



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

(21) PI 0715826-2 A2



(22) Data de Depósito: 24/08/2007
(43) Data da Publicação: 23/07/2013
(RPI 2220)

(51) Int.Cl.:
C08L 23/10
B29C 47/00
C09D 123/10

(54) Título: SUBSTRATO REVESTIDO POR EXTRUSÃO

(30) Prioridade Unionista: 25/08/2006 EP 06 017788.8

(73) Titular(es): Borealis Technology OY

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007007469 de 24/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/022803de 28/02/2008

(57) Resumo: SUBSTRATO REVESTIDO POR EXTRUSÃO. A presente invenção refere-se a um artigo compreendendo um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno multirramificado tendo um g' de menos do que 1,00.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SUBSTRATO REVESTIDO POR EXTRUSÃO**".

A presente invenção refere-se a um substrato revestido por extrusão. Além disso, refere-se ao uso de polipropileno multirramificado para a
5 preparação de substrato revestido por extrusão.

No processo de revestimento por extrusão, um substrato é revestido com um polímero particular de modo a proporcionar funcionalidade específica tal como vedabilidade ao referido substrato. Exemplos incluem acondicionamentos de suco e leite, tipicamente tendo um polímero interior
10 revestido por extrusão sobre um substrato de folha. Em geral, o revestimento por extrusão de substratos, tais como papel, papelão, tecidos e folhas de metal com uma camada delgada de plástico é praticado em uma grande escala. O polímero é extrudado primeiro por meio de fluxo de material polimérico fundido que passa através de um molde plano para obter uma película de
15 uns poucos microns de espessura, seguido por uma etapa de revestimento, pelo que a película é assentada em um suporte, e passa em um cilindro de arrefecimento. Após arrefecimento, o polímero adere a seu suporte.

O plástico mais frequentemente usado é polietileno de baixa densidade, um polímero que é prontamente extrudado como um revestimen-
20 to delgado sobre a superfície de um substrato de movimento em altas taxas de velocidade. Para algumas aplicações de revestimento, polipropileno cristalino é um material de revestimento mais desejável do que polietileno devido à sua dureza mais alta e resistência ao calor mais alta.

Contudo, visto que muitos materiais de polipropileno sofrem de
25 baixa resistência à fusão e baixa extensibilidade de fusão, eles mostram pobre acessibilidade em revestimento por extrusão de alta velocidade. Atualmente, somente uns poucos sistemas baseados em polipropileno são disponíveis na indústria para revestimento por extrusão. De acordo com uma aproximação para aperfeiçoamento da acessibilidade, polietileno de baixa
30 densidade é adicionado a um polipropileno preparado na presença de um catalisador Ziegler/Natta, conforme descrito, por exemplo, em GB 992 388. No JP 2002 363356, polietileno de baixa densidade é adicionado a um poli

propileno preparado na presença de um catalisador de sítio único. EP-A-109 006 8 descreve uma mistura de um homopolímero de propileno com um copolímero de propileno de baixa cristalinidade.

5 Pela mistura de polipropileno preparada na presença de catalisador Ziegler/Natta ou catalisadores de sítio único com ou polietileno de baixa densidade ou copolímeros de propileno de baixa cristalinidade, processabilidade pode ser aperfeiçoada, mas o nível de extraíveis aumenta dramaticamente no nível de gel moderado. Contudo, para acondicionamentos de alimento e bebida, bem como para acondicionamento médico, altos níveis de
10 extraíveis não são aceitáveis.

Além disso, quantidades significantes de polietileno de baixa densidade ou copolímeros de propileno de baixa cristalinidade afetam adversamente a resistência térmica, bem como estabilidade dimensional em temperatura elevada. Contudo, para muitas aplicações, o substrato revestido
15 por extrusão deve ter alta resistência térmica e/ou estabilidade dimensional em temperatura elevada.

De acordo com EP-A-0947551, a acessibilidade é aperfeiçoada por modificação de pós-reator, tal como tratamento por irradiação ou radicais livres. Contudo, embora processos de modificação de pós-reator conhecidos
20 possam aperfeiçoar a acessibilidade, eles resultam em um alto nível de extraíveis. Além disso, a avaliação de gel de resinas modificadas de pós-reator é tipicamente alta.

Desse modo, considerando-se os problemas acima esboçados, é um objetivo da presente invenção proporcionar um substrato revestido por
25 extrusão baseado em polipropileno que pode ser obtido em taxa de revestimento por extrusão alta, mas ainda tem um baixo teor de extraíveis em combinação com alta estabilidade térmica.

A descoberta da presente invenção é proporcionar um artigo compreendendo um substrato que é revestido por extrusão com composição
30 baseado em polipropileno sendo multirramificado, isto é, não somente a cadeia principal de polipropileno é fornecida com um grande número de cadeias laterais (polipropileno ramificado), mas também algumas das próprias

cadeias laterais são providas com outras cadeias laterais.

Consequentemente, a presente invenção refere-se, em uma primeira concretização, a um artigo compreendendo um substrato que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual,

o referido polipropileno é produzido na presença de um catalisador de metaloceno, preferivelmente na presença de um catalisador de metaloceno conforme adicionalmente definido abaixo, e a referida composição e/ou o referido polipropileno têm

- a. um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, e
- b. um índice de endurecimento de força ($SHI @ 1s^{-1}$) de pelo menos 0,30 medido por uma taxa de deformação $d\epsilon/dt$ de $1,00 s^{-1}$ a uma temperatura de $180^{\circ}C$, no qual o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo à base 10 da função de crescimento de estresse de tensão ($\lg(\eta_E^+)$) como função do logaritmo à base 10 da força de Hencky ($\lg(\epsilon)$) na faixa de forças de Hencky entre 1 e 3.

Preferivelmente a composição é livre de polietileno, ainda mais preferido a composição compreende um polipropileno conforme definido acima, e adicionalmente definido abaixo como o único componente de polímero.

Surpreendentemente, verificou-se que artigos com tais características têm propriedades superiores comparadas aos artigos conhecidos na técnica. Especialmente, a fusão da composição no processo de extrusão tem uma alta estabilidade, isto é, a linha de extrusão pode ser operada em uma alta velocidade de rosca. Em adição, o artigo da invenção, em particular a composição de referido artigo, é caracterizado por alta estabilidade térmica em combinação com baixos níveis de extraíveis.

Conforme estabelecido acima, uma característica do artigo da invenção é as propriedades de fluxo de fundido extensional da composição e/ou do componente de polipropileno de referida composição, que é revestida por extrusão no substrato. O fluxo extensional, ou deformação que envolve o estiramento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação

na convergência e compressão de fluxos que ocorrem em operações de processamento de polímero típicas. As medições de fluxo de fundido extensional são particularmente úteis na caracterização de polímero porque elas são muito sensíveis à estrutura molecular do sistema polimérico sendo testado.

- 5 Quando a taxa de força verdadeira de extensão, também referida como a taxa de força de Hencky, é constante, extensão simples é referida para ser um "fluxo forte" no sentido que ele pode gerar um grau muito alto de orientação molecular e estiramento que flui em cisalhamento mais simples. Como uma consequência, fluxos extensionais são muito sensíveis a efeitos de cristalinidade e macro-estrutural, tais como ramificação de cadeia longa, e, como tais, podem ser mais descritivos com relação à caracterização de polímero do que outros tipos de medições reológicas de massa que aplicam fluxo de cisalhamento.

- Consequentemente, um requerimento preferido da invenção é
- 15 que o polipropileno do artigo tem um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, mais preferivelmente menos do que 0,90, ainda mais preferivelmente menos do que 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação g' deve ser menos do que 0,75. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação, e se correlaciona com a quantidade de ramificações de um
- 20 polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ em que g' é o índice de ramificação, $[IV]_{br}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado, e $[IV]_{lin}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular médio ponderal (dentro de uma faixa de $\pm 10\%$) conforme o polipropileno ramificado. Desse modo, um valor g' baixo é um indicador para um polímero ramificado alto. Em outras palavras, se o valor g'
- 25 diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. Referência é feita neste contexto a B. H. Zimm e W. H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluído por referência.

- Quando medido na composição, que é revestida por extrusão no
- 30 substrato, o índice de ramificação g' é preferivelmente de menos do que 1,00, mais preferivelmente menos do que 0,90, ainda mais preferivelmente menos do que 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação g'

da composição, que é revestida por extrusão no substrato, deve ser menos do que 0,75. Neste caso de curso, a composição total é usada para $[IV_{br}]$.

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

Um requerimento preferido adicional é que o índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) do polipropileno do artigo, isto é, o polipropileno compreendido na composição sendo revestido por extrusão no substrato, deve ser pelo menos 0,30, mais preferido de pelo menos 0,40, ainda mais
10 preferido de pelo menos 0,50. Em uma concretização preferida, o índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) é pelo menos 0,55.

O índice de endurecimento de força é uma medida do comportamento do endurecimento de força do polímero fundido, em particular do polipropileno fundido. Na presente invenção, o índice de endurecimento de
15 força ($SHI@1s^{-1}$) foi medido por uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de $1,00 s^{-1}$ a uma temperatura de 180°C para determinação do comportamento de endurecimento de força, no qual o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação da função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ como uma função da força de Hencky ε em uma escala logarítmica entre
20 1,00 e 3,00 (ver figura 1). Desse modo, a força de Hencky ε é definida pela fórmula $\varepsilon = \varepsilon_H \cdot t$, no qual a taxa de força de Hencky ε_H é definida pela fórmula $\varepsilon_H = \{(2 \cdot \Omega \cdot R) / L_0\} [s^{-1}]$

com

" L_0 " é o comprimento não-suportado fixo da amostra de espécime sendo estirada que é igual à distância da linha de centro entre os tambores principal e escravo,
25

" R " é o raio dos tambores conclusivos equidimensionais, e

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

Por sua vez, a função de crescimento de estresse de tensão η_E^+
30 é definida pela fórmula

$$\eta_E^+(\varepsilon) = [F(\varepsilon)] / [\varepsilon_H \cdot A(\varepsilon)] \text{ com}$$

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

$A(\epsilon) = A_0 \cdot [d_s/d_M]^{2/3} \cdot \exp(-\epsilon)$, no qual

a taxa de força de Hencky ϵ_H é definida para a força de Hencky ϵ ,

"F" é a força de estiramento tangencial,

5 "R" é o raio dos tambores conclusivos equidimensionais,

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

"A" é a área de seção transversal instantânea de uma espécime fundida estirada,

10 "A₀" é a área de seção transversal da espécime no estado sólido (isto é, antes da fusão),

"d_s" é a densidade de estado sólido, e

"d_M" é a densidade de fusão do polímero.

Quando medido na composição, que é revestida por extrusão, o
15 índice de endurecimento de força (SHI @ 1s⁻¹) é preferivelmente pelo menos 0,30, mais preferido pelo menos 0,40, ainda mais preferido o índice de endurecimento de força (SHI @ 1s⁻¹) é de pelo menos 0,40. Em uma concretização preferida, o índice de endurecimento de força (SHI @ 1s⁻¹) é pelo menos 0,55.

20 Outro parâmetro físico que é sensível à resistência ao calor e ao espessamento da taxa de força é o assim denominado índice de multirramificação (MBI), conforme será explanado abaixo em detalhe adicional.

Similarmente à medição de SHI @ 1s⁻¹, um índice de endurecimento de força (SHI) pode ser determinado em taxas de força diferentes. Um índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação do
25 logaritmo à base 10 da função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ , $\lg(\eta_E^+)$ como função do logaritmo à base 10 da força de Hencky (ϵ), $\lg(\epsilon)$, entre forças de Hencky 1,00 e 3,00 a uma temperatura de 180°C, onde um SHI @ 0,1s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 0,10s⁻¹, um SHI @ 0,3s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 0,30s⁻¹, um
30 SHI @ 3s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 3,00s⁻¹, e um SHI @ 10s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 10,0s⁻¹. Em comparação ao índice de endurecimento de força (SHI) naquelas cinco taxas

de força ε_H de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00s⁻¹, a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como função do logaritmo à base 10 de ε_H ($\lg(\varepsilon_H)$) é uma medida característica para multirramificação. Portanto, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como uma função de $\lg(\varepsilon_H)$, isto é, a inclinação de uma curva de ajuste linear do índice de endurecimento de força (SHI) versus $\lg(\varepsilon_H)$ aplicando-se o método de mínimo quadrado, preferivelmente o índice de endurecimento de força (SHI) é definido nas taxas de deformação ε_H entre 0,05 s⁻¹ e 20,00 s⁻¹, mais preferivelmente entre 0,10 s⁻¹ e 10,00 s⁻¹, ainda mais preferivelmente nas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹. Ainda mais preferivelmente, os valores de SHI determinados pelas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹ são usados para o ajuste linear de acordo com o método de mínimo quadrado quando se estabelece o índice de multirramificação (MBI).

Consequentemente, um requerimento preferido adicional do artigo da invenção é que a composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição tem um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, mais preferivelmente de pelo menos 0,20, e ainda mais preferido de pelo menos 0,25. Em uma concretização ainda mais preferida, o índice de multirramificação (MBI) é pelo menos 0,28.

É em particular preferido que o artigo da invenção compreende uma composição sendo revestida por extrusão no substrato, no qual a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,30, e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Ainda mais preferido, a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,40, e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Em outra concretização preferida, a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,30, e ín-

dice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em ainda outra concretização preferida, referida a composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,40, e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em ainda outra concretização preferida, a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,50, e um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,30.

Consequentemente, a composição do artigo da invenção e/ou o polipropileno de referida composição é (são) caracterizado(s) pelo fato de que seu índice de resistência de força (SHI) aumenta com a taxa de deformação ϵ_H , isto é, um fenômeno que não é observado em outras composições sendo revestidas por extrusão nos substratos. Tipos de polímero ramificado simples (assim denominados polímeros Y tendo uma cadeia principal com uma cadeia lateral longa e uma arquitetura que se assemelha a um "Y"), ou tipos de polímero ramificado-H (duas cadeias de polímero acopladas com o grupo de ponte e uma arquitetura que se assemelha a um "H"), bem como polímeros ramificados de cadeia linear ou curta não mostram tal relacionamento, isto é, o índice de endurecimento de força (SHI) não é influenciado pela taxa de deformação (ver figuras 2 e 3). Consequentemente, o índice de endurecimento de força (SHI) de polímeros conhecidos, em particular polipropilenos e polietilenos conhecidos, não aumenta ou diminui somente significativo com o aumento da taxa de deformação ($d\epsilon/dt$). Processos de conversão industriais que implicam em alongamento de fluxo operam em taxas de extensão muito rápidas. Consequentemente, a vantagem de um material que mostra endurecimento de força mais pronunciado (medido pelo índice de endurecimento de força SHI) em taxas de força altas, torna-se óbvia. Quanto mais rápido o material é estirado, mais alto o índice de endurecimento de força (SHI), e, consequentemente, quanto mais estável, o material estará em conversão. Especialmente no processo de extrusão rápida, similar ao processo de revestimento por extrusão, o fundido dos polipropile-

nos multirramificados tem uma alta estabilidade. Além disso, os artigos da invenção, isto é, as composições, que são revestidas por extrusão nos substratos, são caracterizados por uma dureza preferivelmente alta em combinação com resistência ao calor preferivelmente alta.

5 Para informação adicional concernente aos métodos de medição aplicados para obter os dados relevantes do índice de ramificação g' , a função de crescimento de estresse de tensão $\eta\epsilon^+$, a taxa de força de Hencky ϵ_H , a força de Hencky ϵ , e o índice de multirramificação (MBI) são referidos à seção de exemplo.

10 É em adição preferido que o artigo da invenção, em particular a composição, que é revestida por extrusão no substrato, seja adicionalmente caracterizado por baixas quantidades de extraíveis. Extraíveis são indesejáveis no campo de acondicionamento de alimento ou no campo de acondicionamento médico. Contudo, o artigo da invenção deve ser preferivelmente
15 usado para tais aplicações. Desse modo, é preferido que a composição, que é revestida por extrusão no substrato, de acordo com o primeiro aspecto desta invenção, tenha boas propriedades de processo, mesmo embora a referida composição seja caracterizada por quantidades preferivelmente baixas de solúveis de xileno, isto é, por solúveis de xileno de menos do que
20 2,0% em peso.

Os solúveis de xileno são a parte do polímero solúvel em xileno frio determinada por dissolução na ebulição de xileno e deixando a parte insolúvel cristalizar a partir da solução de resfriamento (para o método, ver abaixo na parte experimental). A fração de solúveis de xileno contém cadei-
25 as de polímero de baixa estereorregularidade, e é uma indicação para a quantidade de áreas não-cristalinas.

Contudo, não somente extraíveis no artigo, em particular na composição que é revestida por extrusão no substrato, são prejudiciais para seu uso como material de acondicionamento, mas também uma baixa resis-
30 tência ao calor. Desse modo, em outro aspecto, é preferido que o artigo, isto é, a composição revestida por extrusão no substrato, é caracterizada por uma alta resistência ao calor.

Consequentemente, o artigo de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção é adicionalmente definido conforme segue: O artigo compreende um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual o referido polipropileno é produzido na presença de um catalisador de metalloceno, preferivelmente na presença de um catalisador de metalloceno conforme adicionalmente definido abaixo, e

a) a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm solúveis de Xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, e/ou, preferivelmente e

b) a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição satisfaz à equação

$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

no qual

Vicat B é a resistência ao calor da composição ou do polipropileno de acordo com a ISO 306 (50 N), e

C_x é o teor de comonômero na referida composição ou no referido polipropileno.

Preferivelmente o artigo, mais preferivelmente a composição do artigo, é livre de polietileno, ainda mais preferido o artigo, em particular a composição, compreende um polipropileno conforme definido acima, e adicionalmente definido abaixo como o único componente de polímero.

Ainda mais preferido a quantidade de solúveis de xileno da composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou do polipropileno de referida composição sejam menores do que 2,0% em peso, mais preferivelmente menores do que 1,0% em peso, e ainda mais preferivelmente menores do que 0,80% em peso.

A temperatura de amolecimento de Vicat, similar a Vicat B, conforme usada na fórmula citada acima, mostra características de amolecimento por calor das composições e polipropileno, respectivamente, usadas para o artigo. Para a medição, uma espécie plana é colocada em um banho de aquecimento regulado pela temperatura, um tipo de agulha, penetrador car-

regado é ajustado na superfície de espécime, e a temperatura de banho é elevada a uma taxa constante. A temperatura do banho na qual a penetração da agulha alcançou um nível predefinido é a temperatura de amolecimento de Vicat. O método de medição exata é determinado na seção de exemplo.

Consequentemente, a temperatura de Vicat B é um parâmetro apropriado para definir o artigo, em particular a composição do artigo, que é revestida por extrusão no substrato, com relação a seu comportamento térmico.

Conforme estabelecido acima, C_x suporta comonômeros usados na composição e usados no polipropileno, respectivamente. Desse modo, C_x pode representar qualquer comonômero adequado para a composição, ou copolímero de propileno de acordo com esta invenção. Em particular, C_x representa quaisquer comonômeros adequados para copolímeros de propileno, isto é, adequados para copolímeros de propileno conforme definido na presente invenção. É em particular preferido que C_x suporte C_2 , isto é, para o teor de etileno na composição, ou no copolímero de propileno, em particular para o copolímero de propileno conforme definido na presente invenção.

Conforme indicado acima, de acordo com o primeiro aspecto da invenção, o artigo pode ser ou pode ser adicionalmente (em adição à definição por solúveis de xileno) definido pela resistência ao calor de sua composição e/ou do polipropileno de referida composição. Contudo, é preferido que o artigo compreendendo um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição, seja caracterizado pelo fato de que

a) a referida composição compreende um homopolímero de propileno e no qual

a referida composição e/ou o referido homopolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 90°C, ainda mais preferido de pelo menos 95°C, ainda mais preferido de pelo menos 100°C, e mais preferido a referida composição e/ou o referido homopolímero têm em adição solúveis de Xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, mais preferido de menos do que 1,0% em peso, e ainda mais preferido

de menos do que 0,80% em peso, ou

b) a referida composição compreende copolímero de propileno e no qual

a referida composição e/ou o referido copolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 73°C, ainda mais preferido de pelo menos 76°C, ainda mais preferido de pelo menos 80°C, e mais preferido a referida composição e/ou o referido copolímero têm em adição solúveis de xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, mais preferido de menos do que 1,0% em peso, e ainda mais preferido de menos do que 0,80% em peso.

Conforme estabelecido acima, altas quantidades de extraíveis são indesejáveis. Altas quantidades de solúveis de xileno em composições compreendendo polipropileno são frequentemente causadas por quantidades preferivelmente altas de frações de comonômero, em particular por quantidades preferivelmente altas de etileno. Desse modo, é preferido que o teor de comonômero, preferivelmente o teor de etileno, na composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou no polipropileno de referida composição, não exceda 10% em mol, mais preferivelmente não exceda 8% em mol. É em particular preferido que o polipropileno seja um homopolímero de propileno conforme definido abaixo.

É em particular mencionado que a fórmula citada acima

$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

é preferivelmente aplicada aos artigos com teores de comonômero de não mais altos do que 10% em mol, isto é, o teor de comonômero da composição de referido artigo e/ou do polipropileno não exceda 10% em mol.

Outra fonte que causa quantidades preferivelmente altas de extraíveis é o uso de plastificante na composição de polímero. Desse modo, é preferido que a composição e/ou o polipropileno não compreenda(m) qualquer plastificante em quantidades detectáveis.

Em uma segunda concretização, a presente invenção refere-se a um artigo compreendendo um substrato que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual a referida com-

posição e/ou o referido polipropileno têm um espessamento de taxa de força que significa que o endurecimento de força aumenta com taxas de extensão. Um índice de endurecimento de força (SHI) pode ser determinado em taxas de força diferentes. Um índice de endurecimento de força (SHI) é definido

5 como a inclinação da função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ como função da força de Hencky ε em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 a uma temperatura de 180°C, onde um SHI @0,1s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 0,10s⁻¹, um SHI @0,3s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 0,30s⁻¹, um SHI @3s⁻¹ é determinado com uma

10 taxa de deformação ε_H de 3,00s⁻¹, e um SHI @10s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ε_H de 10,0s⁻¹. Em comparação ao índice de endurecimento de força naquelas cinco taxas de força ε_H de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10,00s⁻¹, a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como função do logaritmo à base 10 de ε_H ($\lg(\varepsilon_H)$) é uma medida característica para

15 multirramificação. Portanto, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como uma função de $\lg(\varepsilon_H)$, isto é, a inclinação de uma curva de ajuste linear do índice de endurecimento de força (SHI) versus $\varepsilon_H \lg(\varepsilon_H)$ aplicando-se o método de mínimo quadrado, preferivelmente o índice de endurecimento de força (SHI)

20 é definido nas taxas de deformação ε_H entre 0,05 s⁻¹ e 20,0 s⁻¹, mais preferivelmente entre 0,10 s⁻¹ e 10,0 s⁻¹, ainda mais preferivelmente nas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,0 s⁻¹. Ainda mais preferivelmente, os valores de SHI determinados pelas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,0 s⁻¹ são usados para o ajuste linear de acordo com o método de

25 mínimo quadrado quando se estabelece o índice de multirramificação (MBI).

Consequentemente, na segunda concretização, o artigo compreende um substrato que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual a referida composição e/ou o referido polipropileno têm um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos

30 0,15.

Preferivelmente o artigo, isto é, a composição do artigo, está livre de polietileno, ainda mais preferido o artigo, isto é, a composição do arti-

go, compreende polipropileno conforme definido acima e adicionalmente definido abaixo como o único componente de polímero.

Preferivelmente o referido polipropileno é produzido na presença de um catalisador de metaloceno, mais preferivelmente na presença de um catalisador de metaloceno conforme adicionalmente definido abaixo.

Surpreendentemente, verificou-se que artigos com tais características têm propriedades superiores comparadas aos artigos conhecidos na técnica. Especialmente, a fusão da composição no processo de extrusão tem uma alta estabilidade, isto é, a linha de extrusão pode ser operada em uma alta velocidade de rosca. Em adição, o artigo da invenção, em particular a composição de referido artigo, é caracterizado por alta estabilidade térmica em combinação com baixos níveis de extraíveis.

Conforme citado acima, uma característica do artigo da invenção é as propriedades de fluxo de fundido extensional da composição e/ou do componente de polipropileno de referida composição, que é revestida por extrusão no substrato. O fluxo extensional, ou deformação que envolve o estiramento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação na convergência e compressão de fluxos que ocorrem em operações de processamento de polímero típicas. As medições de fluxo de fundido extensional são particularmente úteis na caracterização de polímero porque elas são muito sensíveis à estrutura molecular do sistema polimérico sendo testado. Quando a taxa de força verdadeira de extensão, também referida como a taxa de força de Hencky, é constante, extensão simples é referida para ser um "fluxo forte" no sentido que ele pode gerar um grau muito alto de orientação molecular e estiramento que flui em cisalhamento mais simples. Como uma consequência, fluxos extensionais são muito sensíveis a efeitos de cristalinidade e macro-estrutural, tais como ramificação de cadeia longa, e, como tais, podem ser mais descritivos com relação a caracterização de polímero do que outros tipos de medições reológicas de massa que aplicam fluxo de cisalhamento.

Conforme estabelecido acima, o primeiro requerimento de acordo com a segunda concretização é que a composição do artigo e/ou o poli-

propileno de referida composição têm um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, mais preferivelmente de pelo menos 0,20, e ainda mais preferido de pelo menos 0,30.

Conforme mencionado acima, o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como uma função de $\lg (d\varepsilon/dt)$ [$d \text{ SHI} / d \lg (d\varepsilon/dt)$].

Consequentemente, a composição e/ou o polipropileno de referida composição é (são) caracterizado(s) pelo fato que seu índice de endurecimento de força (SHI) aumenta com a taxa de deformação ε_H , isto é, um fenômeno que não é observado em outros polipropilenos. Tipos de polímero ramificado simples (assim denominados polímeros Y tendo uma cadeia principal com uma cadeia lateral longa simples e uma arquitetura que se assemelha a um "Y"), ou tipos de polímero ramificado-H (duas cadeias de polímero acopladas com um grupo de ponte e uma arquitetura que se assemelha a um "H"), bem como polímeros ramificados de cadeia linear ou curta não mostram tal relacionamento, isto é, o índice de endurecimento de força (SHI) não é influenciado pela taxa de deformação (ver figuras 2 e 3). Consequentemente, o índice de endurecimento de força (SHI) de polímeros conhecidos, em particular polipropilenos e polietilenos conhecidos, não aumenta ou diminui somente significante com o aumento da taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$). Processos de conversão industriais que implicam em alongamento de fluxo operam em taxas de extensão muito rápidas. Consequentemente, a vantagem de um material que mostra endurecimento de força mais pronunciado (medido pelo índice de endurecimento de força SHI) em taxas de força altas, torna-se óbvia. Quanto mais rápido o material é estirado, mais alto o índice de endurecimento de força (SHI), e, consequentemente, quanto mais estável, o material estará em conversão. Especialmente no processo de extrusão rápida, similar ao processo de revestimento por extrusão, o fundido dos polipropilenos multirramificados tem uma alta estabilidade. Além disso, os artigos da invenção, isto é, as composições, que são revestidas por extrusão nos substratos, são caracterizados por uma dureza preferivelmente alta em combinação com resistência ao calor preferivelmente alta.

Um requerimento preferido adicional é que o índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) da composição e/ou o polipropileno de referida composição deve ser pelo menos 0,30, mais preferido de pelo menos 0,40, ainda mais preferido de pelo menos 0,50.

5 O índice de endurecimento de força (SHI) é uma medida do comportamento do endurecimento de força do polímero fundido, em particular do polipropileno fundido. Na presente invenção, o índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) foi medido por uma taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$) de 1,00 s⁻¹ a uma temperatura de 180°C para determinação do comportamento
10 de endurecimento de força, no qual o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação da função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ como uma função da força de Hencky ε em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 (ver figura 1). Desse modo, a força de Hencky ε é definida pela fórmula $\varepsilon = \varepsilon_H \cdot t$, no qual

15 a taxa de força de Hencky ε_H é definida pela fórmula

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

com

"L₀" é o comprimento não-suportado fixo da amostra de espécime sendo estirada que é igual à distância da linha de centro entre os tambores principal e escravo,
20

"R" é o raio dos tambores conclusivos equidimensionais, e

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

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

25 $\eta_E^+(\varepsilon) = [F(\varepsilon)] / [\varepsilon_H \cdot A(\varepsilon)]$ com

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

$$A(\varepsilon) = A_0 \cdot [d_s/d_M]^{2/3} \cdot \exp(-\varepsilon), \text{ no qual}$$

a taxa de força de Hencky ε_H é definida para a força de Hencky ε ,

"F" é a força de estiramento tangencial,

30 "R" é o raio dos tambores conclusivos equidimensionais,

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

"A" é a área de seção transversal instantânea de uma espécime fundida estirada,

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

5 "d_s" é a densidade de estado sólido, e

"d_M" é a densidade de fusão do polímero.

Em adição, é preferido que o índice de ramificação g' do polipropileno do artigo deve ser menos do que 1,00, mais preferivelmente menos do que 0,90, ainda mais preferivelmente menos do que 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação g' deve ser menos do que 0,70. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação, e se correlaciona com a quantidade de ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ em que g' é o índice de ramificação, [IV]_{br} é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado, e [IV]_{lin} é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular médio de peso (dentro de uma faixa de $\pm 10\%$) conforme o polipropileno ramificado. Desse modo, um valor g' baixo é um indicador para um polímero ramificado alto. Em outras palavras, se o valor g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. Referência é feita neste contexto a B. H. Zimm e W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluído por referência.

Quando medido na composição, que é revestida por extrusão no substrato, o índice de ramificação g' é preferivelmente de menos do que 1,00, mais preferivelmente menos do que 0,90, ainda mais preferivelmente menos do que 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação g' da composição, que é revestida por extrusão no substrato, deve ser menos do que 0,75. Neste caso de curso, a composição total é usada para [IV]_{br}.

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

Para informação adicional concernente aos métodos de medição aplicados para obter os dados relevantes do índice de multirramificação

(MBI), a função de crescimento de estresse de tensão $\eta\epsilon^+$, a taxa de força de Hencky ϵ_H , a força de Hencky ϵ , e o índice de ramificação g são referidos à seção de exemplo.

É em particular preferido que o artigo da invenção compreenda uma composição sendo revestida por extrusão no substrato, no qual referida composição e/ou o polipropileno de referida a composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,30, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Ainda mais preferido a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,40, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Em outra concretização preferida, a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,30, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em ainda outra concretização preferida, a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,40, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em ainda outra concretização preferida, a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,50, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,30.

É em adição preferido que o artigo da invenção, em particular a composição, que é revestida por extrusão no substrato, seja adicionalmente caracterizado por baixas quantidades de extraíveis. Extraíveis são indesejáveis no campo de acondicionamento de alimento ou no campo de acondicionamento médico. Contudo, o artigo da invenção deve ser preferivelmente usado para tais aplicações. Desse modo, é preferido que a composição, que é revestida por extrusão no substrato, de acordo com o segundo aspecto desta invenção, tenha boas propriedades de processo, mesmo embora a

referida composição seja caracterizada por quantidades preferivelmente baixas de solúveis de xileno, isto é, por solúveis de xileno de menos do que 2,0% em peso.

Os solúveis de xileno são a parte do polímero solúvel em xileno
 5 frio determinada por dissolução na ebulição de xileno e deixando a parte insolúvel cristalizar a partir da solução de resfriamento (para o método, ver abaixo na parte experimental). A fração de solúveis de xileno contém cadeias de polímero de baixa estereorregularidade, e é uma indicação para a quantidade de áreas não-cristalinas.

10 Contudo, não somente extraíveis no artigo, em particular na composição que é revestida por extrusão no substrato, são prejudiciais para seu uso como material de acondicionamento, mas também uma baixa resistência ao calor. Desse modo, em outro aspecto, é preferido que o artigo, isto é, a composição revestida por extrusão no substrato, seja caracterizado por
 15 uma alta resistência ao calor.

Consequentemente, o artigo de acordo com o segundo aspecto da presente invenção é adicionalmente definido conforme segue: O artigo compreende um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual

20 a) a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm solúveis de Xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, e/ou, preferivelmente e

b) a referida composição e/ou o polipropileno de referida composição satisfaz à equação

25
$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

no qual

Vicat B é a resistência ao calor da composição ou do polipropileno de acordo com a ISO 306 (50 N), e

30 C_x é o teor de comonômero na referida composição ou no referido polipropileno.

Preferivelmente o artigo, mais preferivelmente a composição do artigo, é livre de polietileno, ainda mais preferido o artigo, em particular a

composição, compreende um polipropileno conforme definido acima, e adicionalmente definido abaixo como o único componente de polímero.

Ainda mais preferido é que a quantidade de solúveis de xileno da composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou do polipropileno de referida composição sejam menores do que 2,0% em peso, mais preferivelmente menores do que 1,0% em peso, e ainda mais preferivelmente menores do que 0,80% em peso.

A temperatura de amolecimento de Vicat, similar a Vicat B, conforme usada na fórmula citada acima, mostra características de amolecimento por calor das composições e polipropileno, respectivamente, usadas para o artigo. Para a medição, um espécime plano é colocado em um banho de aquecimento regulado pela temperatura, um tipo de agulha, penetrador carregado é ajustado na superfície de espécime, e a temperatura de banho é elevada a uma taxa constante. A temperatura do banho na qual a penetração da agulha alcançou um nível predefinido é a temperatura de amolecimento de Vicat B. O método de medição exata é determinado na seção de exemplo.

Consequentemente, a temperatura de Vicat B é um parâmetro apropriado para definir o artigo, em particular a composição do artigo, que é revestida por extrusão no substrato, com relação a seu comportamento térmico.

Conforme estabelecido acima, C_x suporta comonômeros usados na composição e usados no polipropileno, respectivamente. Desse modo, C_x pode representar qualquer comonômero adequado para a composição, ou copolímero de propileno de acordo com esta invenção. Em particular, C_x representa quaisquer comonômeros adequados para copolímeros de propileno, isto é, adequados para copolímeros de propileno conforme definido na presente invenção. É em particular preferido que C_x suporte C_2 , isto é, para o teor de etileno na composição, ou no copolímero de propileno, em particular para o copolímero de propileno conforme definido na presente invenção.

Conforme indicado acima, de acordo com o segundo aspecto da invenção, o artigo pode ser ou pode ser adicionalmente (em adição à defini-

ção por solúveis de xileno) definido pela resistência ao calor de sua composição e/ou do polipropileno de referida composição. Contudo, é preferido que o artigo compreendendo um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição, seja caracterizado pelo fato de que

5 a) a referida composição compreende um homopolímero de propileno e no qual

 a referida composição e/ou o referido homopolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 90°C, ainda mais preferido de pelo menos 95°C, ainda mais preferido de pelo menos 100°C, e mais preferido a referida composição e/ou o referido homopolímero têm em adição solúveis de Xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, mais preferido de menos do que 1,0% em peso, e ainda mais preferido de menos do que 0,80% em peso, ou

 b) a referida composição compreende copolímero de propileno e
15 no qual

 a referida composição e/ou o referido copolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 73°C, ainda mais preferido de pelo menos 76°C, ainda mais preferido de pelo menos 80°C, e mais preferido a referida composição e/ou o referido copolímero têm em adição solúveis de xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, mais preferido de menos do que 1,0% em peso, e ainda mais preferido de menos do que 0,80% em peso.

 Conforme citado acima, altas quantidades de extraíveis são indesejáveis. Altas quantidades de solúveis de xileno em composições compreendendo polipropileno são frequentemente causadas por quantidades preferivelmente altas de frações de comonômero, em particular por quantidades preferivelmente altas de etileno. Desse modo, é preferido que o teor de comonômero, preferivelmente o teor de etileno, na composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou no polipropileno de referida composição, não exceda 10% em mol, mais preferivelmente não exceda 8% em mol. É em particular preferido que o polipropileno seja um homopolímero de propileno conforme definido abaixo.

É em particular mencionado que a fórmula citada acima

$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

é preferivelmente aplicada aos artigos com teores de comonômero de não mais altos do que 10% em mol, isto é, o teor de comonômero da composição de referido artigo e/ou do polipropileno não exceda 10% em mol.

Outra fonte que causa quantidades preferivelmente altas de extraíveis é o uso de plastificante na composição de polímero. Desse modo, é preferido que a composição e/ou o polipropileno não compreenda(m) qualquer plastificante em quantidades detectáveis.

O terceiro aspecto desta invenção é dirigida a um artigo compreendendo um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual o artigo, em particular a composição de referido artigo seja caracterizado por baixas quantidades de extraíveis. Extraíveis são indesejáveis no campo de acondicionamento de alimento ou no campo de acondicionamento médico. Contudo, o artigo da invenção deve ser preferivelmente usado para tais aplicações. Desse modo, é preferido que a composição, de acordo com o terceiro aspecto desta invenção, tenha boas propriedades de processo, mesmo embora sua composição, que é revestida por extrusão no substrato, seja caracterizada por quantidades preferivelmente baixas de solúveis de xileno, isto é, por solúveis de xileno de menos do que 2,0% em peso.

Os solúveis de xileno são a parte do polímero solúvel em xileno frio determinada por dissolução na ebulição de xileno e deixando a parte insolúvel cristalizar a partir da solução de resfriamento (para o método, ver abaixo na parte experimental). A fração de solúveis de xileno contém cadeias de polímero de baixa estereorregularidade, e é uma indicação para a quantidade de áreas não-cristalinas.

Contudo, não somente extraíveis no artigo, isto é, nas composições dos artigos, são prejudiciais para seu uso como material de acondicionamento, mas também uma baixa resistência ao calor. Desse modo, em outro aspecto, é preferido que o artigo seja caracterizado por uma alta resistência ao calor.

Consequentemente, o artigo, de acordo com o terceiro aspecto da presente invenção, compreende um substrato que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, no qual

5 a) referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm solúveis de Xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, e/ou, preferivelmente e,

b) referida composição e/ou o polipropileno de referida composição satisfaz a equação

$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

10 em que

Vicat B é a resistência ao calor da composição ou do polipropileno de acordo com a ISO 306 (50 N), e

C_x é o teor de comonômero na referida composição ou no referido polipropileno.

15 Preferivelmente o artigo, mais preferivelmente a composição do artigo, é livre de polietileno, ainda mais preferido o artigo, mais preferivelmente a composição do artigo, compreende um polipropileno conforme definido acima, e adicionalmente definido abaixo como o único componente de polímero.

20 Preferivelmente referido polipropileno é produzido na presença de um catalisador de metaloceno, mais preferivelmente na presença de um catalisador de metaloceno conforme adicionalmente definido abaixo.

Surpreendentemente, verificou-se que artigos com tais características têm propriedades superiores comparadas aos artigos conhecidos na técnica. Especialmente, a fusão da composição no processo de extrusão tem uma alta estabilidade, isto é, a linha de extrusão pode ser operada em uma alta velocidade de rosca. Em adição, o artigo da invenção, em particular a composição, é caracterizado por alta estabilidade térmica em combinação com baixos níveis de extraíveis.

30 Ainda mais preferido é que a quantidade de solúveis de xileno da composição para o artigo e/ou o polipropileno de referida composição seja menor do que 2,0% em peso, mais preferivelmente menor do que 1,0%

em peso, e ainda mais preferivelmente menor do que 0,80% em peso.

A temperatura de amolecimento de Vicat, similar a Vicat B, conforme usada na fórmula citada acima, mostra características de amolecimento por calor das composições, que são revestidas por extrusão no substrato, e polipropileno, respectivamente, usadas para o artigo. Para a medição, uma espécime plana é colocada em um banho de aquecimento regulado pela temperatura, um tipo de agulha, penetrador carregado é ajustado na superfície de espécime, e a temperatura de banho é elevada a uma taxa constante. A temperatura do banho na qual a penetração da agulha alcançou um nível predefinido é a temperatura de amolecimento de Vicat B. O método de medição exata é determinado na seção de exemplo. Consequentemente, a temperatura de Vicat B é um parâmetro apropriado para definir o artigo com relação a seu comportamento térmico.

Conforme citado acima, C_x suporta comonômeros usados na composição e usados no polipropileno, respectivamente. Desse modo, C_x pode representar qualquer comonômero adequado para a composição, ou copolímero de propileno de acordo com esta invenção. Em particular, C_x representa quaisquer comonômeros adequados para copolímeros de propileno, isto é, adequados para copolímeros de propileno conforme definido na presente invenção. É em particular preferido que C_x suporte C_2 , isto é, para o teor de etileno na composição, ou no copolímero de propileno, em particular para o copolímero de propileno conforme definido na presente invenção.

Conforme indicado acima, de acordo com o terceiro aspecto da invenção, o artigo pode ser ou pode ser adicionalmente (em adição à definição por solúveis de xileno) definido pela resistência ao calor de sua composição e/ou do polipropileno de referida composição. Contudo, é preferido que o artigo compreendendo um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição, seja caracterizado em que

a) referida composição compreende um homopolímero de propileno e em que

referida composição e/ou referido homopolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 90°C, ainda

mais preferido de pelo menos 95°C, ainda mais preferido de pelo menos 100°C, e mais preferido referida composição e/ou referido homopolímero têm em adição solúveis de Xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, mais preferido de menos do que 1,0% em peso, e ainda mais preferido de menos do que 0,80% em peso, ou

b) referida composição compreende copolímero de propileno e em que

referida composição e/ou referido copolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 73°C, ainda mais preferido de pelo menos 76°C, ainda mais preferido de pelo menos 80°C, e mais preferido referida composição e/ou referido copolímero têm em adição solúveis de xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, mais preferido de menos do que 1,0% em peso, e ainda mais preferido de menos do que 0,80% em peso.

Conforme citado acima, altas quantidades de extraíveis são indesejáveis. Altas quantidades de solúveis de xileno em artigos, isto é, em composições revestidas por extrusão em um substrato, compreendendo polipropileno são frequentemente causadas por quantidades preferivelmente altas de frações de comonômero, em particular por quantidades preferivelmente altas de etileno. Desse modo, é preferido que o teor de comonômero, preferivelmente o teor de etileno, na composição do artigo, e/ou no polipropileno de referida composição, não exceda 10% em mol, mais preferivelmente não exceda 8% em mol. É em particular preferido que o polipropileno seja um homopolímero de propileno conforme definido abaixo.

É em particular mencionado que a fórmula citada acima

$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

é preferivelmente aplicada aos artigos com teores de comonômero de não mais alta do que 10% em mol, isto é, o teor de comonômero da composição de referido artigo e/ou do polipropileno não exceda 10% em mol.

Outra fonte que causa quantidades preferivelmente altas de extraíveis é o uso de plastificante na composição de polímero. Desse modo, é

preferido que a composição e/ou o polipropileno não compreenda(m) qualquer plastificante em quantidades detectáveis.

Em adição, é preferido que a composição do artigo da invenção e/ou o polipropileno de referida composição tenham um espessamento de taxa de força que significa que o endurecimento de força aumente com as taxas de extensão. Um índice de endurecimento de força (SHI) pode ser determinado em taxas de força diferentes. Um índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação da função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ como função da força de Hencky ϵ em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 a uma temperatura de 180°C, onde um SHI @0,1s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 0,10s⁻¹, um SHI @0,3s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 0,30s⁻¹, um SHI @3s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 3,00s⁻¹, e um SHI @10s⁻¹ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de 10,0s⁻¹. Em comparação ao índice de endurecimento de força naquelas cinco taxas de força ϵ_H de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00s⁻¹, a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como função do logaritmo à base 10 de ϵ_H ($\lg(\epsilon_H)$) é uma medida característica para multirramificação. Portanto, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como uma função de ($\lg(\epsilon_H)$), isto é, a inclinação de uma curva de ajuste linear do índice de endurecimento de força (SHI) versus $\lg(\epsilon_H)$ aplicando-se o método de mínimo quadrado, preferivelmente o índice de endurecimento de força (SHI) é definido nas taxas de deformação ϵ_H entre 0,05 s⁻¹ e 20,00 s⁻¹, mais preferivelmente entre 0,10 s⁻¹ e 10,00 s⁻¹, ainda mais preferivelmente nas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹. Ainda mais preferivelmente, os valores de SHI determinados pelas taxas de deformação 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e 10,00 s⁻¹ são usados para o ajuste linear de acordo com o método de mínimo quadrado quando se estabelece o índice de multirramificação (MBI).

Consequentemente, é preferido que a composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição tenha um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, mais prefe-

rivelmente de pelo menos 0,20, e ainda mais preferido de pelo menos 0,30.

Consequentemente, a composição do artigo, isto é, a composição que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o componente de polímero de referida composição, é (são) caracterizado(s) em particular por propriedades de fluxo de fundido extensionais. O fluxo extensional, ou deformação que envolve o estiramento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação na convergência e compressão de fluxos que ocorrem em operações de processamento de polímero típicas. As medições de fluxo de fundido extensional são particularmente úteis na caracterização de polímero porque elas são muito sensíveis à estrutura molecular do sistema polimérico sendo testado. Quando a taxa de força verdadeira de extensão, também referida como a taxa de força de Hencky, é constante, extensão simples é referida para ser um "fluxo forte" no sentido que ele pode gerar um grau muito alto de orientação molecular e estiramento que flui em cisalhamento mais simples. Como uma consequência, fluxos extensionais são muito sensíveis a efeitos de cristalinidade e macro-estrutural, tais como ramificação de cadeia longa, e, como tais, podem ser mais descritivos com relação a caracterização de polímero do que outros tipos de medições reológicas de massa que aplicam fluxo de cisalhamento.

Conforme mencionado acima, o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de força (SHI) como uma função de $\lg (d\varepsilon/dt)$ [$d \text{ SHI} / d \lg (d\varepsilon/dt)$].

Consequentemente, a composição do artigo e/ou o polipropileno de referida composição é (são) caracterizado(s) pelo fato que seu índice de endurecimento de força (SHI) aumenta com a taxa de deformação ε_H , isto é, um fenômeno que não é observado em outros polipropilenos. Tipos de polímero ramificado simples (assim denominados polímeros Y tendo um suporte com uma cadeia lateral longa simples e uma arquitetura que se assemelha a um "Y"), ou tipos de polímero ramificado-H (duas cadeias de polímero acopladas com um grupo de ponte e uma arquitetura que se assemelha a um "H"), bem como polímeros ramificados de cadeia linear ou curta não mos-

tram tal relacionamento, isto é, o índice de endurecimento de força (SHI) não é influenciado pela taxa de deformação (ver figuras 2 e 3). Consequentemente, o índice de endurecimento de força (SHI) de polímeros conhecidos, em particular polipropilenos e polietilenos conhecidos, não aumenta ou diminui somente significativa com o aumento da taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$). Processos de conversão industriais que implicam em alongamento de fluxo operam em taxas de extensão muito rápidas. Consequentemente, a vantagem de um material que mostra endurecimento de força mais pronunciado (medido pelo índice de endurecimento de força SHI) em taxas de força altas, torna-se óbvia. Quanto mais rápido o material é estirado, mais alto o índice de endurecimento de força (SHI), e, consequentemente, quanto mais estável, o material estará em conversão. Especialmente no processo de extrusão rápida, similar ao processo de revestimento por extrusão, o fundido dos polipropilenos multirramificados tem uma alta estabilidade. Além disso, os artigos da invenção, isto é, as composições, que são revestidas por extrusão nos substratos, são caracterizados por uma dureza preferivelmente alta em combinação com resistência ao calor preferivelmente alta.

Um requerimento preferido adicional é que o índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) da composição do artigo, isto é, a composição que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição deve ser pelo menos 0,30, mais preferido de pelo menos 0,40, ainda mais preferido de pelo menos 0,50.

O índice de endurecimento de força (SHI) é uma medida do comportamento do endurecimento de força do polímero fundido, em particular do polipropileno fundido. Na presente invenção, o índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) foi medido por uma taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$) de 1,00 s⁻¹ a uma temperatura de 180°C para determinação do comportamento de endurecimento de força, no qual o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação da função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ como uma função da força de Hencky ε em uma escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 (ver figura 1). Desse modo, a força de Hencky ε é definida pela fórmula $\varepsilon = \varepsilon_H.t$, no qual

a taxa de força de Hencky ε_H é definida pela fórmula

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

com

" L_0 " é o comprimento não-suportado fixo da amostra de espécime sendo estirada que é igual a distância da linha de centro entre os tambores principal e escravo,

" R " é o raio dos tambores conclusivos equidimensionais, e

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

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

$$\eta_E^+(\varepsilon) = [F(\varepsilon)] / [\varepsilon_H \cdot A(\varepsilon)] \text{ com}$$

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

$$A(\varepsilon) = A_0 \cdot [d_s/d_M]^{2/3} \cdot \exp(-\varepsilon), \text{ no qual}$$

a taxa de força de Hencky ε_H é definida para a força de Hencky ε ,

" F " é a força de estiramento tangencial,

" R " é o raio dos tambores conclusivos equidimensionais,

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

" A " é a área de seção transversal instantânea de uma espécime fundida estirada,

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

" d_s " é a densidade de estado sólido, e

" d_M " é a densidade de fusão do polímero.

Em adição, é preferido que o índice de ramificação g' do polipropileno da composição que é revestida por extrusão no substrato deve ser menos do que 1,00, mais preferivelmente menos do que 0,90, ainda mais preferivelmente menos do que 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação g' deve ser menos do que 0,70. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação, e se correlaciona com a quantidade de ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$

em que g' é o índice de ramificação, $[IV]_{br}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado, e $[IV]_{lin}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular médio de peso (dentro de uma faixa de $\pm 10\%$) conforme o polipropileno ramificado. Desse modo, um valor g' baixo é um indicador para um polímero ramificado alto. Em outras palavras, se o valor g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. Referência é feita neste contexto a B. H. Zimm e W. H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluído por referência.

Quando medido na composição, que é revestida por extrusão no substrato, o índice de ramificação g' é preferivelmente de menos do que 1,00, mais preferivelmente menos do que 0,90, ainda mais preferivelmente menos do que 0,80. Na concretização preferida, o índice de ramificação g' da composição, que é revestida por extrusão no substrato, deve ser menos do que 0,75. Neste caso de curso, a composição total é usada para $[IV]_{br}$.

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

Para informação adicional relativo aos métodos de medição aplicados para obter os dados relevantes do índice de multirramificação (MBI), a função de crescimento de estresse de tensão $\eta\epsilon^+$, a taxa de força de Hencky ϵ_H , a força de Hencky ϵ , e o índice de ramificação g são referidos à seção de exemplo.

É em particular preferido que a composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, um índice de endurecimento de força ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de pelo menos 0,30, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Ainda mais preferido a referida composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de pelo menos 0,40, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15. Em outra concretização preferida, a composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno

de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, um índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,30, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em ainda outra concretização preferida, a composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,40, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,20. Em ainda outra concretização preferida, a composição, que é revestida por extrusão no substrato, e/ou o polipropileno de referida composição têm um índice de ramificação g' de menos do que 0,80, um índice de endurecimento de força ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,50, e índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,30.

Além disso, o módulo de tensão da composição do artigo, isto é, a composição que é revestida por extrusão no extrato, deve ser preferivelmente alto. Desse modo, é preferido que o módulo de tensão da composição baseada em homopolímero de propileno deva ser pelo menos 720 MPa, mais preferivelmente pelo menos 740 MPa.

As características adicionais mencionadas abaixo se aplicam a todas as concretizações descritas acima, isto é, a primeira, a segunda e a terceira concretização conforme definidas acima.

Preferivelmente o polipropileno usado para a composição que é revestida por extrusão no substrato e/ou o polipropileno compreendido neste deve ser não- reticulado conforme é comumente feito para aperfeiçoar as propriedades de processo do polipropileno. Contudo, a reticulação é prejudicial em muitos aspectos. Entre estes, a manufatura de referidos produtos é difícil de obter.

Além disso, é preferido que o artigo de acordo com a presente invenção seja adicionalmente caracterizado em que a composição revestida por extrusão no substrato tenha somente géis com um diâmetro de igual ou menor do que 500 μm , isto é, nenhum gel com um diâmetro de mais do que 500 μm estão presentes na referida composição, e no qual referidos géis não são maiores do que 100 géis por metro quadrado (m^2), mais preferivel-

mente não mais do que 80 géis por metro quadrado (m^2), e ainda mais preferivelmente não mais do que 60 géis por metro quadrado (m^2). Em ainda outra concretização preferida, a composição revestida por extrusão no substrato tem somente géis com um diâmetro de igual ou menor do que 400 μm , isto é, nenhum gel com um diâmetro de mais do que 500 μm estão presentes na referida composição, e no qual referidos géis não são maiores do que 100 géis por metro quadrado (m^2), mais preferivelmente não mais do que 80 géis por metro quadrado (m^2), e ainda mais preferivelmente não mais do que 60 géis por metro quadrado (m^2). Em ainda outra concretização preferida, a composição revestida por extrusão no substrato tem somente géis com um diâmetro de igual ou menor do que 300 μm , isto é, nenhum gel com um diâmetro de mais do que 500 μm estão presentes na referida composição, e no qual referidos géis não são maiores do que 100 géis por metro quadrado (m^2), mais preferivelmente não mais do que 80 géis por metro quadrado (m^2), e ainda mais preferivelmente não mais do que 60 géis por metro quadrado (m^2).

Além disso, é preferido que o polipropileno tenha uma taxa de fluxo de fundido (MFR) dada em uma faixa específica. A taxa de fluxo de fundido depende do peso molecular médio. Isto é devido ao fato que moléculas longas dão ao material uma tendência de fluxo mais baixa do que moléculas curtas. Um aumento no peso molecular significa uma diminuição no valor de MFR. A taxa de fluxo de fundido (MFR) é medida em g/10 minutos do polímero descarregado através de um corante definido sob condições de temperatura e pressão definidas, e a medição de viscosidade do polímero que, por sua vez, para cada tipo de polímero é principalmente influenciada por seu peso molecular, mas também por seu grau de ramificação. A taxa de fluxo de fundido medida sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) é denotada MRF₂. Consequentemente, é preferido que na presente invenção o polipropileno tenha um MRF₂ na faixa de 0,01 a 1000,00 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 100,00 g/10 minutos, ainda mais preferido de 0,05 a 50 g/10 minutos. Em uma concretização preferida, o MRF está em uma faixa de 1,00 a 11,00 g/10 minutos. Em outra concretização preferida, o MRF

está em uma faixa de 3,00 a 11,00 g/10 minutos.

O número de peso molecular médio (M_n) é um peso molecular médio de um polímero expresso como o primeiro momento de um gráfico do número de moléculas em cada faixa de peso molecular contra o peso molecular. Com efeito, este é o peso molecular total de todas as moléculas dividido pelo número de moléculas. Por sua vez, o peso molecular médio de peso (M_w) é o primeiro momento de um gráfico do peso de polímero em cada faixa de peso molecular contra peso molecular.

O número de peso molecular médio (M_n) e o peso molecular médio de peso (M_w), bem como a distribuição de peso molecular, são determinados por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) usando-se instrumento Walters Alliance GP 2000 com viscosímetro online. A temperatura do forno é 140°C. Triclorobenzeno é usado como um solvente.

É preferido que o polipropileno tenha um peso molecular médio de peso (M_w) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 20.000 a 1.500.000 g/mol.

Mais preferivelmente, o polipropileno da presente invenção é isotático. Desse modo, o polipropileno de acordo com esta invenção deve ter uma concentração de elemento quíntavalente preferivelmente alta, isto é, mais alta do que 90%, mais preferivelmente mais alta do que 92%, e, mais preferivelmente, mais alta do que 93%. Em outra concretização, a concentração de elemento quíntavalente é mais alta do que 95%. A concentração de elemento quíntavalente é um indicador para a estreiteza na distribuição de estereoregularidade do polipropileno.

Em adição, é preferido que o polipropileno tenha uma temperatura de fusão T_m mais alta do que 120°C. É em particular preferido que a temperatura de fusão seja mais alta do que 120°C se o polipropileno for um copolímero de polipropileno conforme definido abaixo. Por sua vez, no caso de polipropileno ser um homopolímero de polipropileno conforme definido abaixo, que o polipropileno tem uma temperatura de fusão mais alta do que 150°C, mais preferido mais alta do que 155°C.

Não somente o polipropileno da composição, mas também a

própria composição deve preferivelmente não exceder uma temperatura específica. Consequentemente, é preferido que a composição do artigo da invenção, isto é, a composição que é revestida por extrusão no substrato, tenha uma temperatura de fusão T_m mais alta do que 120°C . É em particular
5 preferido que a temperatura de fusão seja mais alta do que 150°C , mais preferido mais alta do que 155°C .

Em uma concretização preferida, o polipropileno conforme definido acima (e adicionalmente definido abaixo) é preferivelmente unimodal. Em outra concretização preferida, o polipropileno conforme definido acima (e
10 adicionalmente definido abaixo) é preferivelmente multimodal, mais preferivelmente bimodal.

"Multimodal" ou "distribuição multimodal" descreve uma distribuição de frequência que tem várias máximas relativas. Em particular, a expressão "modalidade de um polímero" refere-se à forma de sua curva de
15 distribuição de peso molecular (MWD), isto é, a aparência do gráfico da fração de peso de polímero como uma função de seu peso molecular. Se o polímero é produzido no processo de etapa sequencial, isto é, pela utilização de reatores acoplados em série, e usando-se condições diferentes em cada reator, as frações de polímero diferentes produzidas nos reatores diferentes
20 cada uma têm sua própria distribuição de peso molecular que pode diferir consideravelmente uma da outra. A curva de distribuição de peso molecular do polímero final resultante pode ser vista em uma superimposição das curvas de distribuição de peso molecular da fração de polímero que, consequentemente, mostrarão uma máxima mais distinta, ou pelo menos serão
25 distintivamente ampliadas comparadas com as curvas para frações individuais.

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

No caso, o polipropileno do artigo da invenção não é unimodal,
30 ele é preferivelmente bimodal.

O polipropileno de acordo com a invenção pode ser homopolímero ou um copolímero. Consequentemente, o homopolímero, bem como o

copolímero, pode ser uma composição de polímero multimodal.

A expressão homopolímero aqui usada refere-se a um polipropileno que consiste substancialmente, isto é, de pelo menos 97% em peso, preferivelmente de pelo menos 99% em peso, e, mais preferivelmente, de 5 pelo menos 99,8% em peso de unidades de propileno. Em uma concretização preferida, somente unidades de propileno no homopolímero de polipropileno são detectáveis. O teor de comonômero pode ser determinado com espectroscopia de infravermelho FT, conforme descrito abaixo nos exemplos.

No caso, o polipropileno de acordo com esta invenção é um 10 copolímero de propileno, é preferido que o comonômero seja etileno. Contudo, também outros comonômeros conhecidos na técnica são adequados. Preferivelmente, a quantidade total de comonômero, mais preferivelmente etileno, no copolímero de propileno, é até 15% em peso, mais preferivelmente até 10% em peso.

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

A matriz de polipropileno pode ser um homopolímero ou um copolímero, mais preferivelmente multimodal, isto é, bimodal, homopolímero, 20 ou um multimodal, isto é, bimodal, copolímero. No caso da matriz de polipropileno ser um copolímero de propileno, então é preferido que o comonômero seja etileno ou buteno. Contudo, também outros comonômeros conhecidos na técnica são adequados. A quantidade preferida de comonômero, mais preferivelmente etileno, na matriz de polipropileno, é até 8,00% em mol. No 25 caso da matriz de copolímero de propileno ter etileno como o componente de comonômero, é em particular preferido que a quantidade de etileno na matriz seja até 8,00% em mol, mais preferivelmente menos do que 6,00% em mol. No caso da matriz de copolímero de propileno ter buteno como o componente de comonômero, é em particular preferido que a quantidade de 30 buteno na matriz seja até 6,00% em mol, mais preferivelmente menos do que 4,00% em mol.

Preferivelmente, a borracha de etileno-propileno (EPR) no copo-

límero de propileno total é até 80% em peso. Mais preferivelmente, a quantidade de borracha de etileno-propileno (EPR) no copolímero de propileno total está na faixa de 20 a 80% em peso, ainda mais preferivelmente na faixa de 30 a 60% em peso.

- 5 Em adição, é preferido que o polipropileno sendo um copolímero compreendendo uma matriz de polipropileno e uma borracha de etileno-propileno (EPR) tenha uma borracha de etileno-propileno (EPR) com um teor de etileno de até 50% em peso.

- 10 Em adição, é preferido que o polipropileno conforme definido acima seja produzido na presença do catalisador conforme definido abaixo. Além disso, para a produção do polipropileno do artigo da invenção conforme definido acima, o processo conforme citado abaixo é preferivelmente usado.

- 15 Preferivelmente um catalisador de metalloceno é usado para o polipropileno da composição, que é revestida por extrusão no substrato.

- 20 Ainda mais preferido, o polipropileno de acordo com esta invenção é obtido por um novo sistema de catalisador. Este novo sistema de catalisador compreende um catalisador assimétrico, pelo que o sistema de catalisador tem uma porosidade de menos do que 1,40 ml/g, mais preferivelmente menos do que 1,30 ml/g, e, mais preferivelmente, menos do que 1,00 ml/g. A porosidade foi medida de acordo com DIN 66135 (N₂). Em outra concretização preferida, a porosidade não é detectável quando determinada com o método aplicado de acordo com DIN 66135(N₂).

- 25 Um catalisador assimétrico de acordo com esta invenção é um composto de metalloceno compreendendo pelo menos dois ligantes orgânicos que diferem em sua estrutura química. Mais preferivelmente, o catalisador assimétrico de acordo com esta invenção é um composto de metalloceno compreendendo pelo menos dois ligantes orgânicos que diferem em sua estrutura química, e o composto de metalloceno está livre de simetria-C₂ e/ou
30 qualquer simetria mais alta. Preferivelmente, o composto de metalloceno assimétrico compreende somente dois ligantes orgânicos diferentes, ainda mais preferivelmente compreende somente dois ligantes orgânicos que são

diferentes, e ligados via uma ponte.

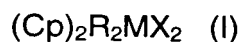
O referido catalisador assimétrico é preferivelmente um catalisador de sítio único (SSC).

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

Além disso, é preferido que o sistema de catalisador tenha uma área superficial de menos do que $25 \text{ m}^2/\text{g}$, ainda mais preferido menos do que $20 \text{ m}^2/\text{g}$, ainda mais preferido menos do que $15 \text{ m}^2/\text{g}$, ainda menos do que $10 \text{ m}^2/\text{g}$, e mais preferido menos do que $5 \text{ m}^2/\text{g}$. A área superficial de acordo com esta invenção é medida de acordo com ISO 9277 (N_2).

É em particular preferido que o sistema de catalisador de acordo com esta invenção compreenda um catalisador assimétrico, isto é, um catalisador conforme definido abaixo, e tenha porosidade não detectável quando se aplica o método de acordo com DIN 66135 (N_2), e tenha uma área superficial medida de acordo com ISO 9277 (N_2) menor do que $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Preferivelmente, o composto de catalisador assimétrico, isto é, o metalloceno assimétrico, tem a fórmula (I):



no qual

z é 0 ou 1,

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

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

R é um grupo em ponte que liga os dois ligantes C_p ,

C_p é um ligante orgânico selecionado a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila não-substituída, indenila não-substituída, tetrahydroindenila não-substituída, fluorenila não-substituída, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetrahydroindenila substituída e fluorenila substituída, com a condição de que ambos os ligantes C_p são selecionados a partir do grupo citado acima, e ambos ligantes C_p têm uma estrutura química diferente.

O termo " σ -ligantes" é compreendido na descrição total em uma maneira conhecida, isto é, um grupo ligado ao metal em um ou mais locais, via uma ligação sigma. Um ligante aniônico monovalente preferido é halogênio, em particular cloro (Cl).

5 Preferivelmente, o catalisador assimétrico é de fórmula (I) indicada acima, no qual

M é Zr, e

cada X é Cl.

10 Preferivelmente, ambos os C_p -ligantes idênticos são substituídos.

Preferivelmente, ambos os C_p -ligantes têm resíduos diferentes para obter uma estrutura assimétrica.

15 Preferivelmente, ambos os C_p -ligantes são selecionados a partir do grupo consistindo em anel de ciclopentadienila substituída, anel de indenila substituída, tetrahydroanel de indenila substituída, e fluorenila-anel substituído, no qual os C_p -ligantes diferem nos substituintes ligados aos anéis.

O opcional um ou mais substituinte(s) ligado(s) a ciclopentadienila, indenila, tetrahydroindenila, ou fluorenila podem ser independentemente selecionados de um grupo incluindo halogênio, hidrocarbila (por exemplo, 20 C_1 - C_{20} -alquila, C_2 - C_{20} -alquenila, C_2 - C_{20} -alquinila, C_3 - C_{12} -cicloalquila, C_6 - C_{20} -arila ou C_7 - C_{20} -arilalquila), C_3 - C_{12} -cicloalquila que contém 1, 2, 3 ou 4 heteroátomo(s) na porção de anel, C_6 - C_{20} -heteroarila, C_1 - C_{20} -haloalquila, $-SiR^3$, $-OSiR^3$, $-SR^1$, $-PR^2$ e $-NR^2$, no qual cada R^1 é independentemente um hidrogênio ou hidrocarbila, por exemplo, C_1 - C_{20} -alquila, C_2 - C_{20} -alquenila, C_2 -
25 C_{20} -alquinila, C_3 - C_{12} -cicloalquila ou C_6 - C_{20} -arila.

Mais preferivelmente, ambos os C_p -ligantes são porções de indenila nas quais cada porção de indenila suporta um ou dois substituintes conforme definidos acima. Mais preferivelmente cada C_p -ligante é uma porção de indenila suportando dois substituintes conforme definidos acima, com 30 a condição de que os substituintes são escolhidos de tal maneira que os C_p -ligantes são de estrutura química diferente, isto é, os C_p -ligantes diferem pelo menos em um substituinte ligado à porção de indenila, em particular dife-

rem no substituinte ligado ao anel de membro cinco da porção de indenila.

Ainda mais preferivelmente, ambos os C_p são porções de indenila nas quais as porções de indenila compreendem pelo menos anel membrado cinco da porção de indenila, mais preferivelmente na posição 2, um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo em alquila, tais como C_1 - C_6 -alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila, e trialquioxissilóxi, no qual cada alquila é independentemente selecionada de C_1 - C_6 -alquila, tal como metila ou etila, com a condição de que as porções de indenila de ambos os C_p devem diferir quimicamente uma da outra, isto é, as porções de indenila de ambos C_p compreendem substituintes diferentes.

Ainda mais preferido, ambos os C_p são porções de indenila nas quais as porções de indenila compreendem pelo menos no anel membrado seis da porção de indenila, mais preferivelmente na posição 4, um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo em uma porção de anel aromático- C_6 - C_{20} , tal como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que é opcionalmente substituída com um ou mais substituintes, tal como C_1 - C_6 -alquila, e uma porção de anel heteroaromático, com a condição de que as porções de indenila de ambos os C_p devem diferir quimicamente uma da outra, isto é, as porções de indenila de ambos os C_p compreendem substituintes diferentes.

Ainda mais preferivelmente, ambos os C_p são porções de indenila nas quais as porções de indenila compreendem no anel membrado cinco da porção de indenila, mais preferivelmente na posição 2, um substituinte no anel membrado seis da porção de indenila, mais preferivelmente na posição 4, um outro substituinte, no qual o substituinte do anel membrado cinco é selecionado a partir do grupo consistindo em alquila, tais como C_1 - C_6 -alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila, e trialquioxissilóxi, no qual cada alquila é independentemente selecionada de C_1 - C_6 -alquila, tal como metila ou etila, e o outro substituinte do anel membrado seis é selecionado a partir do grupo consistindo em porção de anel aromático- C_6 - C_{20} , tais como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que é opcionalmente substituída com um ou mais substituintes, tais como C_1 - C_6 -alquila, e uma porção de anel heteroaromático, com a condição de que as porções de indenila de ambos os C_p devem

diferir quimicamente uma da outra, isto é, as porções de indenila de ambos os C_p compreendem substituintes diferentes. É em particular preferido que ambos C_p sejam anéis de indenila compreendendo dois substituintes cada, e diferem nos substituintes ligados ao membro de anel cinco dos anéis de indenila.

5

Com relação à porção "R", é preferido que "R" tenha a fórmula

(II)

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

no qual

10 Y é C, Si ou Ge, e

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

No caso de ambos os C_p -ligantes do catalisador assimétrico conforme definido acima, no caso particular de duas porções de indenila, serem
 15 ligados com um membro de ponte R, o membro de ponte R é tipicamente colocado na posição 1. O membro de ponte R pode conter um ou mais átomos de ponte selecionados de, por exemplo, C, Si e/ou Ge, preferivelmente de C e/ou Si. Uma ponte R preferível é $-Si(R')_2-$, no qual R' é selecionado independentemente de um ou mais de, por exemplo, trimetilsilila, C_1 - C_{10} alquila, C_1 - C_{20} alquila, tais como C_6 - C_{12} arila, ou C_7 - C_{40} , tal como C_7 - C_{12} arilalquila, no qual alquila como tal, ou parte de arilalquila é preferivelmente C_1 - C_6 alquila, tais como etila ou metila, preferivelmente metila, e arila é preferivelmente fenila. A ponte $-Si(R')_2-$ é preferivelmente, por exemplo, $-Si(C_1$ - C_6 alquila) $_2$ -, $-Si(fenila)_2$, ou $-Si(C_1$ - C_6 alquil)(fenila)-, tal como $-Si(Me)_2$ -.
 20

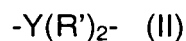
25 Em uma concretização preferida, o catalisador assimétrico, isto é, o mataloceno assimétrico, é definido pela fórmula (III)

$(C_p)_2R_1ZrCl_2$ (III)

no qual

ambos os C_p coordenam para M e são selecionados a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila não-substituída, indenila não-substituída, tetra-
 30 hidroindenila não-substituída, fluorenila não-substituída, ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetrahidroindenila substituída e fluorenila

substituída, com a condição de que ambos os ligantes C_p sejam de estrutura química diferente, e R seja um grupo em ponte que liga dois ligantes L, no qual R é definido pela fórmula (II)



5 no qual

Y é C, Si ou Ge, e

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

Mais preferivelmente, o catalisador assimétrico é definido pela fórmula (III), no qual ambos os C_p são selecionados a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetrahydroindenila substituída, e fluorenila substituída.

Ainda mais preferivelmente, o catalisador assimétrico é definido pela fórmula (III), no qual ambos os C_p são selecionados a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila substituída, indenila substituída, tetrahydroindenila substituída, e fluorenila substituída, com a condição de que ambos os C_p -ligantes diferem nos substituintes, isto é, os substituintes conforme definidos acima, ligados a ciclopentadienila, indenila, tetrahydroindenila ou fluorenila.

Ainda mais preferivelmente, o catalisador assimétrico é definido pela fórmula (III), no qual ambos os C_p são indenila e ambos indenila diferem em um substituinte, isto é, em um substituinte conforme definido no anel de membro cinco de indenila.

É em particular preferido que o catalisador assimétrico seja um catalisador suportado sem sílica, conforme definido acima, em particular um catalisador de metalloceno conforme definido acima.

Em uma concretização preferida, o catalisador assimétrico é dimetilsilila [2-metil-(4'-terc.butil)-4-fenil-indenil](2-isopropil-(4'-terc.butil)-4-fenil-indenil)]dicloreto de zircônio (IUPAC: dimetilsilandiila [(2-metil-(4'-terc.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-terc.butil)-4-fenil-indenil)]dicloreto de zircônio). Mais preferido, o referido catalisador assimétrico não é sílica suportada.

Os componentes de catalisador assimétrico descritos acima são

preparados de acordo com os métodos descritos em WO 01/48034.

É em particular preferido que o sistema de catalisador assimétrico seja obtido por tecnologia de solidificação de emulsão, conforme descrito em WO 03/051934. Este documento é aqui incluído em sua totalidade por referência. Consequentemente, o catalisador assimétrico é preferivelmente na forma de partículas sólidas de catalisador, obtidas por um processo compreendendo as etapas de

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

b) dispersão de referida solução em um solvente imiscível com esta para formar uma emulsão na qual o referido um ou mais componentes de catalisador estão presentes nas gotículas da fase dispersa,

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

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

Além disso, o solvente imiscível que forma a fase contínua é um solvente inerte, mais preferivelmente o solvente imiscível compreende um solvente orgânico fluorinado e/ou um derivado funcionalizado deste, ainda mais preferivelmente o solvente imiscível compreende um hidrocarboneto semi-, altamente-, ou perfluorinado e/ou um derivado funcionalizado deste. É em particular preferido que o referido solvente imiscível compreenda um perfluorhidrocarbono ou um derivado funcionalizado deste, preferivelmente C₃-C₃₀ perfluoralcanos, -alcenos ou -cicloalcanos, mais preferido C₄-C₁₀ perfluor-alcanos, -alcenos ou -cicloalcanos, particularmente preferido perfluorhexano, perfluoreptano, perfluoroctano ou perfluor (metilciclohexano), ou uma mistura destes.

Além disso, é preferido que a emulsão compreendendo a referi-

da fase contínua e a referida fase dispersa seja um sistema bi- ou multifásico conhecido na técnica. Um emulsificador pode ser usado para formação da emulsão. Após a formação do sistema de emulsão, o referido catalisador é formado in situ a partir dos componentes de catalisador na referida solução.

5 Em princípio, o agente de emulsificação pode ser qualquer agente adequado que contribua para a formação e/ou estabilização da emulsão, e que não tenha qualquer efeito adverso na atividade catalítica do catalisador. O agente de emulsificação pode, por exemplo, ser um tensoativo baseado em hidrocarbonetos opcionalmente interrompidos com (a) heteroátomo(s), preferivelmente hidrocarbonetos halogenados opcionalmente tendo
10 um grupo funcional, preferivelmente hidrocarbonetos semi-, altamente-, ou perfluorinado, conforme conhecido na técnica. Alternativamente, o agente de emulsificação pode ser preparado, por exemplo, por reação de um precursor de tensoativo com um composto da solução de catalisador. O referido precursor de tensoativo pode ser um hidrocarboneto halogenado com pelo me-
15 nos um grupo funcional, por exemplo, um álcool C_1 a C_{10} altamente fluorinado, que reage, por exemplo, com componente de cocatalisador, tal como aluminoxano.

 Em princípio, qualquer método de solidificação pode ser usado
20 para formar as partículas sólidas a partir das gotículas dispersas. De acordo com uma concretização preferível, a solidificação é efetuada por um tratamento de mudança de temperatura. Consequentemente, a emulsão submetida à mudança de temperatura gradual de até $10^\circ\text{C}/\text{min}$, preferivelmente $0,5$ a $6^\circ\text{C}/\text{min}$, e, mais preferivelmente, 1 a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Ainda mais preferido, a e-
25 mulsão é submetida a uma mudança de temperatura de mais do que 40°C , preferivelmente mais do que 50°C , dentro de menos do que 10 segundos, preferivelmente menos do que 6 segundos.

 As partículas recuperadas têm preferivelmente um faixa de tamanho médio de 5 a $200\ \mu\text{m}$, mais preferivelmente 10 a $100\ \mu\text{m}$.

30 Além disso, a forma das partículas solidificadas tem preferivelmente uma forma esférica, uma distribuição de tamanho de partículas predefinida e uma área superficial acima de preferivelmente menos do que 25

m²/g, ainda mais preferivelmente menos do que 20 m²/g, ainda mais preferivelmente menos do que 15 m²/g, ainda mais preferivelmente menos do que 10 m²/g, e mais preferivelmente menos do que 5 m²/g, no qual as referidas partículas são obtidas pelo processo acima descrito.

5 Para detalhes adicionais, concretizações e exemplos do sistema de fase contínua e dispersa, método de formação de emulsão, agente de emulsificação e métodos de solidificação, referência é feita, por exemplo, ao pedido de patente internacional WO 03/051934 acima citado.

Conforme mencionado acima, o sistema de catalisador pode a-
10 dicionalmente compreender um ativador como um cocatalisador, conforme descrito em WO 03/051934, que é anexado aqui como referência.

Preferidos como cocatalisadores para metalocenos e não-
metallocenos, se desejado, são os aluminoxanos, em particular os C₁-C₁₀-
alquilaluminoxanos, mais particularmente metilaluminomoxano (MAO). Tais
15 aluminoxanos podem ser usados como o único catalisador ou junto com ou-
tro(s) catalisador(s). Desse modo, além de, ou em adição aos aluminoxanos,
outros ativadores de catalisador de formação de complexo de cátion podem
ser usados. Os referidos ativadores são comercialmente disponíveis, ou po-
dem ser preparados de acordo com a literatura da técnica anterior.

20 Cocatalisadores de aluminoxanos adicionais são descritos em
WO 94/28034 que é incorporado aqui por referência. Estes são oligômeros
lineares ou cíclicos tendo até 40, preferivelmente 3 a 20, -(Al(R''')O)- unida-
des de repetição (no qual R''' é hidrogênio, C₁-C₁₀-alquila (preferivelmente
metila), ou C₆-C₁₈-arila, ou misturas destes).

25 O uso e quantidades de tais ativadores estão dentro dos técni-
cos no assunto no campo. Como um exemplo, com os ativadores de boro,
5:1 a 1:5, preferivelmente 2:1 a 1:2, tal como 1:1, a proporção do metal de
transição para ativador de boro pode ser usada. No caso de aluminoxanos
preferidos, tal como metilaluminomoxano (MAO), a quantidade de Al, provida
30 por aluminoxano, pode ser escolhida para proporcionar uma proporção mo-
lar de Al:metal de transição, por exemplo, na faixa de 1 a 10 000, adequa-
damente 5 a 8000, preferivelmente 10 a 7000, por exemplo, 100 a 4000, tal

como 1000 a 3000. Tipicamente no caso de catalisadores sólidos (heterogêneos), a proporção é preferivelmente abaixo de 500.

A quantidade de cocatalisador a ser empregada no catalisador da invenção é, desse modo, variável, e depende das condições e do composto de metal de transição particular escolhido em uma maneira bem-
5 conhecida a um versado na técnica.

Quaisquer componentes adicionais a estarem contidos na solução compreendendo o composto de organotransição podem ser adicionados à referida solução antes ou, alternativamente, após a etapa de dispersão.

10 Além disso, a presente invenção está relacionada ao uso do sistema de catalisador acima definido para a produção de polímeros, em particular, de um polipropileno de acordo com a invenção.

Em adição, a presente invenção está relacionada ao processo para produção do polipropileno da invenção, pelo que o sistema de catalisador, conforme definido acima, é empregado. Além disso, é preferido que a
15 temperatura de processo seja mais alta do que 60°C. Preferivelmente, o processo é um processo de multiestágio para obter polipropileno multimodal conforme definido acima.

Processos de multiestágio incluem reatores de fase de massa/gás conhecidos como reatores de fase de gás de multizona para produção de polímero de propileno multimodal.
20

Um processo de multiestágio preferido é um processo "de fase de gás de circuito fechado", tal como desenvolvido por Borealis A/S, Dinamarca, (conhecido como BORSTAR® technology) descrito, por exemplo, na
25 literatura de patente, tal como EP 0 887 379 e no WO 92/12182.

Polímeros multimodais podem ser produzidos de acordo com vários processos que são descritos, por exemplo, no WO 92/12182, EP 0 887 379 e WO 97/22633.

Um polipropileno multimodal de acordo com esta invenção é
30 produzido preferivelmente em um processo de multiestágio em uma sequência de reação de multiestágio conforme descrito no WO 92/12182. Os conteúdos deste documento são incluídos aqui por referência.

Tem sido previamente conhecido produzir polipropileno multimodal, em particular bimodal, em dois ou mais reatores ligados em série, isto é, em etapas (a) e (b) diferentes.

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

As polimerizações de massa são preferivelmente realizadas em um assim denominado reator de circuito fechado.

De modo a produzir o polipropileno multimodal de acordo com esta invenção, um modo flexível é preferido. Por esta razão, é preferido que a composição seja produzida em dois estágios de polimerização principais em combinação de reator de circuito fechado/reator de fase de gás.

Opcionalmente, e preferivelmente, o processo pode também compreender uma etapa de pré-polimerização em uma maneira conhecida no campo, e que pode preceder a etapa de polimerização (a).

Se desejado, um componente de comonômero elastomérico adicional, assim denominado componente de borracha etileno-propileno (EPR), conforme definido nesta invenção, pode ser incorporado no polímero de propileno obtido para formar um copolímero de propileno conforme definido acima. O componente de borracha etileno-propileno (EPR) pode preferivelmente ser produzido após a etapa de polimerização de fase de gás (b) em uma segunda subsequente ou polimerização de fase de gás adicional usando-se um ou mais reatores de fase de gás.

O processo é preferivelmente um processo contínuo.

Preferivelmente, no processo para produção do polímero de propileno, conforme definido acima, as condições para o reator de massa da etapa (a) podem ser conforme segue:

- a temperatura está dentro da faixa de 40°C a 10°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C, 70 a 90°C,
- a pressão está dentro da faixa de 2 a 8 MPa (20 bar a 80 bar), preferivelmente entre 3 a 6 MPa (30 bar a 60 bar),
- hidrogênio pode ser adicionado para controlar a massa molar

em uma maneira conhecida por si.

Subsequentemente, a mistura de reação a partir do reator (massa) de massa (etapa a) é transferida para o reator de fase de gás, isto é, para etapa (b), pelo que as condições na etapa (b) são preferivelmente conforme segue:

- a temperatura está dentro da faixa de 50°C a 130°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C,

- a pressão está dentro da faixa de 0,5 a 5 MPa (5 bar a 50 bar), preferivelmente entre 1,5 a 3,5 MPa (15 bar a 35 bar),

- hidrogênio pode ser adicionado para controlar a massa molar em uma maneira conhecida por si.

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

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

O processo da invenção ou quaisquer concretizações deste acima capacita meios altamente seguros para produção e adaptação adicional da composição de polímero de propileno dentro da invenção, por exemplo, as propriedades da composição de polímero podem ser ajustadas ou controladas em uma maneira conhecida, por exemplo, com um ou mais dos seguintes parâmetros de processo: temperatura, alimentação de hidrogênio, alimentação de comonômero, alimentação de propileno, por exemplo, no reator de fase de gás, catalisador, o tipo e quantidade de um doador externo (se usado), repartição entre componentes.

O processo acima capacita meios muito seguros para obtenção do polímero de propileno produzido em reator conforme definido acima.

Ainda, a presente invenção está relacionada a manufatura do artigo por revestimento por extrusão convencional da composição e/ou poli-

propileno conforme aqui definido.

O processo de revestimento por extrusão pode ser efetuado usando-se técnicas de revestimento por extrusão convencionais. Consequentemente, o polímero obtido a partir do processo de polimerização acima definido é alimentado, tipicamente na forma de péletes, opcionalmente contendo aditivos, para um dispositivo de extrusão. A partir do extrusor, o polímero fundido é passado preferivelmente através de um molde plano para o substrato a ser revestido. Devido à distância entre a borda do molde e o estreitamento, o plástico fundido é oxidado no ar por um curto período, usualmente conduzindo a uma adesão aperfeiçoada entre o revestimento e o substrato. O substrato revestido é resfriado em um rolo de resfriamento, após o qual ele é passado para aparadores de borda e enrolado. A largura da linha pode variar entre, por exemplo, 500 a 1500 mm, por exemplo, 800 a 1100 mm, com uma velocidade de linha de até 1000 m/min, por exemplo, 300 a 800 m/min. A temperatura do polímero fundido é tipicamente entre 275 e 330°C. O polipropileno da invenção pode ser extrudado no substrato como um revestimento de monocamada ou como uma camada em coextrusão. Em qualquer destes casos, é possível usar o polipropileno como tal, ou misturar o polipropileno com outros polímeros. A mistura pode ocorrer em um pós-tratamento de reator, ou imediatamente antes da extrusão no processo de revestimento. Contudo, é preferido que somente o polipropileno conforme definido na presente invenção seja revestido por extrusão. Em um revestimento de extrusão de multicamada, as outras camadas podem compreender qualquer resina de polímero tendo as propriedades e processabilidade desejadas. Exemplos de tais polímeros incluem: camada de barreira de PA (poliamida) e EVA; copolímeros polares de etileno, tais como copolímeros de etileno e álcool vinílico, ou copolímeros de etileno e um monômero de acrilato; camadas adesivas, por exemplo, ionômeros, copolímeros de etileno e acrilato de etila, etc; HDPE para dureza; resinas de LDPE produzidas em um processo de alta pressão; resinas de LLDPE produzidas por polimerização de etileno e comonômeros de alfa-olefina na presença de um catalisador Ziegler, cromo ou metalloceno; e resinas de MDPE.

Desse modo, a presente invenção está preferivelmente relacionada a artigo compreendendo um substrato e pelo menos uma camada da composição revestida por extrusão no referido substrato, conforme definido nesta invenção.

5 Em outro aspecto, a presente invenção é dirigida a artigos compreendendo um substrato e mais do que uma camada, isto é, duas ou três camadas, pelo menos uma camada é uma composição e/ou um polipropileno conforme definido nesta invenção.

10 Além disso, a presente invenção é também dirigida ao uso do artigo da invenção como material de acondicionamento, em particular como um material de acondicionamento para produtos alimentícios e/ou médicos.

Em um aspecto adicional, a presente invenção é também dirigida ao uso do polipropileno da invenção conforme aqui definido para revestimento por extrusão, e/ou para artigos compreendendo pelo menos uma ca-
15 mada compreendendo referido polipropileno.

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

Exemplos

1. Definições/Métodos de Medição

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

A. Concentração de Elemento Quinquevalente

25 Para a análise de concentração de meso quinquevalente, também referido aqui como análise de concentração de elemento quinquevalente, a análise de designação é experimentada de acordo com T Hayashi, concentração de Elemento quinquevalente, R. Chujo and T, Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994).

B. Índice de Multirramificação

30 1. Adquirindo dados experimentais

Polímero é fundido a $T=180^{\circ}\text{C}$ e estirado com a Plataforma de Teste Universal SER conforme descrito abaixo em taxas de deformação de

$d\varepsilon/dt = 0,1 \ 0,3 \ 1,0 \ 3,0 \text{ e } 10 \text{ s}^{-1}$ em experimentos subsequentes. O método para adquirir o dado bruto é descrito em Sentmanat et al., J. Rheol. 2005, Medição da Reologia de Alongamento Transiente de Fundidos de Polietileno Usando a Plataforma de Teste Universal SER.

5 Arranjo Experimental

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

10 Preparação da Amostra

Péletes Estabilizados são moldados por compressão a 220°C (tempo de gel 3 minutos, tempo de pressão 3 minutos, tempo de moldagem total $3 + 3 = 6$ minutos) em um molde a uma pressão suficiente para evitar bolhas na espécime, resfriadas à temperatura ambiente. A partir de tal placa preparada de 0,7 mm de espessura, tiras de uma largura de 10 mm e um comprimento de 18 mm são cortadas.

Verificação do Dispositivo SER

Devido às forças baixas que agem nas amostras estiradas para espessuras delgadas, qualquer fricção essencial do dispositivo deterioraria a precisão dos resultados, e tem que ser evitada.

De modo a se certificar que a fricção do dispositivo seja menor do que um limite de $5 \times 10^{-3} \text{ mNm}$ (Mili-Newtonmetro) que é requerido para medições precisas e corretas, o seguinte procedimento de controle é realizado antes de cada medição:

- 25 • o dispositivo é ajustado à temperatura de teste (180°C) para no mínimo 20 minutos sem amostra na presença dos grampos,
- um teste-padrão com $0,3 \text{ s}^{-1}$ é realizado com o dispositivo na temperatura de teste (180°C),
- o torque (medido em mNm) é registrado e plotado contra o
- 30 tempo,
- o torque não deve exceder um valor de $5 \times 10^{-3} \text{ mNm}$ para certificar que a fricção do dispositivo está em uma faixa baixa aceitável.

Condução do experimento

O dispositivo é aquecido por no mínimo 20 minutos à temperatura de teste (180°C medida com o termopar fixado ao dispositivo SER) com grampos, mas sem amostra. Subsequentemente, a amostra (0,7 x 10 x 18 mm), preparada conforme descrito acima, é presa no dispositivo preso. A amostra é permitida fundir por 2 minutos +/- 20 segundos antes do experimento ser iniciado.

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

Após estiramento, o dispositivo é aberto, e a película estirada (que é enrolada nos tambores) é inspecionada. Extensão homogênea é requerida. Ela pode ser julgada visualmente a partir da forma da película estirada nos tambores se o estiramento da amostra tiver sido homogêneo ou não. A fita deve ser enrolada simetricamente em ambos os tambores, mas também simetricamente na metade superior e inferior da espécime.

Se estiramento simétrico é, desse modo, confirmado, a viscosidade de alongamento transiente é calculada a partir do torque registrado conforme esboçado abaixo.

2. Avaliação

Para cada uma das taxas de força diferentes $d\epsilon/dt$ aplicadas, a função de crescimento de estresse de tensão resultante $\eta_E^+(d\epsilon/dt)$ é plotada contra a força de Hencky total ϵ para determinar o comportamento de endurecimento de força do fundido, ver figura 1.

Na faixa de forças de Hencky entre 1,0 e 3,0, a função de crescimento de estresse de tensão η_E^+ pode ser bem assentada com uma função $\eta_E^+(\epsilon, \epsilon) = c_1 \cdot \epsilon^{c_2}$ onde c_1 e c_2 são variáveis de ajuste. Tal c_2 derivada é uma medida para o comportamento de endurecimento de força do fundido, e denominada Índice de Endurecimento de Força *SHI*.

Dependendo da arquitetura do polímero, *SHI* pode

- ser independente da taxa de força (materiais lineares, estruturas Y ou H)

- aumentar com a taxa de força (estruturas ramificadas de cadeia curta, hiperramificada, ou multi-ramificada).

5 Isto é ilustrado na figura 2.

Para polietileno, estruturas lineares (HDPE), ramificadas de cadeia curta (LLDPE) e hiperramificadas (LDPE) são bem-conhecidas e, conseqüentemente, elas são usadas para ilustrar os analíticos estruturais baseados nos resultados da viscosidade extensional. Elas são comparadas com um polipropileno com estruturas Y e H com relação a sua mudança do comportamento de endurecimento de força como função de taxa de força, ver figura 2 e Tabela 1.

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

O primeiro polímero é um homopolímero de polipropileno de forma H e Y produzido de acordo com EP 879 830 ("A"), exemplo 1, através do ajuste do MFR com a quantidade de butadieno. Ele tem um MFR_{230/2.16} de 2,0/10 minutos, um módulo de tensão de 1950 MPa, e um índice de ramificação g' de 0,7.

O segundo polímero é um hiperramificado LDPE comercial, Borealis "B", produzido em um processo de alta pressão conhecido na técnica. Ele tem um MFR_{190/2.16} de 4,5 e uma densidade de 923 kg/m².

25 O terceiro polímero é um ramificado de cadeia curta LLDPE "C", produzido em um processo de baixa pressão conhecido na técnica. Ele tem um MFR_{190/2.16} de 1,2 e uma densidade de 919 kg/m².

O quarto polímero é um linear HDPE, Baralis "D", produzido em um processo de baixa pressão conhecido na técnica. Ele tem um MFR_{190/2.16} de 4,0 e uma densidade de 954 kg/m².

30 Os quatro materiais de arquitetura de cadeia conhecida são investigados por meio de medição da viscosidade de alongamento transiente a

180°C em taxas de força de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10 s⁻¹. Os dados obtidos (viscosidade de alongamento transiente versus força de Hencky) são ajustados com uma função

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

- 5 para cada uma das taxas de força mencionadas. Os parâmetros c_1 e c_2 são encontrados através da plotagem do logaritmo da viscosidade de alongamento de transiente contra o logaritmo da força de Hencky e realizando um ajuste linear destes dados aplicando-se o método de mínimo quadrado. O parâmetro c_1 calculado a partir da intercepção do ajuste linear dos dados
- 10 $\lg(\eta_E^+)$ versus $\lg(\epsilon)$ de

$$c_1 = 10^{\text{intercepção}}$$

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

- Este procedimento é feito para todas as cinco taxas de força e,
- 15 consequentemente, SHI@0,1s⁻¹, SHI@0,3s⁻¹, SHI@1,0s⁻¹, SHI@3,0s⁻¹, SHI@10s⁻¹, são determinados, ver figura 1.

Tabela 1: Valore de SHI

dε/dt	Lg(dε/dt)	Propriedade	PP ra- mifica- do Y e H	LDPE Hiper- ramifi- cado	LLDPE ramificado de cadeia curta	HDPE Linear
			A	B	C	D
0,1	-1,0	SHI@0,1s ⁻¹	2,05	-	0,03	0,03
0,3	-0,5	SHI@0,3s ⁻¹	-	1,36	0,08	0,03
1	0,0	SHI@1,0s ⁻¹	2,19	1,65	0,12	0,11
3	0,5	SHI@3,0s ⁻¹	-	1,82	0,18	0,01
10	1,0	SHI@10s ⁻¹	2,14	2,06	-	-

- A partir do comportamento de endurecimento de força medido
- 20 pelo valor de SHI@0,1s⁻¹, pode-se distinguir já claramente entre dois grupos de polímeros: lineares e ramificados de cadeia curta têm um SHI@0,1s⁻¹ significativamente menor do que 0,30. Em contraste, o ramificado Y e H, bem

como materiais hiperramificados têm um $SHI@0,1s^{-1}$ significativamente maior do que 0,30.

Em comparação ao índice de endurecimento de força naquelas cinco taxas de força ϵ_H de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0, $10s^{-1}$, a inclinação de SHI como função do logaritmo de ϵ_H , $\log(\epsilon_H)$ é uma medida característica para multirramificação. Portanto, um índice de ramificação (MBI) é calculado a partir da inclinação de uma curva de ajuste linear de SHI versus $\lg(\epsilon_H)$:

$$SHI(\epsilon_H) = c_3 + MBI \cdot \lg(\epsilon_H)$$

Os parâmetros c_3 e MBI são encontrados através de plotagem do SHI contra o logaritmo da taxa de força de Hencky $\lg(\epsilon_H)$, e realizando-se um ajuste linear destes dados aplicando-se o método de mínimo quadrado. Favor conferir na figura 2.

Tabela 2: Índice de Multirramificação (MBI)

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

O índice de multirramificação MBI permite agora distinguir entre polímeros ramificados Y ou H que mostram um MBI menor do que 0,05, e polímeros hiperramificados que mostram um MBI maior do que 0,15. Adicionalmente, ele permite distinguir entre polímeros ramificados de cadeia curta com MBI maior do que 0,10 e materiais lineares que têm um MBI menor do que 0,10.

Resultados similares podem ser observados quando se compara polipropilenos diferentes, isto é, polipropilenos com estruturas ramificadas preferivelmente altas têm valores de SHI e MBI mais altos, respectivamente, comparado a suas contrapartes lineares. Similares aos polietilenos hiperramificados, os novos polipropilenos desenvolvidos mostram um alto grau de ramificação. Contudo, os polipropilenos de acordo com a presente invenção são claramente distinguidos nos valores de SHI e MBI quando comparados

aos polietilenos hiperramificados conhecidos. Sem estar ligado a esta teoria, acredita-se que os valores de SHI e MBI diferentes são um resultado de uma arquitetura de ramificação diferente. Por esta razão, os novos polipropilenos ramificados encontrados de acordo com esta invenção são designados como

5 multirramificados.

Combinando ambos, índice de endurecimento de força (SHI) e índice de multirramificação (MBI), a arquitetura de cadeia pode ser avaliada conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3: Índice de Endurecimento de Força (SHI) e Índice de Multirramificação (MBI) para várias arquiteturas de cadeia

Propriedade	Y e H rami- ficado	Hiperramificado/Multirramificado	ramificado de cadeia curta	linear
SHI@ 1,0s ⁻¹	>0,30	>0,30	≤0,30	≤0,30
MBI	≤0,10	>0,10	≤0,10	≤0,10

C. Métodos de Medição Adicionais

Distribuição de tamanho de partícula: distribuição de tamanho de partícula é medida via Coulter Counter LS 200 à temperatura ambiente com n-heptano

15 como meio.

RMN

Medições de RMN-espectroscopia:

O espectro ¹³C-RMN de polipropilenos foram registrados em espectrômetro Bruker 400MHz a 130°C de amostras dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno/benzeno-d6 (90/10 p/p). Para a análise de elemento quinq-

20 uevalente, a designação é feita de acordo com os métodos descritos na literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō e T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al, Polymer 35 339 (1994).

A medição de RMN foi usada para determinação da concentra-

25 ção quinqevalente mmmm em uma maneira conhecida na técnica.

Número de peso molecular médio (M_n), peso molecular médio de peso (M_w) e distribuição de peso molecular (MWD) são determinados por

cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) usando-se instrumento Waters Alliance GPCV 2000 sem viscosímetro online. A temperatura do forno é 140°C. Triclorobenzeno é usado como um solvente (ISO 16014).

Em detalhe: o número de peso molecular médio (M_n), o peso molecular médio de peso (M_w) e a distribuição de peso molecular (MWD) são medidos por um método baseado em ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Um instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado com detector de índice de refração e viscosímetro online, foi usado com colunas de gel 3 x TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas e 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado com 200 mg/L de 2,6-Ditercbutil-4-metil-fenol) como solvente a 145°C e a uma taxa de fluxo constante de 1 mL/min. 216,5 µL de solução de amostra foram injetados por análise. O conjunto de coluna foi calibrado usando-se calibração relativa com 19 padrões estreitos de MWD poliestireno (PS) na faixa de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol e um conjunto de padrões de polipropilenos amplos bem-caracterizados. Todas as amostras foram preparadas por dissolvimento de 5-10 mg de polímero em 10 mL (a 160°C) de TCB estabilizado (mesmo como fase móvel), e mantendo-se por 3 horas com sacudimento contínuo antes da amostragem no instrumento GPC.

Os solúveis de xileno (XS,% em peso): análise de acordo com o método conhecido: 2,0 g de polímero é dissolvido em 250 ml de p-xileno a 135°C sob agitação. Após 30±2 minutos, a solução é permitida resfriar por 15 minutos à temperatura ambiente e, em seguida, permitida assentar por 30 minutos a 25±0,5°C. A solução é filtrada e evaporada em fluxo de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo a 90°C até que peso constante seja alcançado.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1), \text{ no qual}$$

m_0 = quantidade de polímero inicial (g)

m_1 = peso de resíduo (g)

v_0 = volume inicial (ml)

V_1 = volume de amostra analisada (ml).

Temperatura de fusão T_m , temperatura de cristalização T_c e o grau de cristalinidade: medidas com calorimetria de varredura diferencial

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

5 Também a entalpia de fusão e cristalização (H_m e H_c) foram medidas por método de DSC de acordo com ISO 11357-3.

Vicat B: Vicat B é medido de acordo com ISO 306 (50 N). Vicat B é a temperatura na qual o espécime é penetrado a uma profundidade de 1 mm por uma agulha de extremidade plana com uma seção transversal circular ou quadrada de 1 sq. mm, sob uma carga de 1000-gm.

10 Resistência de fusão e extensibilidade de fusão por Medição de Rheotens:

O comportamento de endurecimento de força de polímeros é analisado por aparelho de Rheotens (produto de Göttfert, Siemensstr. 2, 74711 Buchen, Alemanha) em que um trançado fundido é alongado por estiramento com uma aceleração definida. A força de arraste F em dependência da velocidade de arraste v é registrada.

O procedimento teste é realizado em um ambiente climatizado padrão com temperatura ambiente controlada de $T = 23^\circ\text{C}$. O aparelho de Rheotens é combinado com um extrusor/bomba de fundido para alimentação contínua da trança de fundido. A temperatura de extrusão é 200°C ; um molde capilar com um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 6 mm é usado, e a aceleração do traçado de fundido estirado é 120 mm/s^2 . Os pontos máximos ($F_{\text{máx}}$; $V_{\text{máx}}$) na falha do trançado são característica da resistência e estirabilidade do fundido.

25 Dureza de Película TD (direção transversal), Dureza de Película MD (direção da máquina), Alongamento na quebra TD e Alongamento na quebra MD: estes são determinados de acordo com ISO 527-3 (velocidade de cabeça transversal: 1 mm/min).

30 Dureza (módulo de tensão) é medida de acordo com ISO 527-2. O módulo é medido a uma velocidade de 1 mm/min.

Embaçamento e transparência: são determinados de acordo

com ASTM D1003-92 (embaçamento).

Géis: géis são determinados por contagem visual usando-se o seguinte equipamento:

Sistema de Inspeção de Gel OCS

- 5 O equipamento OCS é usado para determinação contínua de gel (contagem, classificação e documentação) em películas de PP.
O equipamento é montado pelos seguintes componentes:
Extrusor: Extrusor Lab ME25/5200, 3 zonas de aquecimento (até 450°C)
- 10 Diâmetro de rosca 25, L/D 25
Molde com 150 mm, folga do molde 0,5 mm
Rolo Resfriado: CR8, regulação de tensão de película automática,
- 15 Faca de ar, jato de ar, faixa de temperatura 20°C a 100°C
Largura efetiva 180 mm
Sistema de Inspeção: FS-5, princípio de luz transmitida
Tamanho do gel 50 μ a >1000 μ
Resolução da câmera 4096 Pixel
50.000.000 Pixel/segundo
- 20 Largura de iluminação 100 mm
Viscosidade intrínseca: é medida de acordo com DIN ISO 1628/1, Outubro de 1999 (em Decalina a 135°C).
Porosidade: é medida de acordo com DIN 66135.
Área superficial: é medida de acordo com ISO 9277.

25 3. Exemplos

Exemplo 1 (C 1 – Comparação)

Um homopolímero de polipropileno Z/N de MFR 16 foi preparado usando-se o processo de Borstar conhecido na técnica.

Exemplo 2 (C 2 – Comparação)

- 30 Um homopolímero de polipropileno de forma Y ou H de MFR 24 foi preparado de acordo com EP 0 879 830, exemplo 1, e ajustando-se a quantidade de butadieno para obter um MFR 24.

Exemplo 3 (C 3 – Comparação)

Uma mistura de homopolímero de polipropileno e LDPE foi preparada de acordo com GB 992.388.

Exemplo 4 (E 1 – Inventivo)

5 Um catalisador livre de suporte foi preparado conforme descrito no exemplo 5 do WO 03/051934 enquanto que usando um metaloceno assimétrico dicloreto de dimetilasilil[(2-metil-(4'-terc.butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-terc.butil)-4-fenil-indenil)] zircônio.

Tal catalisador foi usado para polimerizar um homopolímero de polipropileno de MFR 30 no processo de Boestar, conhecido na técnica.

Todos os quatro materiais foram testados em uma linha de revestimento de extrusão de alta velocidade em escala piloto (linha de Beloit), onde o rendimento estável máximo foi determinado.

De modo a avaliar o comportamento de processamento de sistemáticas de polipropilenos diferentes, ensaios em uma linha de revestimento de extrusão de alta velocidade de 450 kg/hora com uma velocidade de revestimento máxima de 1000 m/min foram efetuados. A linha é mostrada esquematicamente na figura 5. As temperaturas de barril no extrusor foram ajustadas para 290°C, a velocidade de rosca foi ajustada para produzir o respectivo peso de revestimento, e a largura do molde estava na ordem de 1 m.

A velocidade de linha máxima na qual condições de processo estáveis foram obtidas foi avaliada pelo aumento da velocidade de linha em etapas de 100 m/min, e mantendo-se o peso de revestimento constante a 20 g/m². Logo que a tecedura de borda excedesse um valor limitante de 3 mm, ou a cortina de fundido se tornasse instável, o experimento foi cessado. A velocidade de linha mais alta, que pode ser alcançada de acordo com este procedimento, foi tomada como um arraste máximo (DD). Deve ser mencionado que a precisão desta medição não é tão alta, e as etapas de 100 m/min produzem preferivelmente barras de erro maiores.

Tabela 4: Propriedades das películas revestidas por extrusão

Propriedade	Unidade	Método	C1	C2	C3	E1
Proposta			Referência	Referência	Referência	Referência
Literatura					GB 992 388	
MFR _{230/2.16}	g/10min		18	24	25	30
XS	% em peso		4,4	2,2	>5	0,7
C2	% em mol		0	0	20	0
g'			1	0,8	0,7	0,7
SHI@1s ⁻¹			n/a	0,9	1,2	0,6
MBI			n/a	0,05	1,5	0,5
Tm	°C		162,6	161,9	160,1/10 8,8	157,7
Hm	J/g		103,4	103,5	42,7/71,5	111,1
Tc	°C		113,4	122,7	112,5/96, 4	118,2
Hc	J/g		96,4	101,7	66,7/43,6	102,1
E (película)	MPa		680	720	470	750
Película			+	-	~	+
Clareza			+	-	~	+
Vicat A	°C		154	152	132	150
Vicat B	°C		84	90	<80	102
F30	cN		<3	3,7	4,3	5,0
V30	mm/s		<120	235	290	165
Velocidade de Linha	m/min	Beloit (intl)	80	500	300	300

De modo a investigar a influência de teor de comonômero na temperatura de amolecimento de Vicat B, um conjunto adicional de experimento foi conduzido. Para esta proposta, os polipropilenos preparados com metalloceno E2, E3 e E4 foram preparados com o mesmo catalisador e pro-

cedimento de polimerização conforme usado para E1. Contudo, o teor de etileno foi variado. E2 foi preparado sem etileno para produzir um homopolímero de polipropileno. E3 e E4 foram preparados na presença de etileno para produzir copolímeros aleatórios com teor de etileno 4,0% em mol (E3) e 3,9% em mol (E4).

Os polímeros de comparação C4, C5 e C6 são produzidos com catalisadores Ziegler-Natta no mesmo processo. C4 é um homopolímero de polipropileno, C5 é um copolímero aleatório e contém 4,0% em mol de etileno, C6 é um copolímero aleatório e contém 7,0% em mol de etileno. Favor conferir na tabela 5 as propriedades do polímero.

Tabela 5: Propriedades das composições revestidas por extrusão

		E2	E3	E4	C4	C5	C6
MFR	[g/10']	7,2	6	4,3	8	8	11
C2	[% em mol]	0	4	3,9	0	4	7
XKL	[% em peso]	0,6	0,8	0,7	3,1	5,3	8,4
Mw	[kg/mol]	285	286	249	351	393	337
Mn	[kg/mol]	117	119	109	89	102	103
Mw/Mn		2,4	2,4	2,3	3,9	3,8	3,1
Tm1	[°C]	157	140	157	163	148	138
ΔH_m	[J/g]	106	34	29	106	89	80
Tm2		-	131	131		-	-
ΔH_{m2}		-	56	53		-	-
Tc	[°C]	120	105	106	115	103	96
Tg	[°C]	2	-0,1	-2	1,9	-2	-6
HDT/A	[°C]	57	51	52	52	49	44
HDT/B	[°C]	99	79	80	78	67	62
Vicat A	[°C]	150	130	131	154	138	124
Vicat B	[°C]	103	80	81	86	73	58

Mostra-se que a temperatura de Vicat B é significativamente aperfeiçoada com os exemplos da invenção. Favor conferir na figura 6.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo compreendendo um substrato, o qual é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, em que,

5 a) referida composição e/ou o polipropileno de referida composição têm solúveis de xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, e/ou

b) referida composição e/ou o polipropileno de referida composição satisfaz a equação

$$\text{Vicat B } [^{\circ}\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

em que

10 Vicat B é a resistência ao calor da composição ou do polipropileno de acordo com a ISO 306 (50 N), e

C_x é o teor de comonômero na referida composição ou no referido polipropileno.

2. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, em que

15 a) referida composição compreende um homopolímero de propileno e em que

referida composição e/ou referido homopolímero têm uma resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 90°, ou

20 b) referida composição compreende um copolímero de propileno e em que

referida composição e/ou referido copolímero têm uma resistência ao calor de acordo com Vicat B de pelo menos 73°C.

3. Artigo compreendendo um substrato, o qual é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno, em que,

25 referido polipropileno é não-reticulado e produzido na presença de um catalisador de metaloceno, e

referida composição e/ou referido polipropileno têm

(a) solúveis de xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso,

(b) um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, e

30 (c) um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,30 medido por uma taxa de deformação $d\epsilon/dt$ de 1,00 s⁻¹ a uma temperatura de 180°C, em que o índice de endurecimento de força (SHI) é

definido como a inclinação do logaritmo à base 10 da função de crescimento de estresse de tensão ($\lg(\eta\epsilon^+)$) como função do logaritmo à base 10 da força de Hencky ($\lg(\epsilon)$) na faixa de forças de Hencky entre 1 e 3.

4. Artigo, de acordo com a reivindicação 3, em que referida composição e/ou o polipropileno têm um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, em que o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação de índice de endurecimento de força (SHI) como função do logaritmo à base 10 da taxa de força de Hencky ($\lg(d\epsilon/dt)$).

5. Artigo compreendendo um substrato, o qual é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno sendo não-reticulado, em que referida composição e/ou referido polipropileno têm

(a) solúveis de xileno (XS) de menos do que 2,0% em peso, e

(b) um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, em que o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação de índice de endurecimento de força (SHI) como função do logaritmo à base 10 da taxa de força de Hencky ($\lg(d\epsilon/dt)$), em que

$d\epsilon/dt$ é a taxa de deformação,

ϵ é força de Hencky, e

o índice de endurecimento de força (SHI) é medido a 180°C, em que o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo à base 10 da função de crescimento de estresse de tensão ($\lg(\eta\epsilon^+)$) como função do logaritmo à base 10 da força de Hencky ($\lg(\epsilon)$) na faixa de forças de Hencky entre 1 e 3.

6. Artigo, de acordo com a reivindicação 5, em que referida composição e/ou o polipropileno têm

(a) um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, e/ou

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

7. Artigo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que referida composição e/ou o polipropileno têm

(a) um índice de ramificação g' de menos do que 1,00, e/ou

(b) um índice de endurecimento de força (SHI@1s⁻¹) de pelo menos 0,30 medido por uma taxa de deformação $d\epsilon/dt$ de 1,00 s⁻¹ a uma temperatura de 180°C, em que o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo à base 10 da função de crescimento de estresse de tensão ($\lg(\eta_E^+)$) como função do logaritmo à base 10 da força de Hencky ($\lg(\epsilon)$) na faixa de forças de Hencky entre 1 e 3.

8. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 7, em que referida composição e/ou referido polipropileno têm um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, em que o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação de índice de endurecimento de força (SHI) como função do logaritmo à base 10 da taxa de força de Hencky ($\lg(d\epsilon/dt)$), em que

$d\epsilon/dt$ é a taxa de deformação,

ϵ é força de Hencky, e

o índice de endurecimento de força (SHI) é medido a 180°C, em que o índice de endurecimento de força (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo à base 10 da função de crescimento de estresse de tensão ($\lg(\eta_E^+)$) como função do logaritmo à base 10 da força de Hencky ($\lg(\epsilon)$) na faixa de forças de Hencky entre 1 e 3.

9. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, em que referida composição e/ou o polipropileno de referida composição satisfaz a equação

$$\text{Vicat B } [^\circ\text{C}] > -3,96 \cdot C_x [\% \text{ em mol}] + 86,85$$

em que

Vicat B é a resistência ao calor da composição ou do polipropileno de acordo com a ISO 306 (50 N), e

C_x é o teor de comonômero na referida composição ou no referido polipropileno.

10. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6 e 9, em que

(a) referida composição compreende um homopolímero de propileno e em que referida composição e/ou referido homopolímero têm uma

resistência ao calor medida de acordo com Vicat B de pelo menos 90°, ou

b) referida composição compreende um copolímero de propileno e em que referida composição e/ou referido copolímero têm uma resistência ao calor de acordo com Vicat B de pelo menos 73°C.

5 11. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, em que a composição revestida por extrusão no substrato tem somente géis com um diâmetro de igual ou menor do que 500 μm , e em que referidos géis são não mais do que 100 géis por metro quadrado (m^2).

10 12. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que referido polipropileno tem taxa de fluxo de fundido MRF₂ medida a 230°C na faixa de 0,01 a 1000.00 g/10 minutos.

13. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que referido polipropileno tem concentração quíntupla de mais alta do que 90%.

15 14. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, em que referido polipropileno tem um ponto de fusão T_m de pelo menos 125°C.

15. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, em que referido polipropileno é multimodal.

20 16. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, em que referido polipropileno é um homopolímero de propileno.

17. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, em que referido polipropileno é copolímero de propileno.

25 18. Artigo, de acordo com a reivindicação 17, em que o comonômero é etileno.

19. Artigo, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, em que a quantidade total de comonômero no copolímero de propileno é até 10% em mol.

30 20. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, em que o copolímero de propileno compreende matriz de polipropileno e uma borracha de etileno-propileno (EPR).

21. Artigo, de acordo com a reivindicação 20, em que a borracha

de etileno-propileno (EPR) no copolímero de propileno é até 70% em peso.

22. Artigo, de acordo com a reivindicação 20 ou 21, em que a borracha de etileno-propileno (EPR) tem um teor de etileno de até 50% em peso.

5 23. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, em que o polipropileno foi produzido na presença de um sistema de catalisador compreendendo um catalisador assimétrico, em que o sistema de catalisador tem uma porosidade de menos do que 1,40 ml/g.

10 24. Artigo, de acordo com a reivindicação 23, em que o catalisador assimétrico é cloreto de dimetilsilila[(2-metil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)] de zircônio.

25. Artigo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, em que o substrato é selecionado a partir do grupo consistindo em papel, papelão, tecidos e folhas de metal.

15 26. Processo para a manufatura do artigo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 25, em que a composição e/ou o polipropileno conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 24, são revestido por extrusão em um substrato.

20 27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, em que o substrato é selecionado a partir do grupo consistindo em papel, papelão, tecidos e folhas de metal.

28. Uso do artigo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 25, como material de acondicionamento.

25 29. Uso do polipropileno como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, e 12 a 24 para revestimento por extrusão em um substrato.

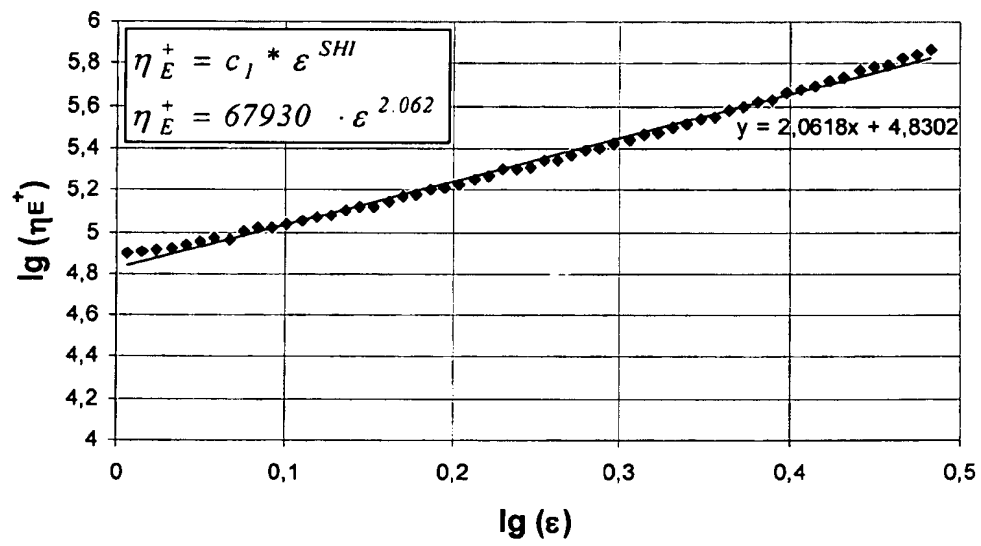


FIG. 1

Determinação do SHI de "A" em uma taxa de força de $0,1s^{-1}$ (SHI@ $0,1s^{-1}$ é determinado para ser 2,06)

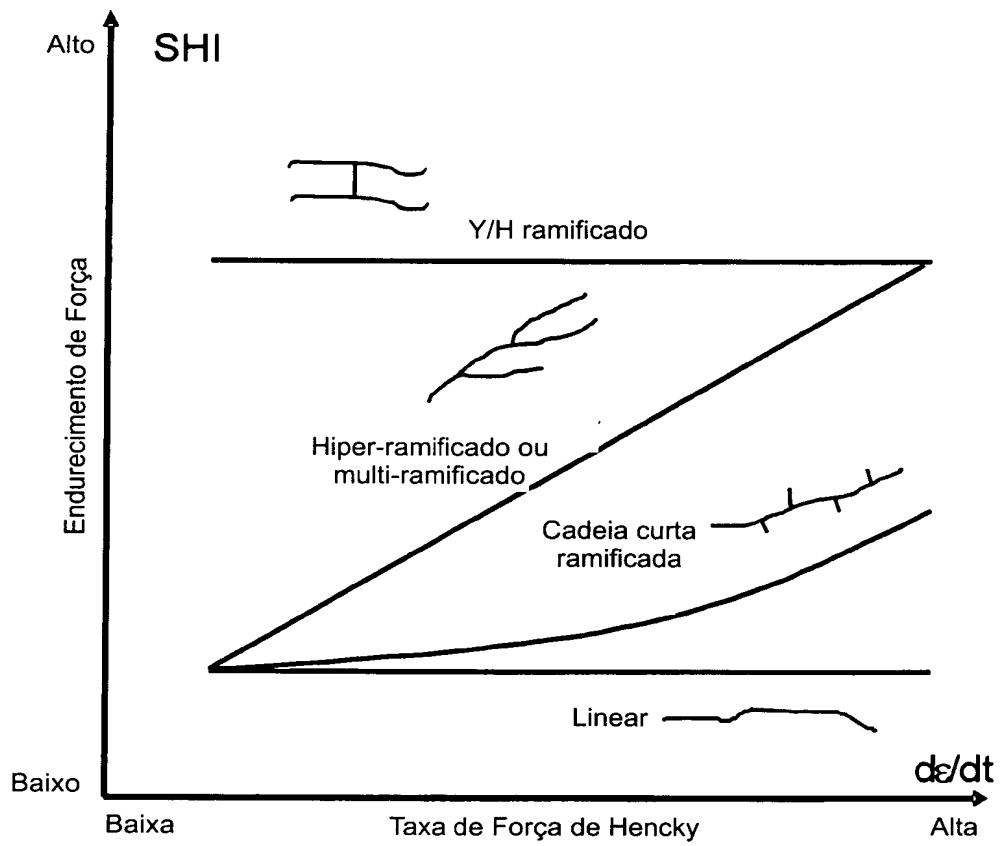


FIG. 2
Taxa de Deformação versus Endurecimento de Força

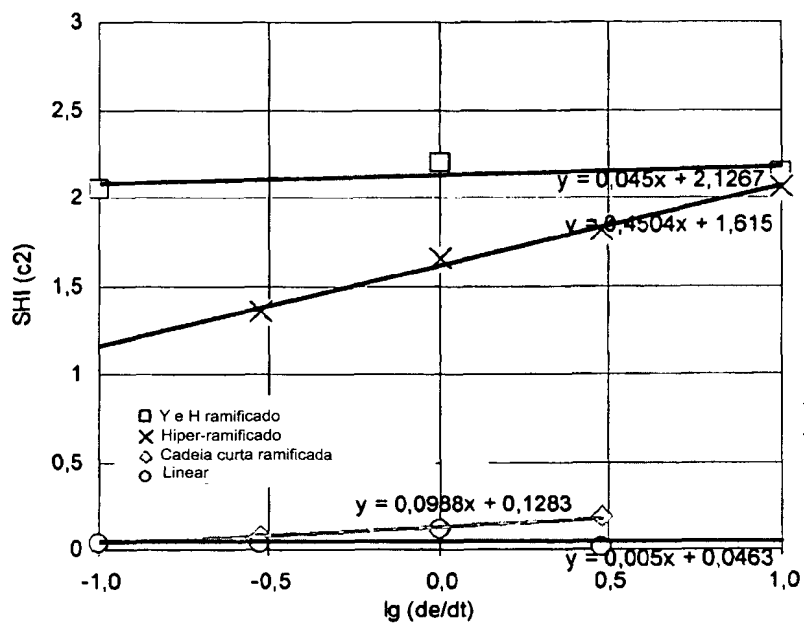


FIG. 3

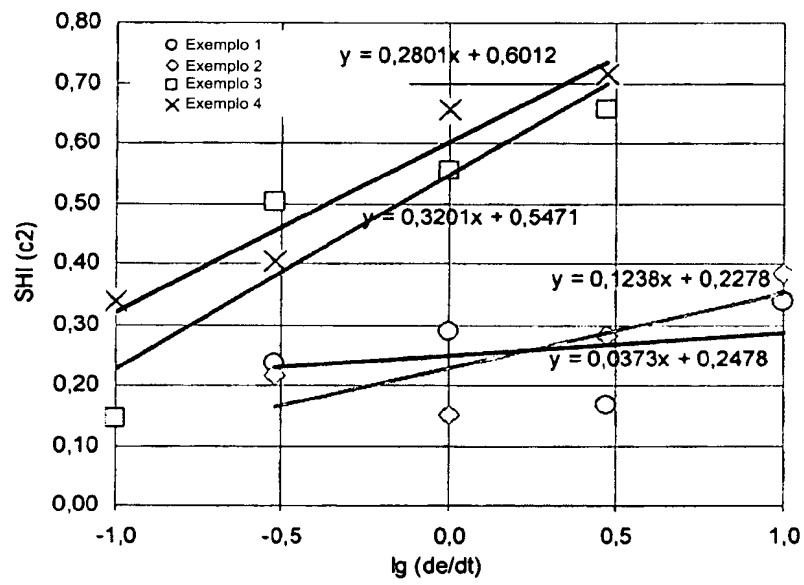


FIG. 4

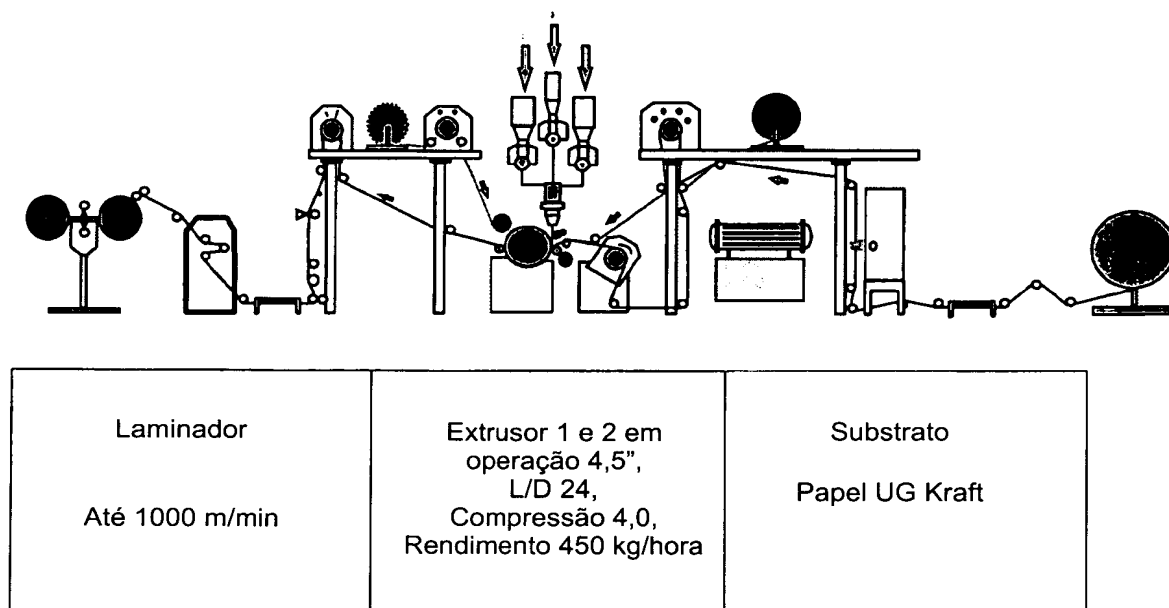


FIG. 5
Composição do Revestimento de Extrusão

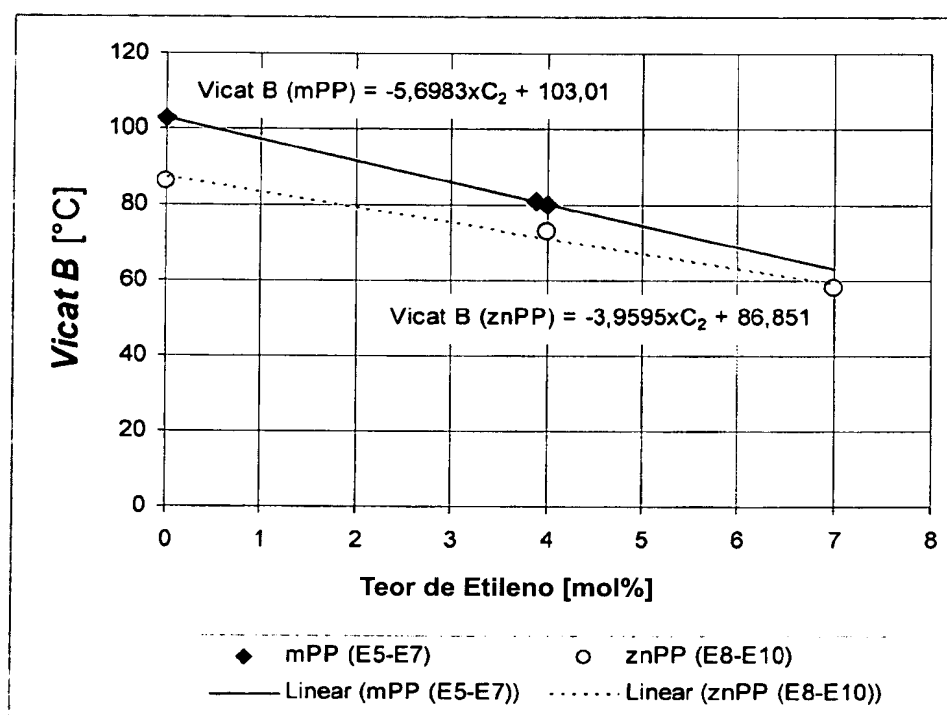


FIG. 6

Vicat B de m-PP e Zn-PP como função de teor de etileno para homo- e copolímeros

RESUMO

Patente de Invenção: "**SUBSTRATO REVESTIDO POR EXTRUSÃO**".

A presente invenção refere-se a um artigo compreendendo um substrato, que é revestido por extrusão com uma composição compreendendo um polipropileno multirramificado tendo um g' de menos do que 1,00.

5