

**RESUMO****"COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE PROPILENO"**

A invenção presente diz respeito a um processo para se preparar um copolímero aleatório de propileno incluindo a co-polimerização de propileno com um co-monómero, sendo o co-monómero referido o etileno ou uma olefina a que contenha pelo menos quatro átomos de carbono, na presença de um catalisador, num processo em diversos estágios que inclua a polimerização do propileno com um co-monómero numa primeira zona de reacção que inclua pelo menos um reactor para uma suspensão, para se obter um primeiro produto de polimerização, transferir-se o primeiro produto referido para uma segunda zona de reacção que inclua pelo menos um reactor para fase gasosa e as polimerizações de propileno com um co-monómero no reactor de fase gasosa referido na presença do primeiro produto de polimerização referido, em que a temperatura no reactor em fase gasosa seja pelo menos 10°C superior à do reactor de suspensão, e a um polímero que se possa obter por este processo. Para além disto, a invenção diz respeito a um copolímero aleatório de propileno preparado pela copolimerização de propileno com um co-monómero em que a distribuição de co-monómero determinada consoante o método TREF seja multimodal, de preferência bimodal, a um copolímero aleatório de propileno preparado pela copolimerização de

propileno com um co-monómero em que o copolímero apresente um intervalo de eluição determinado de acordo com o método TREF, de 50°C ou maior, a um copolímero aleatório de propileno preparado pela copolimerização de propileno com um co-monómero, em que o copolímero aleatório seja um polímero unimodal e o intervalo de eluição determinado pelo método TREF seja dado pela equação  $Y \leq 4,5*m + 16$ , em que Y seja o intervalo de eluição em °C e m seja a percentagem de etileno no copolímero, em % de peso, e à utilização de um tal copolímero para a produção de um filme, de um artigo por moldagem por sopro ou por moldagem por injeção, de uma fibra ou de um tubo.

**DESCRIÇÃO****"COPOLÍMERO ALEATÓRIO DE PROPILENO"**

A invenção presente diz respeito a um copolímero aleatório de propileno preparado por copolimerização de propileno com um co-monómero, sendo o co-monómero etileno ou uma olefina  $\alpha$  contendo pelo menos quatro átomos de carbono, em especial o etileno, e um processo para a produção de um tal copolímero.

Os copolímeros aleatórios de propileno, em especial aqueles em que o co-monómero é etileno, em especial quando o monómero é etileno, têm encontrado aplicações muito amplas, por exemplo na produção de filmes poliméricos, de artigos produzidos por moldagem por sopro ou por moldagem por injecção, de fibras e de tubos. Entre estas aplicações, a mais importante é a utilização para a produção de filmes. Um tal filme pode ser, por exemplo, aplicado na embalagem de alimentos.

Em geral, para a produção de copolímeros aleatórios de propileno, copolimeriza-se o propileno com uma olefina  $\alpha$  numa reacção de polimerização em suspensão ou em fase gasosa, na presença de um catalisador adequado. A quantidade de monómero não excede em geral 10 mol% do polímero total.

Na produção de um tal copolímero é desejável que o co-monómero no polímero final tenha uma distribuição aleatória, isto é, que as unidades de co-monómero não formem blocos contendo apenas unidades desse co-monómero, mas em vez disso estejam homogeneousmente como unidades singelas adentro dos blocos de polipropileno que contribuem a parte essencial das cadeias de polipropileno.

Os processos convencionais para a produção de copolímeros aleatórios de propileno, só permitem habitualmente a produção de copolímeros com uma distribuição de co-monómeros previamente determinada. Esta distribuição só pode ser afinada grosseiramente variando a temperatura do processo.

Sabe-se no entanto que a distribuição de co-monómero influencia de forma decisiva as suas propriedades importantes tais como a transparência de um filme que contenha o copolímero ou o conteúdo de solúveis em xileno no copolímero.

Também se descobriu que nos co-monómeros aleatórios nos copolímeros de propileno produzidos de acordo com os processos convencionais, os co-monómeros se concentram nas cadeias curtas de polímero. Isto afecta negativamente o material polimérico e aumenta o conteúdo indesejável dos solúveis em xileno.

É portanto um objecto da invenção presente proporcionar um processo para a produção de um copolímero aleatório de propileno, que permite conceber uma distribuição de co-monómero adentro de uma gama larga, e portanto a obtenção de materiais co-poliméricos aleatórios com propriedades que podem ser ajustadas com precisão actuando sobre a distribuição de co-monómero.

É outro objecto da invenção presente proporcionar um processo para a produção de copolímeros aleatórios de propileno, com um conteúdo menor de solúveis em xileno.

A invenção presente é baseada na descoberta de que os objectos mencionados acima podem ser conseguidos por um processo em diversos estágios para a produção de copolímeros aleatórios de propileno em que se incluam pelo menos duas zonas reaccionais em que a copolimerização do propileno e do co-monómero seja levada a cabo subsequente, em que as diferentes zonas reaccionais sejam operadas a temperaturas diferentes.

Os polipropilenos da invenção presente podem portanto ser produzidos por um processo para preparar um copolímero aleatório de propileno, que inclua uma copolimerização do propileno com um co-monómero, sendo o referido co-monómero o etileno ou uma olefina  $\alpha$  com pelo menos quatro átomos de carbono, na presença de um catalisador, num processo em diversos estágios que inclua a polimerização do propileno com um co-monómero numa primeira

zona de reacção que inclua um reactor para suspensões de modo a obter-se um primeiro produto de polimerização, transferir-se o primeiro produto referido para uma segunda zona de reacção que inclua pelo menos um reactor para fase gasosa, e polimerização do propileno com um co-monómero no reactor para fase gasosa referido na presença do primeiro produto de polimerização referido, em que a temperatura no reactor de fase gasosa seja pelo menos 10°C superior à da do reactor para suspensão. Os polímeros aleatórios de propileno inventivos podem apresentar uma distribuição de etileno à medida, e é portanto possível afinar as propriedades do polímero produzido. Desta forma, aos propriedades do polímero podem ser adaptadas consoante a aplicação pretendida, de forma a que os polímeros sejam obtidos com propriedades excelentes para muitos tipos de aplicações. Por exemplo, é possível obter-se um copolímero aleatório de propileno que por um lado apresente uma distribuição de co-monómero muito estreita e, por outro lado, um polímero com uma distribuição muito ampla de co-monómero, multimodal ou bimodal, tal como seja pretendido, por exemplo para aplicação em filmes.

Para além disto, uma vantagem do processo é que devido à distribuição à medida do co-monómero, se obtêm habitualmente polímeros com um baixo conteúdo em solúveis em xileno (XS). Assim, os problemas processuais que se podem dever à presença de polímeros com conteúdos mais elevados em XS são evitados. Para além disto, mesmo no caso de se obterem polímeros com valores relativamente elevados

de XS, estes valores de XS não são nocivos devido à distribuição vantajosa do co-monómero.

Por exemplo, para a mais importante das aplicações dos copolímeros aleatórios de propileno, como materiais de filmes, a invenção proporciona copolímeros com uma temperatura de iniciação de selagem (SIT) baixa, boas propriedades ópticas tais como uma boa transparência e um brilho elevado, uma resistência mecânica elevada e uma elevada suavidade do filme.

No entanto, também é possível pelo processo, afinar-se com precisão, e portanto optimizar, as propriedades do copolímero aleatório produzido para outras aplicações, tais como moldagem por sopro, moldagem por injeção, aplicações em fibras e tubagens. Por exemplo, Os produtos de moldagem por sopro ou injeção feitos a partir dos copolímeros de acordo com a invenção têm boas propriedades ópticas, brilho e elevada resistência mecânica. Além disso, ocorrem menos problemas ligados a sabores e odores.

É uma vantagem adicional da invenção que o polímero possa apresentar um conteúdo elevado em co-monómero, em especial de etileno, o qual quando é utilizado em aplicações em filmes não leva ao aparecimento do defeito de flor no filme, proporcionando e mantendo assim boas propriedades ópticas, em especial de transparência, do filme.

No processo de produção de polipropileno consonte a invenção, a temperatura no reactor de fase gasosa é de pelo menos 10°C, e de preferência de pelo menos 15°C, superior à temperatira no reactor de suspensão.

O conteúdo em co-monómero no produto produzido no reactor em fase gasosa pode ser igual, inferior, ou superior ao apresentado pelo produto produzido no reactor de suspensão.

É evidente que, devido à característica deste processo ser em diversos estágios, ambos os produtos são inseparavelmente misturados um com o outro após a sua produção. As propriedades do produto produzido nos reactores de fase gasosa, tais como o seu contudo em etileno, podem no entanto ser determinadas levando-se em conta os valores correspondentes para o produto do reactor em suspensão e os do polímero final, e levando em conta as quantidades relativas na produção.

De preferência, no processo, o conteúdo do produto produzido no reactor em fase de gasosa em co-monómero é igual ou superior ao do produto produzido no reactor para suspensão, e é especialmente preferido que o conteúdo em co-monómero do produto produzido no reactor em fase gasosa seja superior ao apresentado pelo produto do reactor em suspensão.

Esta forma de realização preferida do processo aumenta ainda mais a flexibilidade do processo no que toca a concepção da distribuição de co-monómero, e portanto o ajuste pormenorizado das propriedades do polímero produzido.

De preferência, o conteúdo em co-monómero no produto produzido no reactor em fase gasosa, é de pelo menos 0,5%, em peso, mais preferivelmente de pelo menos 1% em peso, superior ao do produto produzido no reactor em suspensão.

Também é preferido, que o co-monómero que se utiliza no processo e que está portanto contido no polímero inventivo, seja o etileno. Os copolímeros aleatórios de propileno e etileno são especialmente apropriados para as aplicações que se mencionaram acima.

É também preferido no processo, que o conteúdo em etileno no produto produzido no reactor de suspensão, seja de entre 2 e 6% em peso, mais preferivelmente de entre 2 e 4 %, em peso.

É também preferido que o conteúdo em etileno do produto produzido no reactor em fase gasosa, seja de entre 3 e 12%, em peso, mais preferivelmente de entre 4 e 10%, em peso.

"Reactor de suspensão" designa qualquer reactor

tal como um reactor tal como um reactor contínuo ou um simples reactor descontínuo a granel agitado, ou um reactor com recirculação, que opere com fases contínuas ou suspensões, incluindo sob condições supercríticas, em que o polímero se forme sob a forma de partículas.

De preferência, o reactor de suspensão no processo, é operado como um reactor a granel. "A granel" significa uma polimerização em que o meio reaccional contém pelo menos 60%, em peso, de monómero.

De preferência, o reactor a granel é um reactor com recirculação.

Também de preferência, a temperatura no processo, no reactor de suspensão, é de 70°C ou maior.

Também de preferência, a temperatura no processo, no reactor de fase gasosa é de 80°C ou maior, mais preferivelmente 85°C ou maior.

No processo, em cada um dos reactores - reactor para suspensão e reactor para fase gasosa - é produzida uma parte do copolímero aleatório de propileno final. A divisão da produção entre os dois reactores pode ser ajustada consoante as propriedades pretendidas para o copolímero produzido.

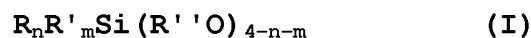
Prefere-se que a divisão da produção entre o reactor para suspensões e o reactor para fase gasosa seja

de entre 30:70 e 70:30, preferivelmente de entre 40:60 e 60:40, e de preferência entre 45:55 e 55:45.

Podem usar-se no processo todos os catalisadores para a polimerização do propileno com etileno ou com uma olefina *a*, tais como catalisadores de local único e catalisadores de Ziegler-Natta. Quando se utilizarem catalisadores de local único, são preferidos os descritos no 95/12.627 e no WO 00/34.341.

Numa forma de realização preferida do processo, é utilizado um sistema catalisador do tipo dos de Ziegler-Natta que inclui uma componente catalítica (na qual se inclui uma componente catalítica de vinilo modificado), uma componente co-catalisadora, e um doador electrónico. Esses sistemas catalisadores estão descritos, por exemplo, na US 5.234.879, nos WO 92/19.653, WO 92/19.658 e WO 99/33.843, e os sistemas que incluem componentes catalíticas de vinilos modificados nos WO 99/24.478 e WO 99/24.479. Inclui-se portanto neste documento por citação o conteúdo de ambos estes documentos.

Em geral, os doadores externos são doadores baseados em silano que têm a fórmula(I)



em que

R e R' podem ser iguais ou diferentes, e signi-

ficam um grupo linear, ramificado ou cílico, aromático ou alifático;

R'' é metilo ou etilo;

n é um inteiro de entre 0 e 3;

m é um inteiro de entre 0 e 3; e

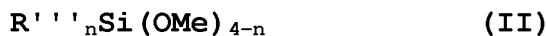
n+m é entre 1 e 3.

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

De preferência, R e R' são hidrocarbonetos lineares C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> nos quais se incluem metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, e decanilo. A título de exemplos de grupos alquilo saturados ramificados C<sub>1-8</sub> adequados, podem mencionar-se os seguintes: isopropilo, isobutilo, isopentilo, terc-butilo, terc-amilo e neopentilo. Incluem-se nos grupos alifáticos cílicos contendo 4 a 8 átomos de carbono, por exemplo ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo e cicloheptilo.

De acordo com o processo presente, os doadores podem ser doadores com forte poder de coordenação,, que formam complexos relativamente fortes com a superfície do catalisador, sobretudo com a superfície de MgCl<sub>2</sub> na presença de alquilalumínio e de TiCl<sub>4</sub>.

Este tipo de doadores tem tipicamente a estrutura com a fórmula geral (II):



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

Em especial, o doador externo é seleccionado de entre o grupo constituído por diciclopentildimetoxissilano, di-isopropildimetoxissilano, di-isobutildimetoxissilano e di-*t*-butildimetoxissilano, de preferência diciclopentildimetoxissilano (doador D).

Os estágios de polimerização principais podem ser opcionalmente precedidos por uma polimerização prévia na qual é produzido até 10%, em peso, preferivelmente entre 0,1% e 10 %, em peso, e de preferência entre 0,5 % e 5 %, em peso, do polímero.

A invenção presente diz respeito a um copolímero aleatório de propileno que se pode obter pelo processo descrito acima.

Numa forma de realização, a invenção proporciona um copolímero aleatório de propileno preparado pela copolimerização de propileno com um co-monómero, em que o co-monómero seja etileno ou uma olefina  $\alpha$  que contenha pelo menos quatro átomos de carbono, em que a distribuição do

co-monómero determinada de acordo com o método TREF seja multimodal, de preferência bimodal.

O TREF (fraccionação por eluição a temperatura crescente) é um método habitual para fraccionar poliolefinas consoante as suas diferenças de solubilidade. Foi demonstrado que para o polipropileno, os fractogramas TREF reflectem qualitativamente a distribuição de isotacticidade no polímero. O comprimento médio das cadeias isotácticas aumenta quase linearmente com o aumento da temperatura de eluição (P. Ville *et al.*, *Polymer*, **42** (2001) 1953-1967). Os resultados mostraram também que o TREF não fraciona o polipropileno de acordo com a sua tacticidade mas sim consoante as sequências cristalizáveis mais compridas na cadeia. A solubilidade de uma cadeia de polímero de polipropileno é portanto influenciada apenas pela concentração e pela distribuição dos defeitos estereoquímicos.

De acordo com a invenção descobriu-se que o processo presente proporciona uma distribuição homogénea de co-monómero no copolímero inventivo de propileno. Os co-monómeros actuam como defeitos estereoquímicos, e portanto interrompem a sequência dos monómeros de propileno isotácticos. Por uma distribuição homogénea de co-monómeros, obtém-se uma distribuição homogénea de defeitos estereoquímicos, isto é, é possível pelo processo presente obter uma distribuição de defeitos à medida, e portanto também a distribuição da isotacticidade do polímero de polipropileno.

É portanto possível determinar a distribuição de co-monómero e portanto a sua modalidade, pelo método TREF que se descreve em pormenor na secção de exemplos.

A expressão "modalidade da distribuição de co-monómero do polímero" refere-se à forma da curva no fractograma TREF, isto é, à aparência do gráfico ilustrando a fracção ponderal de peso de polímero em função da sua temperatura de solução.

Se o polímero for produzido num processo com diversos estágios, por exemplo utilizando conteúdos diferentes de etileno em cada reactor, as fracções diferentes de polímero produzidas nos diferentes reactores terão cada uma delas a sua própria distribuição de co-monómero, que pode diferir bastante de umas para as outras. A curva TREF do polímero resultante final é então obtida sob a forma de uma sobreposição das curvas TREF das diferentes fracções de polímero.

Esta curva evidenciará portanto dois ou mais máximos distintos, um máximo e um ou mais ombros, ou será pelo menos francamente alargada em comparação com as curvas das fracções individuais. A curva TREF terá uma forma tal que para o especialista da técnica seja claro que a curva alargada tem origem numa sobreposição de duas ou mais curvas TREF, e portanto evidencia uma distribuição multimodal do etileno.

Designa-se um polímero evidenciando uma tal curva

TREF como possuindo uma "distribuição multimodal de co-monómero".

Uma "distribuição bimodal de co-monómero" designa portanto o caso em que a curva TREF do polímero final tenha origem em duas fracções de polímero com distribuições de etileno diferentes. Estas curvas TREF evidenciam por exemplo dois máximos diferentes, um máximo e um ombro, ou são claramente alargadas. É o facto de apresentar essa forma que torna claro para um especialista da técnica que a curva tem origem na sobreposição de duas curvas TREF diferentes.

De preferência, o copolímero multimodal apresentará um intervalo de eluição de 50°C, ou mais.

Também de preferência, o copolímero desta forma de realização apresenta uma temperatura de fusão  $T_m$  de 135°C, ou superior.

Também de preferência, o copolímero desta forma de realização apresenta um conteúdo em etileno de 6%, ou inferior.

O intervalo de eluição designa a gama de temperaturas da eluição do polímero, determinada a partir da curva TREF, isto é, a gama de temperaturas  $T_{final}-T_{início}$ , em que  $T_{final}$  significa a temperatura à qual é eluída a última fracção de polímero, isto é, a essa temperatura o polímero foi já completamente eluído da coluna, e  $T_{início}$  significa a temperatura a que o polímero começa a eluir,

isto é, em que a primeira fracção do polímero é eluída (fracção ponderal eluída > 0).

Numa segunda forma de realização, a invenção presente proporciona um copolímero aleatório de propileno preparado por copolimerização de propileno com um co-monomero, sendo esse co-monomero o etileno ou uma olefina  $\alpha$  que contenha pelo menos quatro átomos de carbono, enquanto o copolímero apresenta um intervalo de eluição de 50°C ou mais.

De preferência o copolímero desta forma de realização apresenta uma temperatura de fusão  $T_m$  de 135°C ou mais.

É também preferido que o copolímero desta forma de realização apresente um conteúdo em etileno de 6 % em peso, ou inferior.

O copolímero desta forma de realização é produzido de preferência de acordo com o processo presente e é também preferido a todas as formas de realização preferidas do processo em que o conteúdo em etileno dos produtos provenientes do reactor de suspensão e do reactor de fase gasosa sejam diferentes.

As formas de realização preferidas seguintes descritas adiante relacionam-se com todas as formas de realização do polímero inventivo mencionadas acima, quando for apropriado.

Em todos os copolímeros aleatórios de propileno de acordo com a invenção, a quantidade de componentes que eluem a temperaturas até 90°C tal como é determinada de acordo com o método TREF é de preferência inferior a 50%, em peso, da quantidade total de polímero.

Para além disto, prefere-se que no copolímero aleatório de propileno inventivo, o co-monómero seja etileno.

Também se prefere que o conteúdo total em etileno no copolímero seja de 3 % em peso, ou maior, mais preferivelmente seja 5 % em peso, ou maior.

Também se prefere que o conteúdo total em etileno no copolímero seja de 12 % em peso ou menor, mais preferivelmente de 8 % em peso, ou menor.

É uma vantagem adicional do copolímero inventivo produzido de acordo com o processo inventivo, que em copolímeros específicos que tenham um conteúdo elevado em etileno > 4 % em peso, existe um conteúdo relativamente pequeno em solúveis em xileno.

De preferência, o copolímero inventivo tem um conteúdo em xilenos solúveis de entre 4 e 24 %, em peso, preferindo-se entre 5 e 15 % em peso, e ainda mais se preferindo entre 6 e 10 %, em peso.

Os copolímeros aleatórios de propileno inventivos em que o co-monómero seja etileno têm habitualmente um  $MFR_2$  de entre 0,5 e 100, de preferência entre 1 e 20.

A distribuição de massas moleculares do copolímero inventivo com uma polidispersividade  $M_W/M_n$  é habitualmente de entre 2 e 8, de preferência entre 3 e 6.

Em algumas aplicações tais como em filmes de elevada clareza e em embalagens com paredes finas, é benéfico ter-se uma distribuição de massas moleculares (DMM) estreita. A massa molar e a DMM do polipropileno pode ser modificada por quebra química das cadeias poliméricas, habitualmente denominada viscorredução (*visbreaking*), para melhorar as propriedades de fluxo do polímero. Leva-se a cabo a viscorredução durante o passo de extrusão, usando peróxidos orgânicos com massa molecular relativamente elevada, de um modo controlado. São estatisticamente clivadas mais frequentemente as cadeias com massa molar mais elevada, em relação às moléculas com menor massa molar, originando-se um decréscimo da massa molar média e um estreitamento da DMM, diminuindo os valores de SHI. A quantidade de peróxido que se alimenta à extrusora é controlada para se atingir a massa molar pretendida bem como a DMM, e depende do  $MFR_2$  do produto do reactor.

O índice de polidispersividade, PI, que é calculado a partir do ponto de cruzamento de  $G'(\omega)$  com

$G''(\omega)$ , indica também a DMM. Tem-se notado que o valor de PI depende do sistema de catalisador. O valor de SHI correlaciona-se melhor com o valor de DMM obtido da GPC do que com o valor de PI.

Para além disto, antes da produção de um artigo pela utilização do polímero inventivo, têm que se adicionar ao copolímero, em pequenas quantidades, os aditivos habituais tais como estabilizadores, pigmentos, agentes de nucleação, agentes de escorregamento e anti estáticos.

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

No que se segue, a invenção é suplementarmente ilustrada por meio de exemplos com referência às Figuras.

Fig. 1 mostra um fractograma TREF do copolímero aleatório de propileno e etileno consoante o Exemplo 1, tendo um conteúdo global de etileno de 3,3 %, em peso, e demonstrando o produto de recirculação correspondente a distribuição do co-monómero etilénico no produto.

Fig. 2 mostra um fractograma TREF que ilustra as funções TREF contínuas ("curvas TREF") do copolímero aleatório de propileno e etileno consoante o exemplo

2 e do exemplo de comparação 2, tendo conteúdos globais de etileno de cerca de 5% (respectivamente 4,7 e 5,1%), mostrando a distribuição bimodal do co-monómero etilénico no polímero do exemplo 2. calcularam-se as curvas contínuas de TREF a partir dos dados ilustrados na Fig. 3.

Fig. 3 mostra fractogramas TREF do copolímero aleatório de propileno e etileno consoante o exemplo 2 e do exemplo de comparação 2, tendo conteúdos globais de etileno de cerca de 5% (respectivamente 4,7 e 5,1%).

Fig. 4 mostra a curva de fusão do copolímero aleatório de propileno e etileno consoante o exemplo 3, tendo um conteúdo global de etileno de 6%.

Fig. 5 mostra os valores do módulo tênsil dos copolímeros inventivos, em função do seu conteúdo global em etileno.

Fig. 6 mostra um fractograma TREF dos copolímeros de propileno/etileno consoante os exemplos 5 e 6, ilustrando uma distribuição bimodal de etileno, o co-monómero, que se obtiveram com um baixo conteúdo em etileno, no reactor com recirculação.

Fig. 7 mostra as fracções ponderais cumulativas eluídas, dos polímeros dos exemplos 2, 5 e 6.

**Exemplos**

## 1) Métodos de Medição

## a) Método TREF:

Conseguiu-se um fraccionamento das amostras de polipropileno utilizando TREF analítico. Os perfis de TREF forma gerados utilizando um instrumento construído nas nossas instalações, semelhante a uma conceito publicado (Wild, L., Trends Polym. Sci. 1993, **1**, 50).

Dissolveu-se a amostra em xileno (2 a 4 mg/mL) a 130°C, e injectou-se na coluna a 130°C, sendo esta última arrefecida até 20°C a uma taxa de 1,5 K/h. Eluiu-se subsequentemente a coluna (150 mm de comprimento) com 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), a uma taxa de fluxo de 0,5 mL/min, enquanto a temperatura foi aumentada de 20°C até 130°C ao longo de 4,5 h. O efluente, detectado com um detector de i.v. operando a um comprimento de onda de 3,41 µm, foi apresentado soba forma de um fractograma normalizado a uma área constante.

## b) Solúveis em Xileno (XS):

Para a determinação da fracção de solúveis em xileno, dissolvem-se 2,0 g de polímero em 250 mL de p-xileno a 135°C, sob agitação. Passados 30±2 min, deixa-se a solução arrefecer durante 15 minutos até à temperatura

ambiente e depois deixa-se repousar durante 30 min a  $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Filtra-se a solução com papel de filtro, para dentro de dois balões de 100 mL.

Evapora-se a solução do primeiro balão de 100 mL sob um caudal de azoto, e seca-se o resíduo em vazio a  $90^{\circ}\text{C}$  até se atingir peso constante. Calcula-se a fracção solúvel em xileno usando a equação seguinte:

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

em que

$m_0$  = quantidade inicial de polímero (g)

$m_1$  = massa de resíduo (g)

$v_0$  = volume inicial (mL),

$v_1$  = volume da amostra analisada (mL).

c)  $M_w/M_n$

Determinou-se  $M_w/M_n$  usando cromatografia de permeação de gel (GPC) a  $130^{\circ}\text{C}$ . A título de eluente utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno (TCB).

d) Taxa de caudal de fundido (MFR)

Mediu-se a MFR<sub>2</sub> de acordo com a ISO 1133, a 230°C, com uma carga de 2,16 kg.

e) Propriedades Térmicas

Mediram-se a temperatura de fusão T<sub>m</sub>, a temperatura de cristalização T<sub>cr</sub>, e o grau de cristalinidade, com um calorímetro diferencial de varriamento (DSC) Mettler TA820, sobre amostras de 3±0,5 mg. Tanto as curvas de cristalização como as de fusão foram obtidas por varrimentos de arrefecimento e de aquecimento a 10°C/min, entre 30°C e 225°C.

Tomaram-se as temperaturas de fusão e de cristalização como correspondendo aos picos das endotermas e das exotermas. O grau se cristalinidade foi calculado por comparação com o calor de fusão de um polipropileno perfeitamente cristalino, isto é, 209 J/g.

f) Função de viscosidade Liquidificação ao Corte (SHI)

As medições de viscosidade são fitas com um reómetro mecânico (RDA-II QC).

O índice de liquidificação ao corte, SHI, é o parâmetro mais sensível para se obter informação acerca da DMM do polipropileno. Calcula-se o SHI dividindo a Viscosidade a tensão de corte nula por um valor de

viscosidade complexa obtido a um determinado valor constante de tensão de corte,  $G^*$ .

define-se a viscosidade a tensão de corte nula como

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

A abreviatura SHI<sub>(0/50)</sub> é a razão entre a viscosidade a tensão de corte nula e a viscosidade a uma tensão de corte de 50.000 Pa.

## 2) Produção de copolímeros e as suas propriedades

Utilizou-se um processo multiestágio em contínuo para produzir copolímeros de propileno. O processo incluía um passo de polimerização prévia, utilizando-se um reactor com recirculação e um reactor em fase gasosa.

O catalisador utilizado era um catalisador de Ziegler-Natta altamente activo, estereoespecífico, transes-terificado, suportado sobre MgCl<sub>2</sub>, preparado de acordo com a US 5.234.879 a uma temperatura de titanização de 135°C. Levou-se o catalizador ao contacto com um co-catalisador (trietilalumínio, TEAL), e com um doador externo (doador D, diciclopentildimetoxissilano) com uma razão de Al/Ti de 200 e uma razão de Al/D de 10, para se obter um sistema catalisador.

O sistema catalisador e o propileno foram alimentados ao reactor de pré-polimerização que foi operado a 30°C. Utilizou-se o catalisador pré-polimerizado nos reactores de polimerização subsequente.

Alimentaram-se o propileno, o etileno e hidrogénio, bem como o catalizador pré-polimerizado, ao reactor com recirculação que se operou como um reactor a granel, a temperaturas tais como as que são indicadas na Tabela 1 e a uma pressão de 55 bar.

Nessa altura, alimentou-se a corrente de suspensão de polímero do reactor com recirculação, ao reactor de fase gasosa que se operava às temperaturas indicadas na Tabela 1 e a uma pressão de 20 bar. Alimentaram-se mais propileno, etileno, e hidrogénio ao reactor de fase gasosa, para controlar as propriedades pretendidas para o polímero final.

Nos exemplos de comparação 1 e 2, produziram-se copolímeros aleatórios de propileno da mesma forma que os polímeros inventivos, excepto que se utilizaram dois reactores com recirculação em vez de um reactor de fase gasosa e um reactor com recirculação, sendo que a temperatura em ambos os reactores com recirculação era a mesma (67°C).

A distribuição entre reactor com recirculação/fase gasosa ou reactor recirculado/recirculado (exemplos de comparação) foi de 70/30 para 40/60.

Tabela 1

	Unidade	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo de Comp. 1	Exemplo de Comp. 2
Al/D	mol/mol	10	10	10	10	10	10	10	10
Al/Ti	mol/mol	200	200	200	200	200	200	200	200
Divisão da Produção de		70:30	40:60	45:55	45:55	50:50	55:45	60:40	60:40
Recirculação: GPR/2 <sup>a</sup> recirculação									
<u>Recirculação</u>									
Temperatura	°C	70	70	70	70	75	75	67	67
Etileno	% em peso	3,2	3,9	3,4	3,5	2,0	2,0	3,5	4,7
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	1,5	1,5	1,5	1,4	7,8	1,6	1,5	1,5
<u>GPR/2<sup>a</sup> recirculação</u>									
Temperatura	°C	85	85	85	85	85	85	67	67
<u>Produto Final</u>									
Etileno	% em peso	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,5	4,7
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	1,3	1,3	1,5	1,4	8,3	1,5	1,5	1,5

Para a produção de filmes, adicionaram-se os aditivos seguintes aos copolímeros produzidos nos exemplos 1 a 3, 5 e 6, e no exemplo de comparação 1:

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

Os copolímeros para filmes moldados (exemplos 1 a 3 e 6) foram viscorreduzidos com Triganox 101 com uma extrusora de dois parafusos de laboratório BE-40.

Por testes de moldagem por injecção, produziu-se o polímero do exemplo 4. O conjunto de aditivos para este polímero era de 1500 ppm de Irganox B225, 500 ppm de Estearato de Cálcio e 2000 ppm de Millad 3988.

### 3) Avaliação do Material

#### a) Estrutura e Propriedades do Polímero

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

#### b) Conteúdo em, e distribuição do etileno

O conteúdo em etileno no produto de recirculação

variava entre 2,0 e 3,9 %, em peso. O conteúdo final em etileno era de entre 3,3 %, em peso, e 3,7 %, em peso, 5 %, em peso a 6 %, em peso.

A diferença na distribuição de etileno dos dois copolímeros com elevado conteúdo em etileno está claramente demonstrada nas curvas TREF (Fig. 2 e 3).

Tabela 2: Resultados dos testes analíticos de polímeros em filmes moldados e Moldagem por Sopro

Amostra	Exemplo	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo	Exemplo
	1						de Comp.	de Comp.
							1	2
<b>Pérolas</b>								
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	7,3*	7,9*	7,2*	1,4	8,3	5,1*	8,0*
Etileno	% em peso	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,2
	mol %	4,95	7,65	9,0	8,7			4,7
XS	% em peso	5,7	9,1	11,1	11,1	6,7	23,6	6,0
intervalo de eluição	°C	30,2	58,5	60,5	60,5	66,4	78,6	40,9
T <sup>m</sup> de PP	°C	142,8	137,2	137,6	139,2	143,0	139,9	142,0
Cristalinidade	%	39,3	32,7	29,9	28,9	40,0	26,4	34,1
RDA, Viscosidade nula	Pas	2500	2450	2720	24600	3540	3250	2420
SHI <sub>(0/50)</sub>	Pa	3,9	3,8	3,7	6,7	6,9	4,3	3,7

\* viscorreduzido

## c) Comportamento à fusão

O conteúdo de etileno na recirculação determinava o ponto de fusão do produto, que era de entre 137 e 147°C apesar do aumento de conteúdo em etileno no GPR.

O conteúdo mais elevado em etileno no GPR foi observado como incrementando a gama de fusão. A forma da curva de DSC indica uma baixa temperatura de iniciação da selagem, e boas propriedades de selagem (Fig. 4).

## d) Resultados do teste de filme moldado e de produtos moldados por sopro.

Os resultados do teste de produtos de filme moldado e de produtos de moldagem por sopro que foram produzidos com os polímeros que se descreveram acima, estão listados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos testes mecânicos dos produtos de filmes moldados (exemplos 1 a 3, 5 e 6, e exemplo de comparação 1) e dos produtos de moldagem por sopro (exemplo 4).

Amostra		Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.
								Comp. 1
MFR <sub>2</sub>	g/10 min.	7,3	7,9	7,2	1,4	8,3	5,1	8,0
Eteno	% em peso	3,3	5,1	6	5,8	3,7	6,0	3,2
Tensão de cedência	MPa	24,5	19,8	18,1	19,5	24,1	16,8	25,2
Módulo tênsil	MPa	880	635	550	580	830	470	943
Charpy, dentado, TA	kJ/m <sup>2880</sup>	4,1	6	10,7	43,2	5,2	25,8	5,4

Tabela 3 (continuação)

Amostra	%	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.
		85,3	82,6	80	20			Comp. 1
Placa de 2 mm, Turvação	%							85
Brilho		90	86	85	106			88
FILM 50 micron								
Módulo Sec, 1%	MPa	418	324	295	345	380	260	411
Turvação	%	3	3,3	3,2	4	2,4	0,7	2,0
Brilho		132	130	130	118	139	147	

Lisboa, 18 de Outubro de 2006

**REIVINDICAÇÕES**

1. Um copolímero aleatório de propileno preparado por copolimerização de propileno com um co-monómero, sendo o co-monómero o etileno ou uma olefina  $\alpha$  que contenha pelo menos quatro átomos de carbono, em que a distribuição do co-monómero determinada pelo método TREF seja multimodal, de preferência bimodal.

2. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com a reivindicação 1, apresentando um intervalo de eluição de acordo com o método TREF, de 50°C ou superior.

3. Um copolímero aleatório de propileno preparado por copolimerização de propileno com um co-monómero, sendo o co-monómero o etileno ou uma olefina  $\alpha$  que contenha pelo menos quatro átomos de carbono, em que o copolímero apresente um intervalo de eluição de acordo com o método TREF, de 50°C ou superior.

4. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 3, que apresente uma temperatura de fusão  $T_m$  de 135°C ou superior.

5. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 4, que apresente um conteúdo em etileno de 6%, em peso, ou inferior.

6. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 5, em que a quantidade das componentes do copolímero referido que eluem a temperaturas de até 90°C, determinada de acordo com o método TREF, seja inferior a 50%, em peso, da quantidade total de copolímero.

7. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 6, em que o co-monómero seja etileno.

8. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 7, em que o conteúdo total de etileno seja de 3%, em peso, ou superior, de preferência seja de 5%, em peso, ou superior.

9. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 8, em que o conteúdo total de etileno seja de 12%, em peso, ou inferior, de preferência seja de 8%, em peso, ou inferior.

10. Um copolímero aleatório de propileno de acordo com as reivindicações 1 a 9, em que o conteúdo em solúveis em xileno seja de entre 4 e 24 %, em peso, preferivelmente de entre 5 e 15 %, em peso, e de preferência de entre 6 e 10%, em peso.

11. Um filme que contenha um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

12. Um artigo que contenha um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, em que o artigo tenha sido produzido por moldagem por sopro.

13. Um artigo que contenha um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, em que o artigo tenha sido produzido por moldagem por injecção.

14. Uma fibra que contenha um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

15. Um tubo que contenha um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

16. A utilização de um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, para a produção de um filme, de um artigo por moldagem por sopro ou por moldagem por injecção, ou de uma fibra ou de um tubo.

Lisboa, 18 de Outubro de 2006

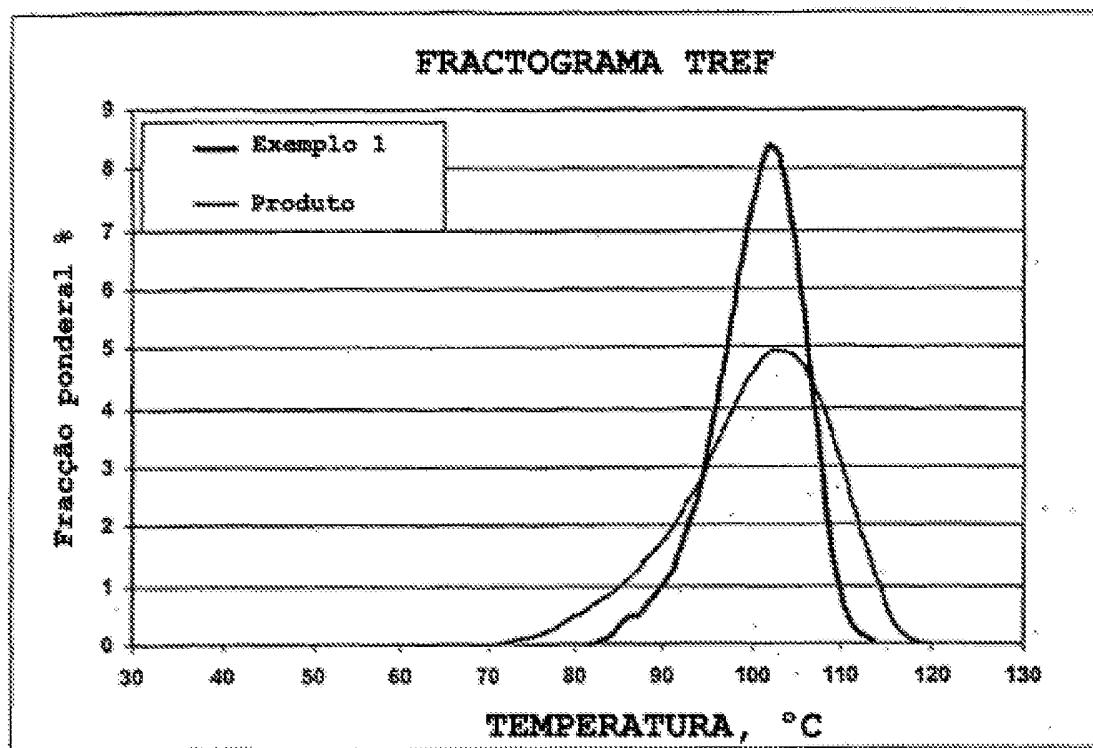


Fig. 1

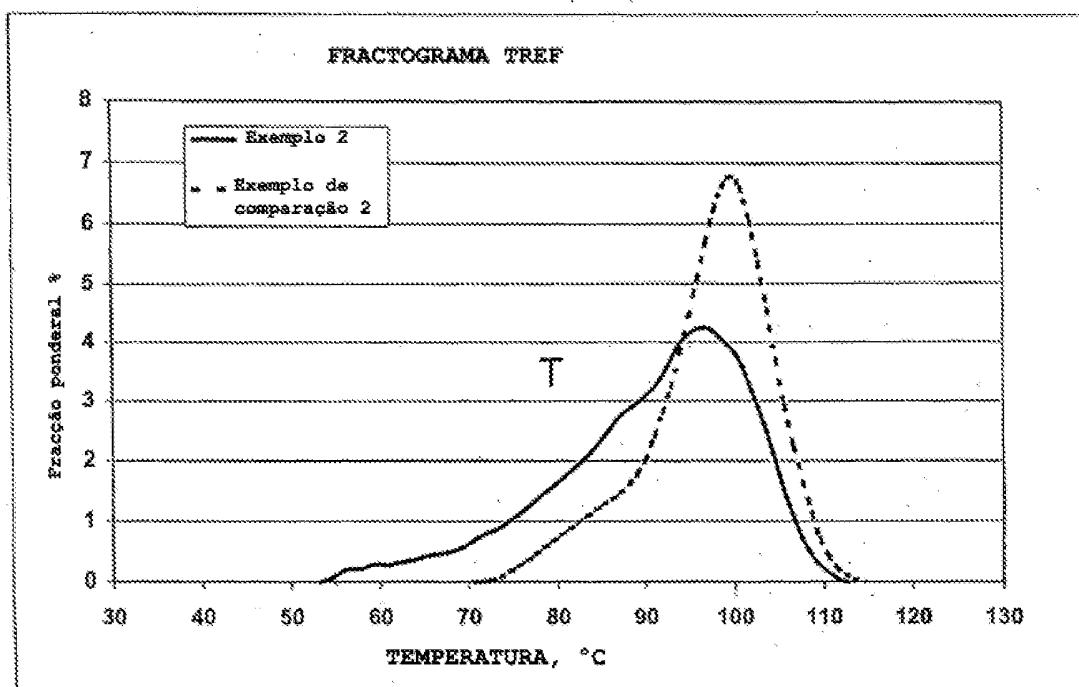


Fig. 2

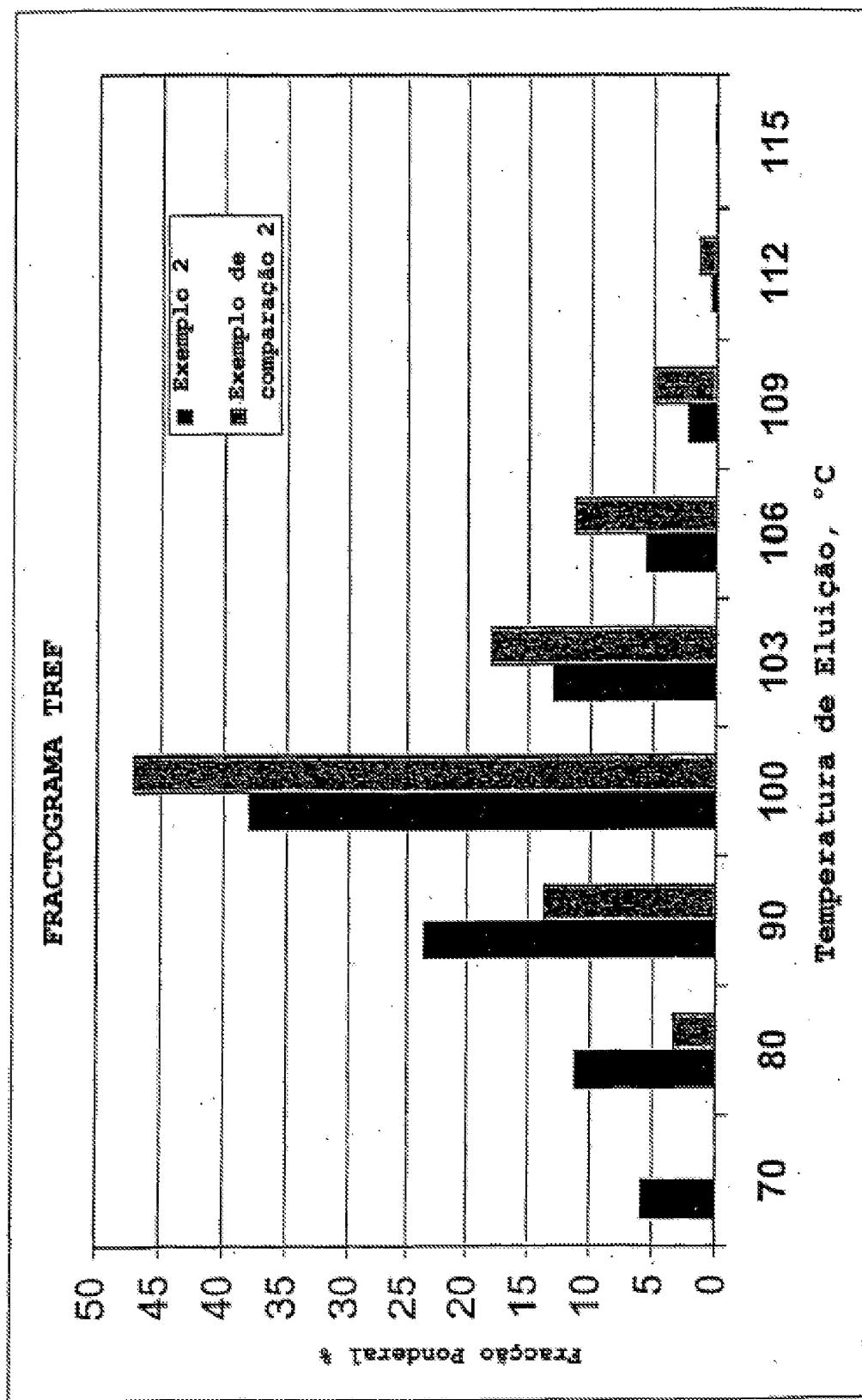


Fig. 3

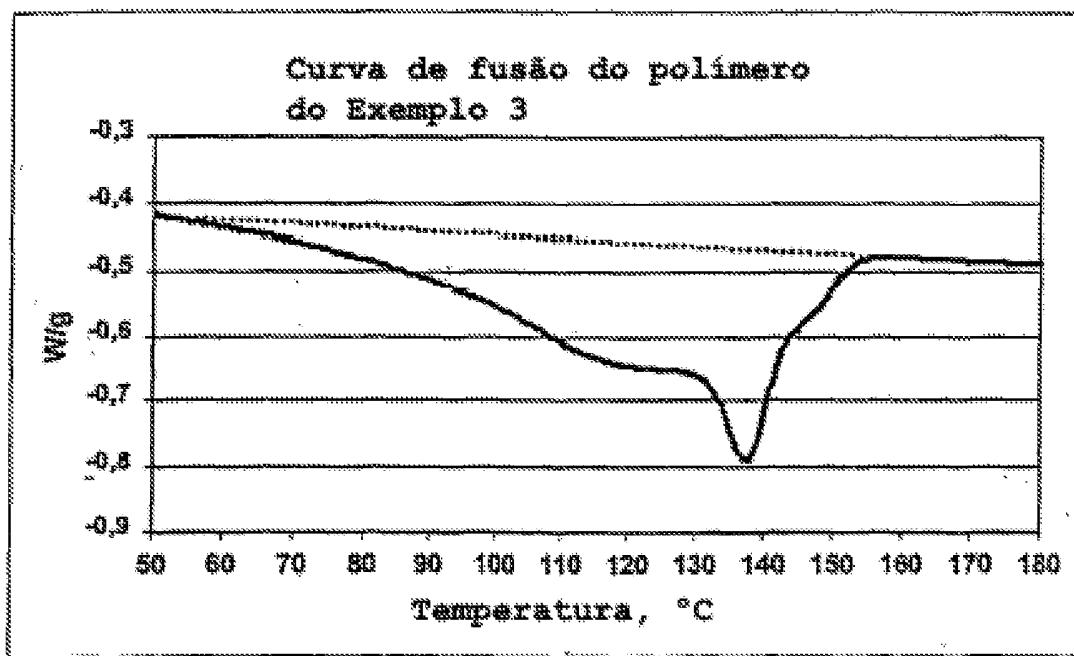


Fig. 4

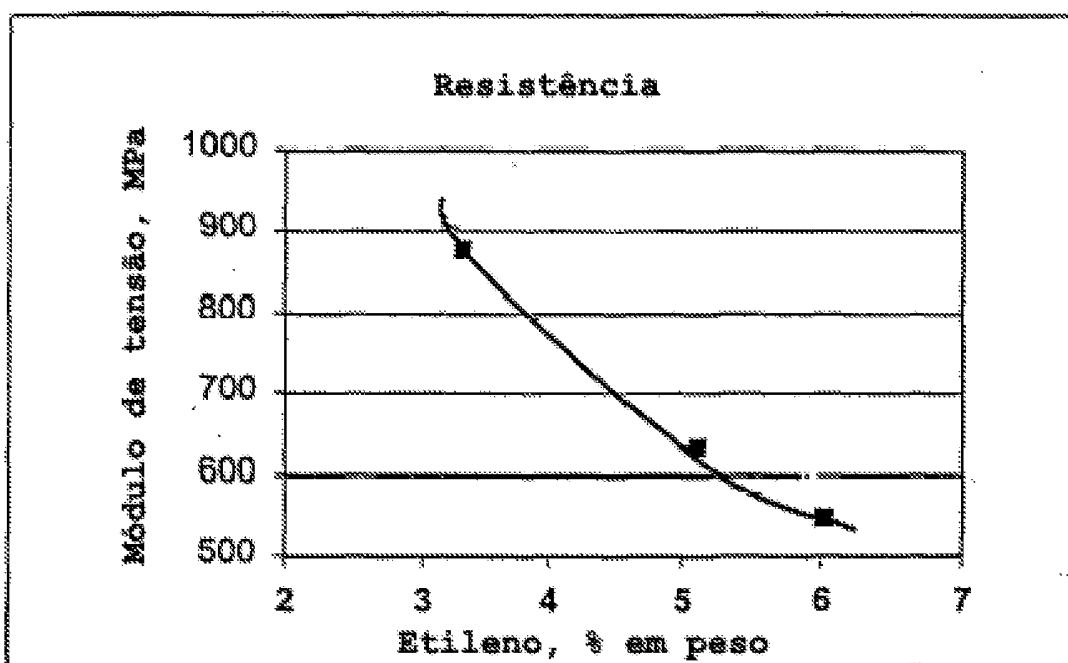


Fig. 5

