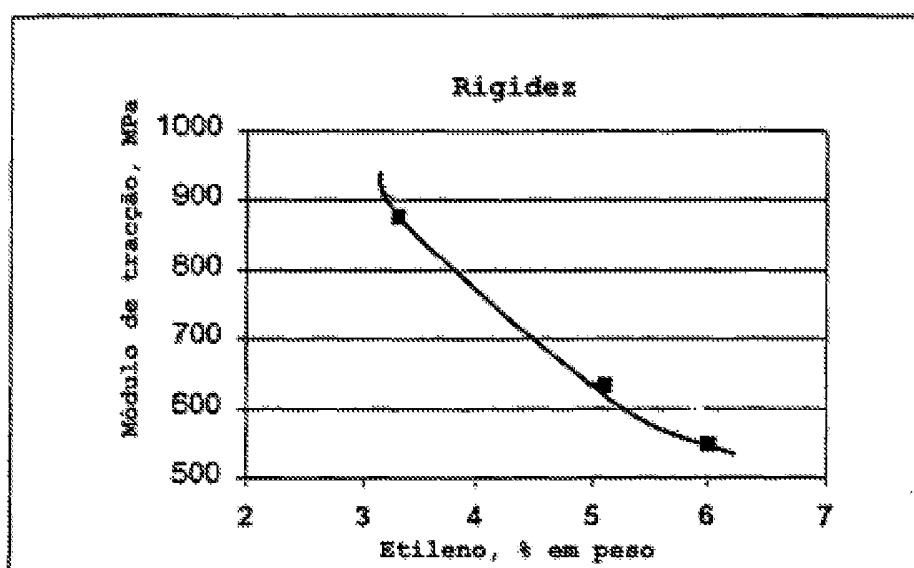


Fig. 5

