



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0918706-5 B1



(22) Data do Depósito: 31/12/2009

(45) Data de Concessão: 29/10/2019

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE PROPILENO/A-OLEFINA E ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08F 210/06.

(30) Prioridade Unionista: 31/12/2008 US 61/141,902; 31/12/2008 US 61/141,959.

(73) Titular(es): W. R. GRACE & CO. -CONN..

(72) Inventor(es): WILLIAM G. SHEARD; DANIEL W. BAUGH; PETER S. MARTIN; LINFENG CHEN.

(86) Pedido PCT: PCT US2009069895 de 31/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/078479 de 08/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/06/2011

(57) Resumo: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE PROPILENO/aOLEFINA E ARTIGO" A presente divulgação é direcionada a composições de propileno/a-olefina aleatórias, artigos e processos para produzi-los. As presentes composições contêm um copolímero aleatório de propileno e a-olefina. A polimerização com urna composição de catalisador melhorada aumenta a distribuição de peso molecular do copolímero e 10 aumenta a aleatoriedade da distribuição de cornônmero para produzir copolímerners de propileno/a-olefina com rigidez melhorada e/ou propriedades óticas melhoradas .

“PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE PROPILENO/ α -OLEFINA E ARTIGO”

Campo da invenção

[001] A presente divulgação se refere a composições e artigos contendo um copolímero de propileno/ α -olefina aleatório e a processos para produzi-las. O copolímero de propileno/ α -olefina inclui um diéster aromático de fenileno substituído.

Antecedentes da invenção

[002] A demanda mundial por polímeros baseados em olefinas continua a crescer à medida que aplicações para esses polímeros se tornam mais diversas e mais sofisticadas. Conhecidas são composições de catalisadores de Ziegler-Natta para a produção de polímeros baseados em olefinas e, em particular, composições baseadas em propileno. Composições de catalisadores de Ziegler-Natta tipicamente incluem um procatalisador contendo um haleto de metal de transição (i.é, titânio, cromo, vanádio), um cocatalisador tal como um composto de organoalumínio, e opcionalmente um doador de elétrons externo. Polímeros baseados em propileno catalisados por Ziegler-Natta tipicamente exibem uma distribuição de peso molecular estreita. Dada a emergência perene de novas aplicações para polímeros baseados em propileno, a técnica reconhece a necessidade de polímeros baseados em propileno com propriedades melhoradas e variadas. Seriam desejáveis composições baseadas em propileno com propriedades melhoradas tais como rigidez melhorada e/ou propriedades ópticas melhoradas.

Sumário da invenção

[003] A presente divulgação é direcionada a composições de propileno/ α -olefina, artigos destas, e processos para prepará-las. As presentes composições são produzidas a partir de uma composição de catalisador que contenha um diéster aromático de fenileno substituído que subsequentemente aumente a distribuição aleatória do comonômero na cadeia polimérica em formação. A aleatoriedade de

comonômero aumentada resultando do diéster aromático de fenileno substituído produz copolímeros de propileno/ α -olefinas com rigidez melhorada e/ou propriedades ópticas melhoradas.

[004] A presente divulgação provê um processo. Em uma concretização, é provido um processo de polimerização e inclui contatar, sob condições de polimerização, propileno e etileno com uma composição de catalisador compreendendo um diéster aromático de fenileno substituído, e formar um copolímero de propileno/etileno aleatório com um valor Koenig B de cerca de 0,83 a cerca de 1,0.

[005] A presente divulgação provê uma composição. Em uma concretização, é provida uma composição e inclui um copolímero de propileno/etileno aleatório. A composição também inclui um diéster aromático de fenileno substituído.

[006] Em uma concretização, a composição tem um valor Koenig B de cerca de 0,83 a cerca de 1,0.

[007] A presente divulgação provê um artigo. Em uma concretização, é provido um artigo e inclui a composição composta do copolímero de propileno/etileno aleatório, e o diéster aromático de fenileno substituído.

[008] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de copolímero de propileno/ α -olefina aleatório melhorado.

[009] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de copolímero de propileno/ α -olefina aleatório catalisado por Ziegler-Natta com distribuição aleatória de unidades de α -olefina aumentada na cadeia polimérica.

[010] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de copolímero de propileno/ α -olefina aleatório com resistência de fundido melhorada.

[011] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma

composição de copolímero de propileno/ α -olefina aleatório com propriedades ópticas melhoradas.

[012] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de copolímero de propileno/ α -olefina aleatório contendo um diéster aromático de fenileno substituído.

[013] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de copolímero de propileno/ α -olefina aleatório que esteja livre de ftalatos.

Descrição detalhada da invenção

[014] A presente divulgação provê um processo. Em uma concretização, é provido um processo de polimerização e inclui contatar, sob condições de polimerização, propileno e uma α -olefina com uma composição de catalisador compreendendo um diéster aromático de fenileno substituído.

[015] O processo adicionalmente inclui formar um copolímero de propileno/etileno aleatório tendo um valor Koenig B de cerca de 0,83 a cerca de 1,0. Em uma concretização, o valor Koenig B é de cerca de 0,85 a cerca de 1,0.

[016] Descobriu-se que uma distribuição de monômero poderá mudar com base na taxa de fluxo de fundido do copolímero aleatório produzido via uma composição de catalisador de Ziegler-Natta. Em uma concretização, o valor Koenig B é maior que ou igual a $0,84 + 0,266 \times \log_{10}(\text{taxa de fluxo de fundido do polímero em formação})$.

[017] O termo “copolímero de propileno/ α -olefina aleatório”, conforme usado aqui, é um copolímero contendo monômeros de propileno e monômeros de uma ou mais α -olefina(s) polimerizados em conjunto de maneira a formar um polímero onde as unidades repetitivas individuais estão presentes segundo uma distribuição aleatória ou estatística na cadeia polimérica. Etileno é considerado uma α -olefina. Em uma concretização, a α -olefina é etileno. O processo adicionalmente inclui

formar um “copolímero de propileno/etileno aleatório” que é um polímero contendo, em forma polimerizada, (i) um peso percentual majoritário de monômero de propileno e (ii) monômero de etileno sendo que as unidades repetitivas individuais estão presentes segundo uma distribuição aleatória ou estatística na cadeia polimérica.

[018] Conforme usado aqui, “uma composição de catalisador” é uma composição que forme um polímero baseado em olefina quando contatado com uma olefina sob condições de polimerização. A composição de catalisador inclui uma composição de procatalisador, um cocatalisador, opcionalmente um doador de elétrons interno, e opcionalmente um agente limitador de atividade. A composição de procatalisador inclui uma combinação de uma parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador de elétrons interno. O doador de elétrons interno inclui o diéster aromático de fenileno substituído.

[019] A composição de procatalisador é produzida halogenando/titanando um precursor de procatalisador na presença do doador de elétrons interno. Conforme usado aqui, um “doador de elétrons interno” é um composto adicionado ou de outra maneira formado durante a formação da composição de procatalisador que doe pelo menos um par de elétrons a um ou mais metais presentes na composição de procatalisador resultante. Não se querendo prender a nenhuma teoria em particular, acredita-se que, durante a halogenação e titanação, o doador de elétrons interno (1) regule a formação de sítios ativos, (2) regule a posição do titânio no suporte baseado em magnésio e assim aumente a estereosseletividade do catalisador, (3) facilite a conversão das parcelas de magnésio e o titânio nos seus respectivos haletos e (4) regule o tamanho dos cristalitos do suporte de haleto de magnésio durante a conversão. Portanto, a provisão de um doador de elétrons interno produz uma composição de procatalisador com estereosseletividade aumentada.

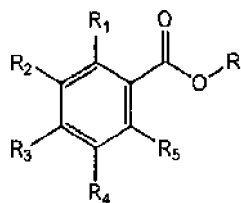
[020] O precursor de procatalisador poderá ser um composto de parcela de magnésio (MagMo), um composto de magnésio titânio misto (MagTi), ou um composto de cloreto de magnésio contendo benzoato (BenMag). Em uma concretização, o precursor de procatalisador é um precursor de parcela de magnésio ("MagMo"). O "precursor de MagMo" contém magnésio como o único componente metálico. O precursor MagMo inclui uma parcela de magnésio. Exemplos não limitativos de parcelas magnésio adequadas incluem cloreto de magnésio anidro e/ou seu aduto com álcool, alcóxido ou arilóxido de magnésio, alcóxi haleto de magnésio misto, e/ou dialcóxido ou arilóxido carbonatado. Em uma outra concretização, o precursor de MagMo é um di alcóxido(C₁-C₄) de magnésio. Em uma concretização adicional, o precursor de MagMo é dietoximagnésio.

[021] Em uma concretização, o precursor de procatalisador é um composto de magnésio/titânio misto ("MagTi"). O precursor de MagTi tem a fórmula $MgTi(OR^e)_fX_g$ onde R^e é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 14 átomos de carbono, cada grupo OR^e é igual ou diferente; X é independentemente cloro, bromo ou iodo, preferivelmente cloro; d é 0,5 a 56, ou 2 a 4; f é 2 a 116 ou 5 a 15; e g é 0,5 a 116, ou 1 a 3.

[022] Em uma concretização, o precursor de procatalisador é um material de cloreto de magnésio contendo benzoato. Conforme usado aqui, um "material de cloreto de magnésio contendo benzoato" ("BenMag") é um procatalisador de cloreto de magnésio (i.é, um precursor de procatalisador halogenado) contendo um doador de elétrons interno. O material de BenMag poderá também incluir uma parcela de titânio, tal como um haleto de titânio. O doador interno de benzoato é lábil e poderá ser substituído por outros doadores de elétrons durante a síntese do procatalisador. Exemplos não limitativos de grupos benzoato adequados incluem benzoato de etila, benzoato de metila, benzoato de p-metóxi etila, benzoato de p-etóxi metila, benzoato de p-etóxi etila, p-clorobenzoato de etila. Em uma concretização, o grupo benzoato é

benzoato de etila. Exemplos não limitativos de precursores de procatalisador adequados incluem catalisadores com as designações comerciais SHAC^{MR} 103 SHAC^{MR} 310 comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

[023] Em uma concretização, o precursor de catalisador de BenMag é um produto de halogenação de qualquer precursor de procatalisador (i.é, um precursor de MagMo ou um precursor de MagTi) na presença de um composto de benzoato com a estrutura (I):



(I)

onde R₁-R₅ são H, hidrocarbila C₁-C₂₀ que poderão conter heteroátomos incluindo F, Cl, Br, I, O, S, N, P, e Si, e R' é um grupo hidrocarbila C₁-C₂₀ que poderá opcionalmente conter heteroátomo(s) incluindo F, Cl, Br, I, O, S, N, P e Si. Preferivelmente, R₁-R₅ é selecionado dentre H e alquila C₁-C₂₀ e R' é selecionado dentre alquila e alcoialquila C₁-C₂₀.

[024] A halogenação/titulação do precursor de catalisador na presença do doador de elétrons interno produz uma composição que inclui uma composição de procatalisador que inclui uma combinação de parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e o doador de elétrons interno (um diéster aromático de fenileno substituído). Em uma concretização, as parcelas de magnésio e titânio são respectivos haletos, tais como cloreto de magnésio e cloreto de titânio. Não ligado a nenhuma teoria em particular, acredita-se que o haleto de magnésio seja um suporte sobre o qual o haleto de titânio seja depositado e sobre o qual o doador de elétrons interno seja incorporado.

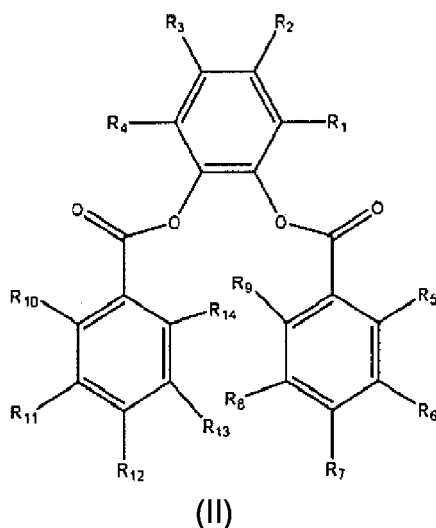
[025] A composição de procatalisador resultante tem um teor de titânio de cerca de 1,0 por cento em peso a cerca de 6,0 por cento em peso, com base no peso total da composição de procatalisador, ou de cerca de 1,0 por cento em peso a cerca de 5,5 por cento em peso, ou de cerca de 2,0 por cento em peso a cerca de 5,0 por cento em peso. A razão em peso de titânio para magnésio na composição de procatalisador sólida é adequadamente entre cerca de 1:3 e cerca de 1:160, ou entre 1:4 e 1:50, ou entre 1:6 e 1:30. O doador de elétrons interno estará presente em uma quantidade de cerca de 0,1% p/p a cerca de 20,0% p/p, ou de cerca de 12,0% p/p a cerca de 15% p/p. O diéster aromático de fenileno substituído estará presente na composição de procatalisador em uma razão molar de cerca de 0,005:1 a cerca de 1:1 ou de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,4:1. O percentual em peso é baseado no peso total da composição de procatalisador.

[026] O teor de etóxido na composição de catalisador indica o grau de plenitude da conversão de etóxido metálico precursor em um haleto metálico. O diéster aromático de fenileno substituído assiste em converter o etóxido em haleto durante a halogenação. Em uma concretização, a composição de procatalisador inclui de cerca de 0,01% p/p a 1,0% p/p, ou de 0,05% p/p a cerca de 0,5% p/p de etóxido. O peso percentual é baseado no peso total da composição de procatalisador.

[027] Em uma concretização, o doador de elétrons interno é um doador de elétrons interno misto. Conforme usado aqui, um “doador de elétrons interno misto” é (i) um diéster aromático de fenileno substituído, (ii) um componente doador de elétrons que doe um par de elétrons a um ou mais metais presentes na composição de procatalisador resultante, e (iii) opcionalmente outros componentes. Em uma concretização, o componente doador de elétrons é um benzoato, tal como benzoato de etila e/ou benzoato de metoxipropan-2-ila. A composição de procatalisador com o doador de elétrons interno misto poderá ser produzida com o doador de elétrons

interno misto por meio do procedimento de produção do procatalisador conforme anteriormente divulgado.

[028] O doador de elétrons interno inclui o diéster aromático de fenileno substituído e opcionalmente um componente doador de elétrons. O diéster aromático de fenileno substituído poderá ser um diéster aromático de 1,2-fenileno substituído, um diéster aromático de 1,3-fenileno substituído, ou um diéster aromático de 1,4-fenileno substituído. Em uma concretização, o doador de elétrons interno é um diéster aromático de 1,2-fenileno substituído com a estrutura (II) abaixo:



onde R₁-R₁₄ são iguais ou diferentes. Cada qual dentre R₁-R₁₄ é selecionado dentre um hidrogênio, um grupo hidrocarboneto; substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo, e combinações destes. Pelo menos um dentre R₁-R₁₄ não é hidrogênio.

[029] Conforme usado aqui, Conforme usado aqui, o termo “hidrocarbila” e “hidrocarboneto” refere-se a substituintes contendo apenas átomos de hidrogênio e carbono, incluindo espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas, policíclicas, fusionadas, ou acíclicas, e combinações destas. Exemplos não limitativos de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, cicloalquila,

alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila, alcarila, alquilarila, e alquinila.

[030] Conforme usado aqui, o termo “hidrocarbila substituído” e “hidrocarboneto substituído” refere-se a grupos hidrocarbila que estejam substituídos com um ou mais substituintes diferentes de hidrocarbila. Um exemplo não limitativo de um grupo substituinte diferente de hidrocarbila é um heteroátomo. Conforme usado aqui, um “heteroátomo” se refere a um diferente de carbono ou hidrogênio. O heteroátomo poderá ser um átomo diferente de carbono dos Grupos IV, V, VI e VII da Tabela Periódica. Exemplos não limitativos de heteroátomos incluem halogênios (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, e Si. Um grupo hidrocarbila substituído também inclui um grupo halohidrocarbila e um grupo hidrocarbila contendo silício. Conforme usado aqui, o termo grupo “halohidrocarbila” refere-se a um grupo hidrocarbila que seja substituído com um ou mais átomos de halogênio. Conforme usado aqui, o termo “grupo hidrocarbila contendo silício” é um grupo hidrocarbila que seja substituído com um ou mais átomos de silício. O(s) átomo(s) de silício poderá(ão) ou não estar na cadeia de carbonos.

[031] Em uma concretização, pelo menos um (ou dois, ou três, ou quatro) grupo(s) R de R₁-R₄ é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituídos tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo, e combinações destes.

[032] Em uma concretização, pelo menos um (ou alguns, ou todos) o(s) grupo(s) R de R₅-R₁₄ é(são) selecionados de um hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo e combinações destes. Em uma outra concretização, pelo menos um dentre R₁-R₄ e pelo menos um dentre R₅-R₉ e pelo menos um dentre R₁₀-R₁₄ é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos

de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo, e combinações destes.

[033] Em uma concretização, quaisquer grupos R consecutivos R₁-R₄ e/ou quaisquer grupos R consecutivos R₅-R₉ e/ou quaisquer grupos R consecutivos R₁₀-R₁₄ poderá estar ligado de maneira a formar uma estrutura inter-cíclica ou intra-cíclica. A estrutura inter/intra-cíclica poderá ou poderão não ser aromática. Em uma concretização, a estrutura inter/intra-cíclica é um anel de C₁ ou C₆ membros.

[034] Em uma concretização, pelo menos 1 dentre R₁-R₄ é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, e combinações destes. Opcionalmente, pelo menos um dentre R₅-R₁₄ poderá ser um átomo de halogênio ou um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono. Opcionalmente, R₁-R₄, e/ou R₅-R₉ e/ou R₁₀-R₁₄ é poderá ser ligado de maneira a formar uma estrutura inter-cíclica ou uma estrutura intra-cíclica. A estrutura intrta-cíclica e/ou a estrutura intra-cíclica poderá ou não ser aromática.

[035] Em uma concretização, quaisquer grupos R consecutivos em R₁-R₄, e/ou R₅-R₉ e/ou R₁₀-R₁₄ é poderão ser membros de um anel de C₅-C₆ membros.

[036] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁, R₃ e R₄ como hidrogênio. R₂ é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, e combinações destes. R₅-R₁₄ são iguais ou diferentes e cada qual dentre R₅-R₁₄ é selecionado dentre hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, e combinações destes. R₅-R₁₄ são iguais ou diferentes e cada qual dentre R₅-R₁₄ é selecionado dentre hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20

átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um halogênio, e combinações destes.

[037] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_2 que é metila, e cada qual dentre R_5 - R_{14} é hidrogênio.

[038] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_2 que é etila, e cada qual dentre R_5 - R_{14} é hidrogênio.

[039] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_2 que é t-butila, e cada qual dentre R_5 - R_{14} é hidrogênio.

[040] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_2 que é etoxicarbonila, e cada qual dentre R_5 - R_{14} é hidrogênio.

[041] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_2 , R_3 e R_4 que são halogênio e R_1 é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono. R_5 - R_{14} são iguais ou diferentes e cada qual é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um halogênio, e combinações destes.

[042] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 que é metila e cada qual dentre R_5 - R_4 é hidrogênio.

[043] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_2 e R_4 que são hidrogênio e R_1 e R_3 que são iguais ou diferentes. Cada qual dentre R_1 e R_3 é selecionado dentre um grupo hidrocarboneto; substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, e combinações destes. R_5 - R_{14} são iguais ou diferentes, e cada qual dentre R_5 - R_{14} é selecionado dentre um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um halogênio, e combinações destes.

[044] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e R₃ que são iguais ou diferentes. Cada qual dentre R₁ e R₃ é selecionado dentre um grupo alquila C₁-C₈, um grupo cicloalquila C₃-C₆, ou um grupo cicloalquila C₃-C₆ substituído. R₅-R₁₄ são iguais ou diferentes e cada qual dentre R₅-R₁₄ é selecionado hidrogênio, um grupo alquila C₁-C₈, e um halogênio. Exemplos não limitativos de grupos alquila C₁-C₈ adequados incluem grupos metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, i-butila, s-butila, n-pentila, i-pentila, neopentila, t-pentila, n-hexila, e 2,4,4-trimetilpentan-2-ila. Exemplos não limitativos de grupos cicloalquila C₃-C₆ adequados incluem grupos ciclopentila e ciclohexila. Em uma concretização adicional, pelo menos um dentre R₅-R₁₄ é um grupo alquila C₁-C₆ ou um halogênio.

[045] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂, R₄ e R₅-R₁₄ é hidrogênio.

[046] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e R₃ que são um grupo isopropila. Cada qual dentre R₂, R₄ e R₅-R₁₄ é hidrogênio.

[047] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁, R₅ e R₁₀ que são um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂, R₄, R₆-R₉ e R₁₁-R₁₄ é hidrogênio.

[048] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁, R₇ e R₁₂ que são um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

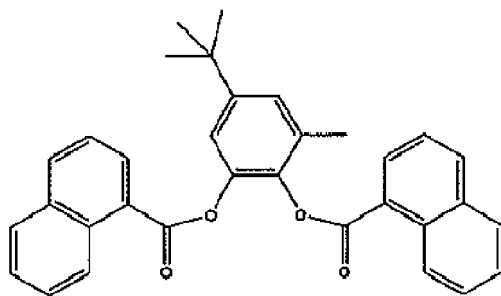
[049] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁, que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[050] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁, R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₂ e R₁₄ que são um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₁ e R₁₃ é hidrogênio.

[051] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ é um grupo metila e R₃

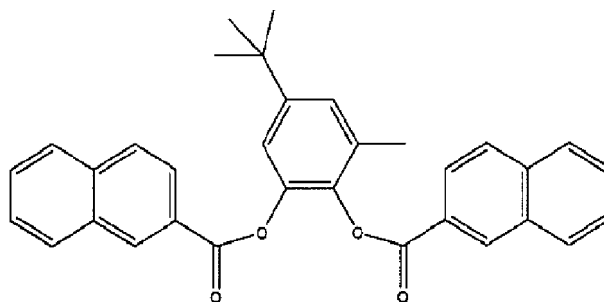
que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₅, R₇, R₉, R₆, R₁₀, R₁₂ e R₁₄ é um grupo i-propila. Cada qual dentre R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₁ e R₁₂ é hidrogênio

[052] Em uma concretização, o diéster aromático de fenileno substituído tem uma estrutura (III) que inclui R₁ que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂ e R₄ é hidrogênio. R₈ e R₉ são membros de um anel de C₆ membros para formar uma parcela 1-naftoíla. R₁₃ e R₁₄ são membros de um anel de C₆ membros para formar uma outra parcela 1-naftoíla. A estrutura (III) é provida abaixo:



(III)

[053] Em uma concretização, o diéster aromático de fenileno substituído tem uma estrutura (IV) que inclui R₁ que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂ e R₄ é hidrogênio. R₄ e R₇ são membros de um anel de C₆ membros para formar uma parcela 2-naftoíla. R₁₂ e R₁₃ são membros de um anel de C₆ membros para formar um grupo 2-naftoíla. A estrutura (IV) é provida abaixo.



(IV)

[054] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo

metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₇ e R₁₂ é um grupo etóxi. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[055] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₇ e R₁₂ é um grupo flúor. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[056] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₇ e R₁₂ é um grupo cloro. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[057] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₇ e R₁₂ é um grupo bromo. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[058] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₇ e R₁₂ é um grupo iodo. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[059] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₆, R₇ R₁₁ e R₁₂ é um grupo cloro. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₈, R₉, R₁₀, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[060] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₆, R₈ R₁₁ e R₁₂ é um grupo cloro. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[061] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₂, R₆ e R₅-R₁₄ é um grupo flúor.

[062] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R₁ e que é um grupo metila e R₃ que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R₇ e R₁₂ é um grupo trifluormetila. Cada qual dentre R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃ e R₁₄ é hidrogênio.

[063] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 e que é um grupo metila e R_3 que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R_7 e R_{12} é um grupo etoxicarbonila. Cada qual dentre $R_2, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{13}$ e R_{14} é hidrogênio.

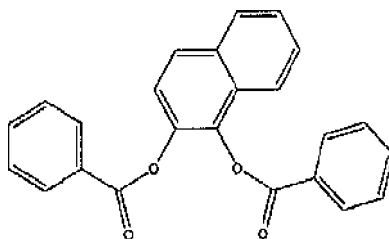
[064] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 e que é um grupo metila e R_3 que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R_7 e R_{12} é um grupo etóxi. Cada qual dentre $R_2, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{13}$ e R_{14} é hidrogênio.

[065] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 e que é um grupo metila e R_3 que é um grupo t-butila. Cada qual dentre R_7 e R_{12} é um grupo dietilamino. Cada qual dentre $R_2, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{13}$ e R_{14} é hidrogênio.

[066] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 e que é um grupo metila e R_3 que é um grupo 2,4,4,-trimetilpentan-2-ila. Cada qual dentre R_2, R_4 e R_5 - R_{14} é hidrogênio.

[067] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 e R_3 , cada qual sendo um grupo sec-butila. Cada qual dentre R_2, R_4 e R_5 - R_{14} é hidrogênio.

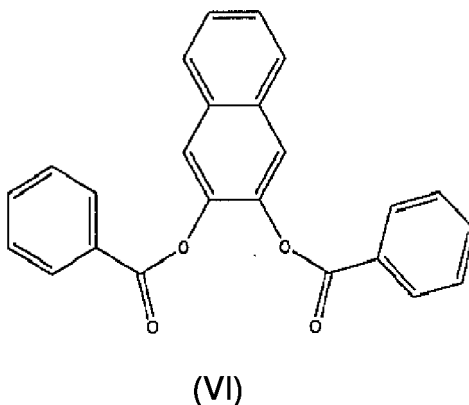
[068] Em uma concretização, o diéster aromático de fenileno substituído tem uma estrutura (V) pela qual R_1 e R_2 são membros de uma anel de C_6 membros para formar uma parcela 1,2-naftaleno. Cada qual dentre R_5 - R_{14} é hidrogênio. A estrutura (V) é provida abaixo.



(V)

[069] Em uma concretização, o diéster aromático de fenileno substituído tem uma estrutura (VI) pela qual R_2 e R_3 são membros de um anel de C_6 membros de maneira a formar uma parcela 2,3-naftaleno. Cada qual dentre R_5 - R_{14} é hidrogênio.

A estrutura (VI) é provida abaixo.



[070] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 e R_4 que são, cada qual, um grupo metila. Cada qual dentre R_2 , R_3 , R_5 , R_9 e R_{10} - R_{14} é hidrogênio.

[071] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 que é um grupo metila. R_4 é um grupo –propila, Cada qual dentre R_2 , R_3 , R_5 - R_9 e R_{10} - R_{14} é hidrogênio.

[072] Em uma concretização, a estrutura (II) inclui R_1 , R_3 , e R_4 , cada qual sendo um grupo i-propila. Cada qual dentre R_2 , R_5 - R_9 e R_{10} - R_{14} é hidrogênio.

[073] A composição de catalisador inclui um cocatalisador. Conforme usado aqui, um “cocatalisador” é uma substância capaz de converter o procatalisador em um catalisador de polimerização ativo. O cocatalisador poderá incluir hidretos, alquilas, ou arilas de alumínio, lítio, zinco, estanho, cádmio, berílio, magnésio, e combinações destes. Em uma concretização, o cocatalisador é um composto de hidrocarbilo alumínio representado pela fórmula R_nAlX_{3-n} , onde $n=1, 2$, ou 3 , R é um alquila, e X é um haleto ou alcóxido. Exemplos não limitativos de cocatalisadores adequados incluem de trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, e tri-n-hexilalumínio.

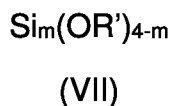
[074] Em uma concretização, o cocatalisador é trietilalumínio. A razão molar de alumínio para titânio de cerca de 5:1 a cerca de 500:1, ou de cerca de 10:1 a cerca de 200:1, ou de cerca de 15:1 a cerca de 150:1, ou de cerca de 20:1 a cerca de 100:1, ou de cerca de 30:1 a cerca de 60:1. Em uma outra concretização, a razão

molar de alumínio para titânio é de cerca de 35:1.

[075] Em uma outra concretização, a presente composição de catalisador inclui um doador de elétrons externo. Conforme usado aqui, um “doador de elétrons externo” (ou “EED”) é um composto adicionado independentemente da formação do procatalisador e inclui pelo menos um grupo funcional que seja capaz de doar um par de elétrons a um átomo metálico. Um “doador de elétrons externo misto” (ou “MEED”) é uma mistura de dois ou mais doadores de elétrons externos. Não se ligando a nenhuma teoria em particular, acredita-se que a provisão de um ou mais doadores de elétrons externos na composição de catalisador afete as seguintes propriedades do polímeros em formação: nível de taticidade, (i.é, material solúvel em xileno), peso molecular (i.é, fluxo de fundido), distribuição de peso molecular (MWD), ponto de fusão, e/ou nível de oligômeros.

[076] Em uma concretização, o doador de elétrons externo poderá ser selecionado dentre um ou mais dentre os seguintes: um composto de silício, um composto bidentado, uma amina, um éter, uma amina, um éter, um carboxilato, uma cetona, uma amida, um carbamato, uma fosfina, um fosfato, um fosfito, um sulfonato, uma sulfona, um sulfóxido, e qualquer combinação destes.

[077] Em uma concretização, o EED é um composto de silício tendo a fórmula geral (VII)



onde R independentemente em cada ocorrência é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila ou amino, opcionalmente substituído com um ou mais substituintes contendo um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, 16 ou 17. R contém até 20 átomos não contando hidrogênio e halogênio. R' é um grupo alquila C₁₋₂₀, e m é 0, 1 ou 2. Em uma concretização, R é um grupo arila, alquilarila ou aralquila C₆₋₁₂, cicloalquila C₃₋₁₂, alquila ou alquenila C₁₋₂₀ linear, alquila C₃₋₁₂ ramificado, ou amino

cíclico C₃₋₁₂, R' é alquila C₁₋₄, e m é 1 ou 2.

[078] Exemplos não limitativos de compostos de silício adequados para o EED incluem dialcoxissilanos, trialcoxissilanos, e tetraalcoxissilanos, tais como, díciclopentildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxissilano, metil-ciclohexildimetoxissilano, tetraetoxissilano, n-propiltrimetoxissilano, n-propiltriethoxissilano, dietilaminotriethoxissilano, bis(trimetilsililmetil)dimetoxissilano, e quaisquer combinações destes.

[079] Em uma concretização, a composição de catalisador inclui um agente limitador de atividade (ALA). Conforme usado aqui, “agente limitador de atividade” (“ALA”) é um material que reduz a atividade do catalisador em temperaturas elevadas (i.e., temperaturas acima de 85°C). Um ALA inibe ou de outra maneira evita transtornos do reator de polimerização e assegura a continuidade do processo de polimerização. Tipicamente, a atividade dos catalisadores de Ziegler-Natta aumenta à medida que a temperatura aumenta. Os catalisadores de Ziegler-Natta também tipicamente mantêm alta atividade próximo da temperatura de ponto de fusão do polímero produzido. O calor gerado pela reação de polimerização exotérmica poderá ocasionar que as partículas formem aglomerados e poderá em última instância conduzir à ruptura da continuidade do processo de produção do polímero. O ALA reduz a atividade do catalisador em alta temperatura, evitando assim transtornos ao reator, reduzindo (ou evitando) aglomeração de partículas, e assegurando a continuidade do processo de polimerização.

[080] O ALA poderá ou não ser um componente do EED e/ou do MEED. O agente limitador de atividade poderá ser um éster de ácido carboxílico, um diéter, um poli(alqueno glicol), um succinato, um diol éter, e combinações destes. O éster de ácido carboxílico poderá ser um éster de ácido mono- ou poli-carboxílico, alifático ou aromático. Exemplos não limitativos de ésteres de ácidos carboxílicos adequados

incluem alquil(C₁₋₄₀) ésteres de ácidos mono-/di-carboxílicos C₂₋₄₀ alifáticos, derivados de mono-/poli-carboxilatos C₂₋₄₀ de (poli)glicóis C₂₋₄₀, (poli)glicol éteres C₂₋₁₀₀, e quaisquer combinações destes. Exemplos não limitativos adicionais de ésteres de ácidos carboxílicos incluem lauratos, miristatos, palmitatos, estearatos, oleatos, sebacatos, e (poli)(alquilenos) glicóis e misturas destes. Em uma concretização adicional, o ALA é miristato de isopropila ou sebacato de di-n-butila.

[081] A composição de catalisador poderá incluir qualquer dos doadores de elétrons externos acima em combinação com qualquer um dos agentes limitadores de atividade acima. O doador de elétrons externo e/ou agente limitador de atividade poderá(ão) ser adicionado(s) ao reator separadamente. Alternativamente, o doador de elétrons externo e o agente limitador de atividade poderão ser misturados entre si antecipadamente e então ser adicionados à composição de catalisador e/ou ao reator como uma mistura.

[082] O processo inclui contatar, sob condições de polimerização, propileno e etileno com a composição de catalisador contendo o diéster aromático de fenileno substituído. Conforme usado aqui, “condições de polimerização” são parâmetros de temperatura e pressão dentro de um reator de polimerização adequados para promover a polimerização entre a composição de catalisador e uma olefina para formar o polímero desejado. O processo de polimerização poderá ser um processo de polimerização em fase gasosa, em pasta ou em massa, operando em um, ou mais que um, reator.

[083] Fica entendido que a provisão de hidrogênio no reator de polimerização é um componente das condições de polimerização. Durante a polimerização, o hidrogênio é um agente de transferência de cadeia e afeta o peso molecular (e correspondentemente a taxa de fluxo de fundido) do polímero resultante. O processo de polimerização poderá incluir uma etapa de pré-polimerização e/ou uma etapa de pré-ativação.

[084] Um ou mais comonômeros de olefina poderão ser introduzidos no reator de polimerização juntamente com o propileno para reagir com o catalisador e formar um polímero, ou um leito fluidizado de partículas de polímero. Exemplos não limitativos de monômeros de olefina adequados incluem etileno (para fins desta divulgação, etileno é considerado uma α -olefina), α -olefinas C_{4-20} , tais como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, e assemelhados. Em uma concretização, o comonômero de olefina é etileno.

[085] O processo inclui formar um copolímero de propileno/etileno aleatório tendo um valor Koenig B de cerca de 0,83 a cerca de 1,0 ou de cerca de 0,85 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,89 a cerca de 1,0. O copolímero de propileno/etileno aleatório inclui o diéster aromático de fenileno substituído. Os depositantes descobriram surpreendentemente que a provisão do diéster aromático de fenileno substituído na composição de catalisador inesperadamente forma um copolímero de propileno/etileno com um valor Koenig B de cerca de 0,83 a 1,0. O termo “valor B” é uma medição da distribuição de comonômero através de uma cadeia polimérica. O “valor Koenig B” calcula a distribuição das unidades de etileno de um copolímero de propileno etileno, ou um copolímero de propileno, etileno, e pelo menos um monômero insaturado, através da cadeia polimérica. Os valores Koenig B variam de 0 a 2 com 1 designando uma distribuição perfeitamente aleatória de unidades de comonômero. Quanto mais alto o valor Koenig B, mais alternante é a distribuição de comonômero no copolímero.

[086] O valor Koenig B é determinado de acordo com o método de J.L. Koenig (Spectroscopy of Polymers, 2ª Edição, Elsevier, 1999). B é definido para um copolímero de propileno/etileno como:

$$B = \frac{f(EP+PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

onde $f(EP+PE)$ = soma das frações de díades de EP e PE; F_E e F_P = fração molar de etileno e propileno no copolímero, respectivamente. A fração de díade poderá ser derivada a partir de dados de tríade de acordo com:

$f(EP+PE)=[EPE]+[EPE+PPE]/2+[PEP]+[EEP+PEE]/2$. Os valores Koenig B poderão ser calculados para outros copolímeros de uma maneira análoga por atribuição das respectivas díades de copolímero. Por exemplo, o cálculo do valor B para o copolímero de propileno/1-octeno usa a seguinte equação

$$B = \frac{f(OP+PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

[087] O presente copolímero de propileno/etileno contendo o diéster aromático de fenileno substituído apresenta um valor Koenig B maior (i.é, maior aleatoriedade na distribuição de comonômeros) que a mesma, ou substancialmente a mesma, composição de propileno/etileno catalisada por Ziegler-Natta, exceto que a composição de procatalisador tem um doador de elétrons interno diferente. Por exemplo, o valor Koenig B para o presente copolímero de propileno/etileno (feito com o doador de elétrons interno diéster aromático de fenileno substituído) é maior que o valor Koenig B de um copolímero de propileno/etileno catalisado por Ziegler-Natta comparável feito com um doador de elétrons interno baseado em ftalato.

[088] O presente processo produz uma composição. Em uma concretização, é provida uma composição que inclui um copolímero de propileno/etileno aleatório. O copolímero de propileno/etileno aleatório inclui um diéster aromático de fenileno substituído.

[089] Em uma concretização, o copolímero de propileno/etileno aleatório tem um valor Koenig B de cerca de 0,83 a cerca de 1,0 conforme anteriormente divulgado.

[090] Em uma concretização, o diéster aromático de fenileno substituído da composição é dibenzoato de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno.

[091] Em uma concretização, o copolímero de propileno/etileno aleatório contém de cerca de 0,1% p/p a cerca de 10% p/p, ou de 0,3% p/p a cerca de 7% p/p, ou de cerca de 1% p/p a cerca de 5% p/p de unidades derivadas de etileno.

[092] Em uma concretização, o processo inclui manter uma razão molar de H_2/C_3 de 0,002 a 0,02 durante a polimerização. Forma-se assim um “copolímero de propileno/etileno aleatório de baixa taxa de fluxo de fundido” tendo uma taxa de fluxo de fundido (MFR) de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 5 g/10 min, ou de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 1 g/10 min, ou de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 0,5 g/10 min, ou de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 0,2 g/10 min conforme medida de acordo com ASTM D 1238 usando um peso de 2,16 kg, conforme medido a 230°C. O copolímero de propileno/etileno aleatório de baixa taxa de fluxo de fundido tem um PDI maior que 4,0, ou maior que 5,0; um valor Koenig B de cerca de 0,88 a cerca de 0,94, um teor de solúveis em xileno de menos que 9%, e tríades EEE de menos que 0,0075, ou menos que 0,005, ou menos que 0,004, ou de cerca de 0,003 a menos que 0,0075. As “tríades EEE” são as sequências de três moléculas derivadas de etileno que estejam adjacentes entre si na cadeia polimérica.

[093] Em uma concretização, o processo de polimerização, inclui manter uma razão molar de H_2/C_3 de 0,010 a 0,25 e formar um “copolímero de propileno/etileno aleatório de baixa taxa de fluxo de fundido” tendo uma MFR de mais que 5 g/10 min a cerca de 800 g/10 min, ou de 60 g/10 min a 700 g/10 min, ou de 100 g/10 min a 600 g/10 min conforme medida de acordo com ASYM D 1238, 2,16, 230°C. O copolímero de propileno/etileno de alta taxa de fluxo de fundido tem um PDI de menos que 5,0, ou de cerca de 4,0 a menos que 5,0, um valor Koenig B de cerca de 0,888 a cerca de 0,94, um teor de solúveis em xileno de menos que 9%, ou menos que 6%, e tríades EEE de 0,005 ou menos que 0,004, ou de cerca de 0,002 a cerca de 0,005.

[094] Em uma concretização, a composição é moldada a uma placa. A placa

tem uma ou mais das seguintes propriedades: um valor de névoa de menos que 15%, ou menos que 10%, ou menos que 9%, ou de cerca de 7% a menos que cerca de 15%; e/ou uma limpidez maior que 97%, ou maior que 98%.

[095] Em uma concretização, o copolímero poderá ou não ser viscorreduzido. “Viscorreduzir (ou “viscorreduzido” ou “craquear ou craqueado”) é um processo que submete o polímero de propileno a uma cisão. O processo de viscorredução abaixa o peso molecular e aumenta a taxa de fluxo de fundido. O processo de viscorredução também conduz a um estreitamento da distribuição de peso molecular. O presente copolímero de propileno/etileno aleatório poderá ou não ser viscorreduzido ou craqueado.

[096] Em uma concretização, a composição poderá incluir um ou mais dos seguintes aditivos: estabilizante, lubrificantes, agentes desmoldantes, cargas, agentes nucleantes, antiestáticos, plastificantes, corantes, pigmentos, antifúngicos, agentes anti-microbianos, agentes cavitantes de película, retardantes de chamas, e quaisquer combinações destes.

[097] Em uma concretização, o presente copolímero de propileno/etileno é livre de ftalatos.

[098] O presente processo de polimerização e/ou a presente composição poderá(ão) compreender duas ou mais concretizações divulgadas aqui.

[099] A composição poderá ser conformada a um artigo. Em uma concretização, é provido um artigo e inclui uma composição de copolímero de propileno/etileno aleatório e um diéster aromático de fenileno substituído. A composição é qualquer uma das composições de propileno/etileno aleatório acima.

[100] Em uma concretização, o artigo é um artigo moldado. O artigo moldado poderá ser um artigo extrudado, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado por sopro, um artigo moldado por rotação, e um artigo termoformado. “Moldagem” é um processo pelo qual um polímero é fundido e conduzido para dentro de um molde,

que é o inverso do formato desejado, para formar peças do formato e tamanho desejados. A moldagem pode ser sem pressão ou assistida por pressão.

[101] “Extrusão” (incluindo a extrusão de folhas e a extrusão de perfis) é um processo pelo qual um polímero é propelido continuamente ao longo de uma rosca através de regiões de altas temperatura e pressão onde ele é fundido e compactado, e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora poderá ser uma extrusora de rosca simples, uma extrusora de roscas múltiplas, uma extrusora de disco ou uma extrusora de êmbolo. A matriz poderá ser uma matriz de película, uma matriz de película soprada, uma matriz de cano, uma matriz de tubulação, ou uma matriz de extrusão de perfis. Exemplos não limitativos de artigos extrudados incluem canos películas, e/ou fibras.

[102] “Moldagem por injeção” é um processo pelo qual um polímero é fundido e injetado sob alta pressão em um molde, que é inverso do formato desejado para formar peças dos desejados formato e tamanho. O molde poderá ser feito de metal, tal como aço ou alumínio.

[103] “Moldagem rotacional” é um processo usado para produzir produtos plásticos ocos. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento pelo fato de os estágios aquecer, fundir, conformar e resfriar ocorrerem todos após o polímero ser colocado no molde, daí nenhuma pressão externa é aplicada durante a formação.

[104] “Moldagem por sopro” é um processo para fazer recipientes plásticos ocos. A moldagem por sopro inclui colocar um polímero amolecido no centro de um molde, inflar o polímero contra as paredes do molde com um pino de sopro e solidificar o produto por resfriamento. Existem três tipos gerais de moldagens por sopro: moldagem por sopro de extrusão, moldagem por sopro de injeção, e moldagem por sopro de estiramento. A moldagem por sopro de injeção poderá ser usada para processar polímeros que não possam ser extrudados. A moldagem por

sopro de estiramento é usada para soprar polímeros cristalinos ou cristalizáveis tais como polipropileno.

[105] Os depositantes descobriram surpreendentemente que a provisão do diéster aromático de fenileno substituído à composição de procatalisador vantajosamente aumenta a distribuição de peso molecular do polímero em formação comparativamente com polímeros com o mesmo, ou substancialmente o mesmo conteúdo de monômero/comonômero, e a mesma, ou substancialmente a mesma, taxa de fluxo de fundido. Adicionalmente, o diéster aromático de fenileno inesperadamente aumenta a aleatoriedade de distribuição de comonômero no presente copolímero de propileno/etileno aleatório. Isto conduz a uma rigidez melhorada e/ou propriedades ópticas melhoradas no presente polímero de propileno/etileno aleatório.

[106] Muitas operações de processamento requerem que o polímero tenha uma resistência de fundido adequada. Em particular, muitas operações de processamento requerem que um polímero ou retenha seu formato ou não quebre enquanto o polímero estiver na fase líquida. Por exemplo, durante o processo de moldagem por sopro um parison é extrudado, e este parison deverá ter suficiente resistência para não romper ou cair da matriz antes de ser moldado por sopro. Ou, como na produção de um cano, por exemplo, é desejável que o cano mantenha um formato redondo enquanto o cano resfria e se torna sólido.

[107] Em uma concretização, o presente copolímero de propileno/etileno de baixa taxa de fluxo de fundido tem uma resistência de fundido maior que 40 cN, ou maior que 44 cN, ou maior que 40 cN a cerca de 50 cN. Não se ligando a nenhuma teoria, acredita-se que a provisão do diéster aromático de fenileno substituído durante a polimerização aumente a distribuição de peso molecular (aumente o PDI) do polímero em formação que correspondentemente aumenta a resistência de fundido a uma dada taxa de fluxo de fundido.

[108] Em uma concretização, o artigo moldado feito do copolímero de propileno/etileno de baixo fluxo de fundido é um cano, tal como um cano extrudado. Durante a produção do cano e outros artigos extrudados, a resistência de fundido é necessária para que o cano mantenha seu formato redondo. Adicionalmente, é desejado que o processo de produção prossiga rapidamente. A distribuição de peso molecular aumentada no presente copolímero de propileno/etileno aleatório melhora o afinamento por cisalhamento de artigos extrudados permitindo assim que o artigo extrudado saia da extrusora mais rápido. Adicionalmente, o presente copolímero de propileno/etileno aleatório com afinamento por cisalhamento melhorado requer menos força para o processo de extrusão. O presente copolímero de propileno/etileno aleatório com distribuição aleatória aumentada do comonômero poderá prover uma resistência à ruptura hidrostática melhorada ao cano. Ademais, com a aleatoriedade aumentada, é possível usar menos etileno na produção do cano, conduzindo a um produto mais rígido.

[109] A aleatoriedade aumentada da distribuição de comonômero no presente copolímero de propileno/etileno de alto fluxo de fundido inesperadamente melhora as propriedades ópticas de artigos moldados do mesmo. Em uma concretização, um artigo moldado por injeção composto do copolímero de propileno/etileno de alto fluxo de fundido tem um valor de névoa de menos que 15%, ou menos que 10%, ou menos que 9%, ou menos que 7% a menos que 15% conforme medido de acordo com ASTM D 1003, e/ou uma limpidez maior que 97%, ou maior que 98%, ou maior que 99% (conforme medida de acordo com ASTM D 1746); e/ou um valor de brilho maior que 90 conforme medido de acordo com ASTM D 523 (45°).

[110] Em uma concretização, a composição de procatalisador, a composição de polímero produzida com esta, e/ou artigos compostos da composição polimérica produzida a partir da composição de procatalisador é/são livre(s) de ftalatos, ou

é/são de outra maneira livre(s) de ftalatos e/ou derivados de ftalatos.

[111] O presente artigo poderá compreender duas ou mais concretizações divulgadas aqui.

Definições

[112] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos aqui referir-se-ão à Tabela Periódica dos Elementos publicada e de direitos autorais da CRC Press, Inc., 2003. Também, todas as referências a um Grupo ou Grupos serão a Grupo ou Grupos refletidos nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar grupos. Salvo observação em contrário, implícito no contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e percentagens são baseadas em peso. Para os propósitos da prática de patentes nos Estados Unidos, o conteúdo de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação referenciada aqui é integralmente incorporado por referência (ou versão US equivalente do mesmo é da mesma maneira incorporada por referência), especialmente com relação à divulgação de técnicas sintéticas, definições (até onde não sejam inconsistentes com quaisquer definições providas aqui) e conhecimentos gerais na técnica.

[113] O termo “compreendendo” e derivados deste não são pretendidos para excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo esteja ou não divulgado aqui. De maneira a evitar qualquer dúvida, todas as composições apresentadas aqui por meio do uso do termo “compreendendo” poderão incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional, polimérico ou não, salvo observação em contrário. Em contrapartida, o termo “consistindo essencialmente de” exclui da abrangência de qualquer afirmação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não sejam essenciais à operabilidade. O termo “consistindo de” exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente citado ou listado. O termo “ou”, salvo observação em contrário, refere-se aos membros listados individualmente bem como

em qualquer combinação.”

[114] Qualquer faixa numérica apresentada aqui inclui todos os valores do valor inferior e do valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como exemplo, se for informado que a quantidade de um componente, ou o valor de uma propriedade composicional ou uma propriedade física, tal como, por exemplo, a quantidade de um componente de mistura, temperatura de amolecimento, índice de fusão, etc., é entre 1 e 100, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 1, 2, 3, etc. e sub-faixas, tais como 1 a 20, 55 a 70, 197 a 100, etc. estejam expressamente enumerados neste descritivo. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo números fracionários maiores que um, uma unidade é considerada como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, conforme apropriado. Estes são apenas exemplos do que é especificamente pretendido, e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mais baixo e o valor mais alto apresentados, deverão ser considerados expressamente apresentados neste pedido. Em outras palavras, qualquer faixa numérica apresentada aqui inclui qualquer valor ou sub-faixa dentro da faixa especificada. Faixas numéricas foram apresentadas, conforme divulgado aqui, com referência ao índice de fusão, taxa de fluxo de fundido e outras propriedades.

[115] Os termos “mistura” ou “mistura de polímeros”, conforme usados aqui, são uma mistura de dois ou mais polímeros. Uma tal mistura poderá ou não ser miscível (não separada em fases em nível molecular). Uma tal mistura poderá ou não estar separada em fases. Uma tal mistura poderá ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinado por espectroscopia eletrônica de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica.

[116] O termo “composição”, conforme usado aqui, inclui uma mistura de

materiais que compreenda a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

[117] O termo “polímero” é um composto macromolecular preparado polimerizando monômeros de mesmo tipo ou diferentes. “Polímero” inclui homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, e assim por diante. O termo “interpolímero” significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros ou comonômeros. Este inclui, mas não está limitado a, copolímeros (que se refere a polímeros preparados a partir de dois diferentes tipos de monômeros), terpolímeros (que se refere a polímeros preparados a partir de três diferentes tipos de monômeros), tetrapolímeros (que geralmente se refere a polímeros preparados a partir de quatro diferentes tipos de monômeros ou comonômeros), e assemelhados.

[118] O termo “polímero baseado em olefina” é um polímero contendo, na forma polimerizada, um peso percentual majoritário de uma olefina, por exemplo, etileno ou propileno, com base no peso total do polímero. Exemplos não limitativos de polímeros baseados em olefina incluem polímeros baseados em etileno e polímeros baseados em propileno.

[119] O termo “polímero baseado em propileno”, conforme usado aqui, refere-se a um polímero que compreenda um peso percentual em peso majoritário de monômero de propileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e opcionalmente poderá compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

[120] O termo “alquila”, conforme usado aqui, se refere a um radical hidrocarboneto acíclico, ramificado ou não ramificado, saturado ou insaturado. Exemplos não limitativos de radicais alquila adequados incluem, por exemplo, metila, etila, n-propila, i-propila, 2-propenila (ou alila), vinila, n-butila, t-butila (ou 2-metil-propila), etc. Os alquilas têm 1 a 20 átomos de carbono.

[121] O termo “alquila substituído”, conforme usado aqui, refere-se a um alquila conforme recém descrito no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono do alquila seja(m) substituído(s) por outro grupo, tal como um halogênio, arila, arila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, heterocicloalquila, heterocicloalquila substituído, halogênio, haloalquila, hidróxi, amino, fosfeto, alcóxi, amino, tio, nitro, e combinações destes. Alquilas substituídos preferidos incluem, por exemplo, benzila, trifluormetila, e assemelhados.

[122] O termo “arila”, conforme usado aqui, refere-se a um substituinte aromático monovalente, que poderá ser um anel aromático simples ou anéis aromáticos múltiplos, que estejam fusionados entre si, covalentemente ligados, ou ligados a um grupo comum tal como uma parcela metileno ou etileno. O(s) anel(éis) aromático(s) poderá(ão) incluir fenila, naftila, antracenila, e bifenila, dentre outros. Os arilas têm 1 a 20 átomos de carbono.

Métodos de Ensaio

[123] Caracterização por NMR de ^{13}C (teor de etileno, valor Koenig B, distribuição de tríade, taticidade de tríade, comprimento de sequência média numérica para etileno e propileno (i.é, *le* e *lp*, respectivamente) é conduzida conforme segue:

Preparação de amostra

[124] As amostras são preparadas adicionando aproximadamente 2,7 g de uma mistura a 50/50 de tetracloreetano- d_2 /ortodiclorobenzeno contendo 0,025 M Cr(AcAc), a 0,2 g de amostra em um tubo Norell 1001-7 de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo até 150°C usando um bloco de aquecimento e uma pistola térmica. Cada amostra é visualmente inspecionada para assegurar a homogeneidade.

Parâmetros de aquisição de dados

[125] Os dados são coletados usando um espectrômetro Bruker 400 MHz

equipado com um Bruker Dual DUL CryoProbe de alta temperatura. Os dados são adquiridos usando 1280 transientes por arquivo de dados, um retardo de repetição de pulso de 6 seg., ângulos de flip de 90 graus, e um desacoplamento de porta inversa com uma temperatura de amostra de 120°C. Todas as medições são feitas em amostras não girantes ("non-spinning") no modo travado ("locked mode"). As amostras são deixadas equilibrar termicamente durante 7 minutos antes da aquisição de dados.

[126] A Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) é usada para determinar o ponto de fusão T_m , a temperatura de cristalização (T_c) e o calor de fusão (ΔH_f). Neste método, a amostra é aquecida rapidamente e então mantida a 220°C durante um período de 5 minutos para assegurar que todos os cristalitos se tenham fundido. A amostra é então resfriada a 10°C/min. de 220°C até 0°C, e mantida a 0°C durante 5 min. Subsequentemente, a amostra é re-aquecida a 10°C/min. de 0°C até 220°C.

[127] O módulo flexional (SFM 1%) é determinado de acordo com ASTM D790-00 Método I, usando um corpo de prova moldado por injeção ASTM D 638 Tipo 1 testado a 1,3 mm/min.

[128] Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) Método Analítico para Polipropileno.

[129] Os polímeros são analisados em uma unidade de cromatografia de permeação de gel (GPC) de alta temperatura série PL-220 equipada com um detector refratômetro e quatro colunas PLgel Mixed-A (20 mm) (Polymer Laboratory Inc.). A temperatura da estufa é ajustada em 150°C e as temperaturas das zonas quente e tépida do auto-amostrador são de 135°C e 130°C, respectivamente. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) purgado com nitrogênio contendo ~200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT). A taxa de fluxo é de 1,0 mL/min. e o volume de injeção é de 200 µL. Uma concentração de amostra de 2 mg/mL é preparada dissolvendo a amostra em TCB purgado com N_2 e pré-aquecido (contendo 200 ppm

de BHT) durante 2,5 h a 160°C com agitação branda.

[130] O brilho (45°) é medido de acordo com ASTM D2457, usando placas moldadas por injeção de 1 mm.

[131] A coluna de GPC ajustada é calibrada por vinte padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita. O peso molecular (MW) dos padrões varia de 580 a 8.400.000 g/mol, e os padrões estão contidos em 6 misturas de “coquetel”. Cada mistura padrão tem pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,005 g em 20 mL de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 g/mol e 0,001 g em 20 mL de solvente para peso molecular de menos que 1.000.000 g/mol. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 150°C durante 30 min. sob agitação. As misturas de padrões estreitos são processadas antes e de maneira a reduzir o componente de peso molecular mais alto de maneira a minimizar o efeito de degradação. Uma calibração de peso molecular logarítmica é gerada usando um

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

ajuste polinomial de quarta ordem como uma função do volume de eluição. Os pesos moleculares de polipropileno equivalentes são calculados usando a seguinte equação com coeficiente de Mark-Houwink reportados para polipropileno (Th.G. Scholte, N.I.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, e A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984) e poliestireno (E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)):

onde M_{PP} é o M_w equivalente de PP, M_{PS} é o MW equivalente de PS, os valores $\log K$ e a de coeficientes de Mark-Houwink para PP e PS estão listados abaixo.

Polímero	a	$\log K$
Polipropileno	0,725	-3,721
Poliestireno	0,762	-3,900

[132] Névoa e limpidez são medidas de acordo com ASTM D1003 em placas moldadas por injeção de 1 mm. As amostras são formuladas por extrusão a 235°C. Placas para propriedades ópticas são moldadas por injeção a 200°C.

[133] A resistência ao impacto Izod é medida de acordo com ASTM D256.

[134] A taxa de fluxo de fundido (MFR) é medida de acordo com ASTM D1238-01 método de ensaio a 230°C com um peso de 2,16 kg para polímeros baseados em propileno.

[135] Pesos moleculares (M_n , M_w , e M_z) e MWD's (M_w/M_n e M_z/M_w) são medidos por GPC. Padrões de poliestireno são usados para calibração.

[136] O teor de oligômeros é medido por um método de Cromatografia Gasosa que extrai as espécies de baixo peso molecular com clorofórmio, e mede os oligômeros que tenham entre 12 e 21 unidades de carbono. Hexadecano é usado como um padrão de calibração.

[137] O índice de polidispersidade (PDI) é medido usando um reômetro de cone e placa Rheometrics 800 da TA Instruments, operado a 180°C, usando o método de Ziechner e Patel, (1981) "A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canadá. Neste método, é determinado o módulo de cross-over, e o PDI é definido como 100.000/módulo de cross-over (em Pascals).

[138] Solúveis em xileno (XS) é medido de acordo com o seguinte procedimento. 0,4 g de polímero é dissolvido em 20 mL de xilenos com agitação a 130°C durante 30 minutos. A solução é então resfriada até 25°C e após 30 minutos a fração de polímero insolúvel é separada por filtração. O filtrado resultante é analisado por Análise de Polímero por Injeção de Fluxo usando uma coluna Viscotek ViscoGEL H-100-3078 com fase móvel de THF fluindo a 1,0 mL/min. A coluna é acoplada a um Conjunto Detector triplo Viscotek Modelo 302, com detectores de viscosímetro e refratômetro de dispersão de luz, operando a 45°C. A calibração do

instrumento foi mantida com padrões de poliestireno Viscotek PolyCAL^{MR}.

[139] A resistência de fundido é determinada a 190°C usando um Göettfert-Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), alimentado de fundido com um reômetro capilar Göettfert Rheotester 2000 equipado com um ângulo de entrada plano (180 graus) com 30 mm de comprimento e diâmetro de 2 mm. As pelotas são alimentadas ao cilindro (L=300 mm; Diâmetro = 12 mm), comprimidas e deixadas fundir durante 10 minutos antes de serem extrudadas a uma velocidade de pistão constante de 0,265 mm/s, que corresponde a uma taxa de cisalhamento de parede de $38,2 \text{ s}^{-1}$ a um dado diâmetro de matriz. O extrudado passou através das rodas do Rheotens situadas 100 mm abaixo da saída da matriz e foi puxado pelas rodas para baixo a uma taxa de aceleração de $2,4 \text{ mm/s}^2$. A força (em cN) exercida sobre as rodas foi registrada como uma função da velocidade das rodas (em mm/s). A resistência de fundido é reportada como o pico ou a força de platô (cN) antes do filete se romper.

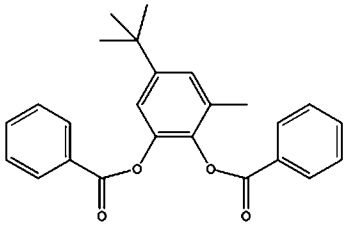
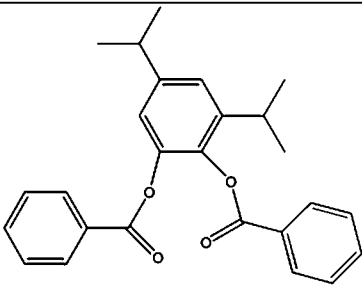
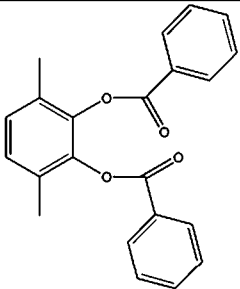
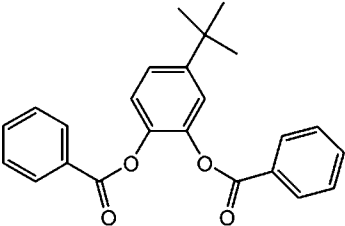
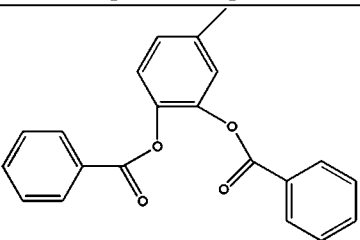
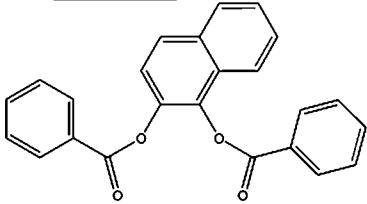
[140] Para fins ilustrativos, e não por limitação, exemplos da presente divulgação serão providos agora.

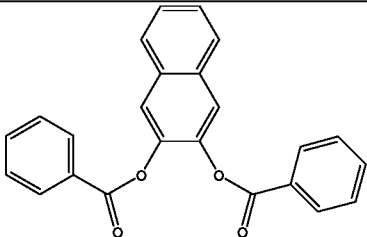
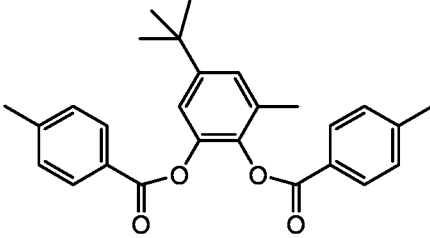
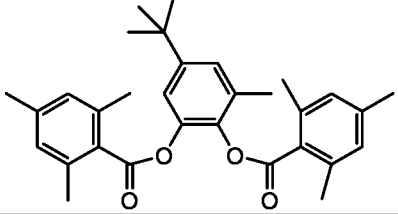
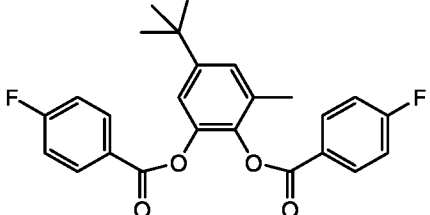
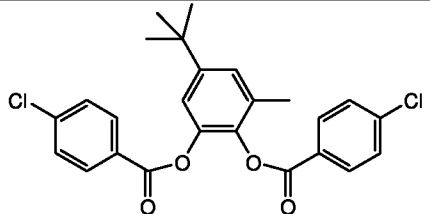
Exemplos

1. Diéster aromático de fenileno substituído.

[141] O diéster aromático de fenileno substituído poderá ser sintetizado de acordo com o pedido de patente U.S. nº de série 61/141.959 (Protocolo nº 68188) depositado em 31 de dezembro de 2008, o conteúdo integral do qual sendo aqui incorporado por referência. Exemplos não limitativos de diésteres aromáticos de fenileno substituído são providos na tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Composto	Estrutura	NMR H ¹ (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
Dibenzoato de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno		δ 8.08 (dd, 2H), 8.03 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.50 (tt, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
Dibenzoato de 3,5-diisopropil-1,2-fenileno		δ 8.08 (dd, 2H), 7.00 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.48 (tt, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.11 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), 3.11 (heptat, 1H), 2.96 (heptat, 1H), 1.30 (d, 6H), 1.26 (d, 6H).
Dibenzoato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno		δ 8.08 (d, 2H), 7.51 (t, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.11 (s, 2H), 2.23 (s, 6H).
Dibenzoato de 4-ter-butil-1,2-fenileno		δ 8.07 (dd, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 7H), 1.37 (s, 9H).
Dibenzoato de 4-metil-1,2-fenileno		δ (ppm) 8.07 (d, 4H), 7.54 (t, 2H), 7.37 (t, 4H), 7.27 (d, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.15 (d, 1H), 2.42 (s, 3H).
Dibenzoato de 1,2-naftaleno		δ 8.21-8.24 (m, 2H), 8.08-8.12 (m, 2H), 7.90-7.96 (m, 2H), 7.86 (d, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.50-7.55 (m, 4H), 7.46 (t, 2H), 7.37 (t, 2H).

Dibenzoato de 2,3-naftaleno		δ 8.08-8.12 (m, 4H), 7.86-7.90 (m, 4H), 7.51-7.58 (m, 4H), 7.38 (t, 4H)
Di(4-metilbenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno		δ (ppm) 7.98 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.15 (d, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).
Di(2,4,6-trimetilbenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno		δ (ppm) 7.25 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 6.81 (d, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.30 (d, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 1.36 (s, 9H).
Di(4-fluorbenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno (IED11)		δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
Di(4-clorobenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno (IED12)		Δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

2. Composições de procatalisador

[142] À temperatura ambiente, 351 g de um alcoolato de haleto de magnésio/titânio misto são agitados em uma mistura de 1,69 kg de clorobenzeno e 4,88 kg de cloreto de titânio (IV). Após 10 minutos, 750 mL de uma solução de clorobenzeno contendo 164,5 g de dibenzoato de 5-ter-butil-3-metil-1,2-fenileno são adicionados, seguido de um adicional de 0,46 kg de clorobenzeno. A mistura é agitada a 100°C durante 60 minutos, deixada depositar, então filtrada a 100°C. Os sólidos são agitados em 3,16 kg de clorobenzeno a 70°C durante 15 minutos, deixados depositar, então filtrados a 70°C. Os sólidos são agitados em uma mistura

de 2,36 kg de clorobenzeno e 4,84 kg de cloreto de t (IV), e após 10 minutos, é adicionada uma solução de 109,7 g de dibenzoato de 5-ter-butil-3-metil-1,2-fenileno em 416 g de clorobenzeno, seguido da adição de 0,20 kg adicional de clorobenzeno. A mistura é agitada a 105-110°C. Os sólidos são agitados em uma mistura de 3,10 kg de clorobenzeno e 4,84 kg de cloreto de titânio (IV) a 105-110°C durante 30 minutos, deixados depositarem, então filtrados a 105-110°C. Após resfriarem, os sólidos são lavados duas vezes com 3,47 kg de hexano a 45°C, seguido de uma lavagem final com 3,47 kg de 2-metilbutano à temperatura ambiente. Os sólidos são submetidos a vácuo para remover voláteis residuais, então combinados com 683 g de mineral para gerar uma pasta.

[143] Exemplo comparativo 1 (CS1) é um copolímero de propileno/etileno aleatório comercialmente disponível da Hyosung Corporation, Coreia.

[144] Exemplo comparativo 2 (CS2) é um copolímero de propileno/etileno aleatório feito de SHAC^{MR} 205, um catalisador contendo magnésio (MagMo) com ftalato de di-isobutila como doador de elétrons interno, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company.

3. Polimerização

[145] A polimerização é realizada em um reator de polimerização de leito fluidizado em fase gasosa (diâmetro do reator 14 polegadas). O cocatalisador é trietilalumínio, o doador de elétrons externo é dicitlopentildimetoxissilano (DCPDMS), n-propilmetoxissilano (NPTMS), ou n-propiltriethoxissilano (PTES), e o agente limitador de atividade é miristato de isopropila (IPM). Condições de reator específicas e propriedades de polímero resultantes são providas na tabela 3 abaixo.

Tabela 3
Copolímero de Propileno/Etileno Aleatório

Exemplo	1	2	CS 1	3	CS 2
Catalisador	1	1	Hyosung R200P Amostra Comercial		
MFR (g/10 min.)	0,2	0,19	0,25	127	101

% p/p Et (NMR)	3,74	3,81	4,42	3,83	3,74
XS (% p/p)	8,6	8,2	9,5	8,7	7,8
Resist. de Fundido cN, 190°C	44	40,4	36,9		
SFM 1% (kpsi)	127	121	117	165,0	147,1
RT Izod (pé-lb/pol)	3,18	2,57	9,98		
PDI (cone & placa)	5,09	5,01	3,82	4,54*	4,03*
T _m (°C)				144,5	145,4
T _{m2} (°C)				133,9	135,6
T _c (°C)				118,3	116,8
DHf (J/g)				91,6	90,8
Limpidez (%)				98,04	98,1
Névoa (%)				8,3	9,5
Brilho (45°)				92,8	81,6
M _n	95.120	100.900	143.000		
M _w	871.000	820.000	723.300		
M _z	4.482.000	3.748.000	2.909.000		
M _w /M _n	9,16	8,13	5,06		
M _z /M _w	5,15	3,57	4,02		
Distribuição de tríade					
EEE	0,0034	0,0034	0,0076	0,0025	0,0037
EPP	0,0047	0,0048	0,0076	0,0042	0,0050
PPE	0,0426	0,0437	0,0421	0,0445	0,0404
PEP	0,0423	0,0432	0,0421	0,0455	0,0414
PPP	0,8553	0,8521	0,8433	0,8493	0,8581
PEE	0,0047	0,0048	0,0076	0,0042	0,0050
EPP	0,0426	0,0437	0,0421	0,0445	0,0404
EPE	0,0044	0,0043	0,0076	0,0052	0,0060
fe				1,13	1,19
fp				18,97	20,37
Valor Koenig B	0,9	0,92	0,82	0,93	0,89
Taticidade tríade polipropileno					
mm%	96,66	97,2	95,8	98,36	97,24
mr%	0,75	0,48	1,24	0,59	1,52
rr%	2,59	2,3	2,93	1,04	1,24
C ₁₂				115	120
C ₁₅				177	285
C ₁₈				206	172
C ₂₁				235	388
Total (ppmp)				733	965

* PDI determinado por ModSep.

[146] CS2 e exemplo 3 cada qual contém o pacote de aditivos mostrado na tabela 4.

Tabela 4

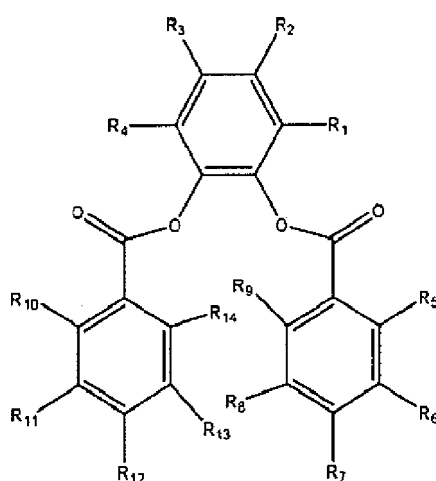
Aditivos		
Irganox 1010	500	500
Irgafos 168	1000	1000
CaSt	500	500
DHT-4A	150	150
Uvitex OB	10	10
Milad 3988i	2000	2000
GMS 90	1000	1000

[147] É pretendido especificamente que a presente divulgação não seja limitada às concretizações e ilustrações contidas aqui, mas incluam forma modificadas daquelas concretizações incluindo porções das concretizações e combinações de elementos de diferentes combinações na medida em que caiam dentro da abrangência das reivindicações apenas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

- contatar, sob condições de polimerização, propileno e etileno com uma composição de catalisador compreendendo um diéster aromático de fenileno 1,2-substituído tendo a estrutura

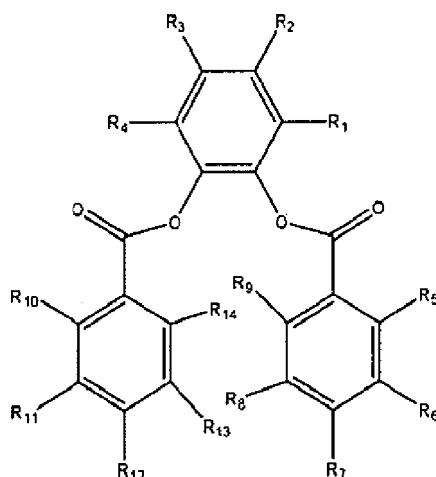


em que cada um de R₁-R₁₄ é selecionado dentre um hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo, e combinações destes e pelo menos um dentre R₁-R₁₄ não é hidrogênio; e

- formar um copolímero de propileno/etileno aleatório com um valor Koenig B de 0,83 a 1,0.

2. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender:

- um copolímero de propileno/etileno aleatório compreendendo um diéster aromático de fenileno 1,2-substituído tendo a estrutura



em que cada um de R₁-R₁₄ é selecionado dentre um hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo, e combinações destes e pelo menos um dentre R₁-R₁₄ não é hidrogênio.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de ter um valor Koenig B de 0,83 a 1,0.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender dibenzoato de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de o copolímero de propileno/etileno aleatório compreender uma tríade EEE de menos que 0,37.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de o copolímero de propileno/etileno aleatório compreender de 1% p/p a 10% p/p de unidades derivadas de etileno.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de a composição ser uma placa tendo um valor de névoa de menos que 15% conforme medido de acordo com ASTM D 1003.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de a composição ser livre de ftalatos.

9. Artigo, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

uma composição conforme definida em qualquer uma das reivindicações 2 a 8.

10. Artigo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser um artigo moldado selecionado do grupo consistindo de um artigo extrudado, uma artigo moldado por injeção, um artigo moldado por sopro, um artigo moldado por rotação, e um artigo termoformado.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de pelo menos um de R₁-R₄ ser selecionado dentre o grupo consistindo em um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono e combinações destes.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de pelo menos um de R₁-R₄ ser selecionado dentre o grupo consistindo em um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono e combinações destes.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de R₁ ser um grupo metila, R₃ ser um grupo t-butila e cada um dentre R₂, R₄ e R₅ a R₁₄ ser hidrogênio.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de a composição de catalisador compreender um agente limitador de atividade selecionado do grupo consistindo de um éster de ácido carboxílico, um diéter, um poli(alqueno glicol), um succinato, um diol éster, e combinações destes.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de o agente limitador de atividade ser um éster de ácido carboxílico.