

MEMÓRIA DESCRITIVA
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 93.853 G

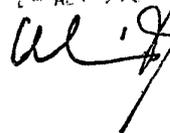
NOME: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COPOLÍMERO
DE POLIPROPILENO SINDIOTÁCTICO "

INVENTORES: Tadashi ASANUMA, Tetsunosuke SHIOMURA, Nobutaka
UCHIKAWA, Tateyo SASAKI, Osamu UCHIDA e Tutomu IWATANI

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo
4º da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.
1989/04/28;JP;Nº 107490/1989,
1989/06/01;JP;Nº 137402/1989,
1989/08/10;JP;Nº 205785/1989,
1989/08/10;JP;Nº 205786/1989,
1989/09/20;JP;Nº 241910/1989,
1989/10/27;JP;Nº 278619/1989,
1989/11/27;JP;Nº 304683/1989.

24 APR 1990



- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE
POLIPROPILENO SINDIOTÁCTICO"

Descreve-se um processo para a preparação de um copolímero de propileno sindiotático, caracterizado pelo facto de a copolimerização ser efectuada usando um composto de metal de transição de pureza elevada e uma quantidade relativamente pequena de α -olefina diferente de propileno a uma temperatura relativamente baixa, compreendendo o referido copolímero 70 a 99,9 por cento em moles de propileno e 0,1 a 30 por cento em moles de uma olefina diferente de propileno e apresentando no espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C um quociente entre a intensidade de um pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais atribuíveis a grupos metilo em unidades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,3 ou mais.

24 APR 1990
[Handwritten signature]

1 A presente invenção refere-se a um proces-
so para a preparação de um copolímero de polipropileno
sindiotático. Mais especificamente, a presente invenção
refere-se a um copolímero que tem uma elevada sindiotac-
5 ticidade de propileno e de outra olefina.

O polipropileno sindiotático é conhecido
já desde há muito tempo. Este polipropileno convencional
pode preparar-se por polimerização a baixa temperatura
em presença de um catalisador que compreende um composto
10 de vanádio, um éter e um derivado orgânico de alumínio,
mas este tipo de polipropileno é fraco em sindiotactici-
dade e dificilmente apresenta características do poli-
propileno sindiotático. Além disso, um copolímero de uma
alfa-olefina e de propileno é dificilmente considerado
15 como sendo um polipropileno cristalino. Por outro lado,
um polipropileno que tem uma boa tacticidade, isto é,
uma fracção de sindiotacticidade pentádica superior a
0,7 foi descoberto pela primeira vez por J. A. Ewen e
col., o qual se pode obter por utilização de um catali-
20 sador que compreende um composto de um metal de transi-
ção tendo um ligando assimétrico e aluminoxano (J. Am.
Chem. Soc., 110, 6255 - 6256, 1988).

O método acima mencionado que foi sugeri-
do por J. A. Ewen e col, apresenta uma elevada activida-
25 de catalítica por unidade de quantidade de metal de tran-
sição e pode proporcionar um polímero com uma elevada
tacticidade e propriedades físicas relativamente bem
apropriadas mas os artigos moldados a partir deste géne-
ro de polímero são inconvenientemente fracos em transpa-
30 rência e insatisfatórios no que diz respeito à resistên-
cia ao choque.

Realizaram-se intensas investigações sobre
um polipropileno sindiotático que tem um excelente equi-
35 líbrio de resistência ao choque e boa transparência, por

24 APR 1990



1 meio do qual os problemas acima mencionados podem ser re-
solvidos e, como resultado, foi conseguida a presente
invenção.

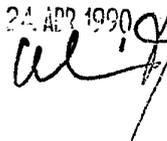
5 A presente invenção refere-se a um copolí-
mero de polipropileno sindiotático que compreende 70 a
99,9% em moles de propileno e 0,1 a 30% em moles de uma
olefina diferente de propileno. No espectro de ressonân-
cia magnética nuclear de ^{13}C do copolímero de polipropi-
10 leno sindiotático, o quociente da intensidade de um
pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos
picos totais atribuíveis a grupos metilo existentes nas
unidades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm é igual a
0,3 ou mais.

15 O espectro de ressonância magnética nu-
clear de ^{13}C pode obter-se ensaiando uma solução em
1,2,4-triclorobenzeno do copolímero na base de tetrame-
til-silano e o quociente da intensidade do pico a cerca
de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais
20 atribuíveis aos grupos metilo existentes nas unidades
de propileno a cerca de 19 - 22 ppm é uma medida indica-
tiva da sindiotacticidade do copolímero.

25 Sabe-se que a sindiotacticidade se pode
definir como uma fracção sindiotática pentádica obtida
analisando o espectro de ressonância magnética nuclear
de ^{13}C do homopolímero de propileno (A. Zambelli e col.,
Macromolecules, Vol. 6, 687, 1983 e os mesmos, Vol. 8,
925, 1975). Pelo contrário, de acordo com a presente in-
venção, o referido quociente significa um grau de sindio-
30 tacticidade da cadeia de propileno no copolímero e quanto
maior for esse quociente maior é a sindiotacticidade do
copolímero.

35 Os artigos moldados fabricados com o copo-
límero de acordo com a presente invenção têm uma melhor

24. APR 1990



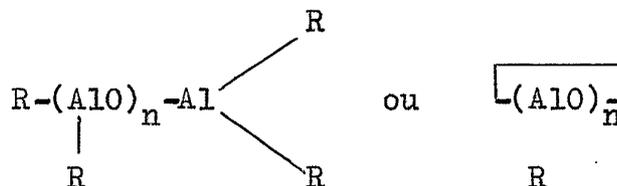
1 transparência e uma melhor resistência ao choque em com-
 paração com os produtos moldados obtidos com o polipro-
 pileno sindiotático convencional.

5 Um exemplo de um catalisador utilizado pa-
 ra fabricar um copolímero de propileno de acordo com a
 presente invenção é um catalisador que compreende um com-
 posto de um metal de transição que tem um ligando assi-
 métrico e um aluminoxano descrito na literatura acima
 referida.

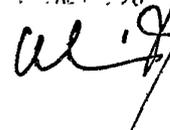
10 Além disso, pode usar-se também outro ca-
 talisador, desde que possa proporcionar o homopolímero
 de propileno tendo uma tacticidade relativamente elevada,
 isto é, uma fracção sindiotática pentádica de cerca de
 15 0,7 ou mais.

Os exemplos de um catalisador com que é
 desejável fabricar o copolímero de acordo com a presente
 invenção incluem os compostos de metais de transição men-
 cionados na literatura acima referida, isto é, di-haloge-
 20 netos de isopropil-(ciclo-pentadienil-1-fluorenil)-zir-
 cônio e di-halogenetos de isopropil-(ciclo-pentadienil-
 -1-fluorenil)-háfnió, assim como os compostos de metais
 de transição em que pelo menos um dos átomos de halogé-
 neo é substituído por um grupo alquilo.

25 Além disso, os exemplos do aluminoxano
 incluem compostos representados pela fórmula geral



35 nas quais R é um resíduo de hidrocarboneto tendo um até
 três átomos de carbono. Em particular, utiliza-se apro-



1 priadamente um metil-aluminoxano em que R é um grupo me-
tilo e n é 5 ou mais, preferivelmente, 10 ou mais.

5 A quantidade do aluminoxano é 10 a 1000000
vezes em moles, geralmente 50 a 5000 vezes em moles a
quantidade do composto de metal de transição.

10 Além dos catalisadores acima mencionados,
podem também utilizar-se outros catalisadores que compre-
endem combinações de compostos de boro referidos, por
exemplo, nos Pedidos de Patente de Invenção Japonesa De-
positados com os Números 1-501950 e 1-502036, e os com-
postos dos metais de transição em que pelo menos um dos
átomos de halogéneo é substituído por um grupo alquilo.

15 A utilização dos catalisadores acima men-
cionados permite a copolimerização do propileno e de ou-
tra olefina a um nível de acaso extremamente elevado,
pelo qual o copolímero de acordo com a presente invenção
pode ser caracterizado.

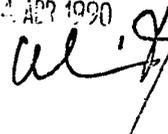
20 Os exemplos de olefinas diferentes de pro-
pileno de acordo com a presente invenção incluem alfa-
-olefinas que têm dois e quatro a vinte e cinco átomos
de carbono, que são etileno e alfa-olefinas representa-
dos pela fórmula geral

25
$$H_2C=CH-(CH_2)_nCH_3$$
 (em que n é um número de 1 a 22)

e alfa-olefinas representadas pela fórmula em que o grupo
-(CH₂)_nCH₃ na fórmula acima mencionada, é substituído
por um grupo alquilo ramificado, por exemplo, alfa-ole-
finas ramificadas, tais como 3-metil-buteno-1, 4-metil-
30 -penteno-1 e 4,4-dimetil-penteno-1. Podem também ser uti-
lizadas em combinação com dois ou mais delas em condi-
ções tais que o total destas olefinas esteja compreendi-
do dentro do intervalo de 0,1 a 30% em moles de todos os
monômeros constituintes.

35

24 APR 1990



1 Os exemplos preferidos destas olefinas di-
ferentes de propileno incluem etileno, buteno, 4-metil-
-penteno-1, hexeno-1, uma combinação de etileno e de bute-
5 no e uma combinação de etileno e de uma alfa-olefina tendo
seis átomos de carbono.

Não se coloca qualquer restrição particular
às condições de polimerização para a fabricação do copolí-
mero de acordo com a presente invenção e são utilizáveis
várias técnicas de polimerização, tais como polimerização
10 em dissolvente utilizando um dissolvente inerte, a poli-
merização em massa em que não há substancialmente um dis-
solvente inerte e a polimerização em fase gasosa.

Correntemente, a temperatura de polimeriza-
15 ção está compreendida entre -100 e 200°C e a pressão de
polimerização varia entre pressão atmosférica e 100 kg/cm^2
relativos e, preferivelmente, a temperatura está compre-
endida entre -100 e 100°C e a pressão está compreendida
entre a pressão atmosférica e 50 kg/cm^2 relativos.

20 A polimerização realiza-se substancialmente
numa operação e o copolímero resultante é o assim chamado
copolímero aleatório.

De acordo com a presente invenção, é impor-
25 tante que as quantidades dos monômeros sejam controladas
de tal modo que exista uma proporção da alfa-olefina dife-
rente de propileno para as unidades totais dos monômeros
constituíntes do copolímero compreendida entre 0,1 e 30%
em moles e que, no espectro de ressonância magnética nu-
clear de ^{13}C do copolímero, o quociente entre a intensi-
30 dade do pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades
dos picos totais atribuíveis a grupos metilo presentes nas
unidades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm seja 0,3 ou
mais.

35 A fim de satisfazer as condições relativa-

24 APR 1990

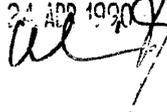

1 mente ao espectro de ressonância nuclear de ^{13}C do copolí-
mero, verificou-se que a preparação do copolímero se deve
realizar da seguinte forma:

5 A copolimerização efectua-se usando um com-
posto de um metal de transição de elevada pureza e uma
quantidade relativamente pequena da alfa-olefina diferente
de propileno, a uma temperatura relativamente baixa. Nes-
te caso, o copolímero resultante já satisfaz as exigências
10 acima mencionadas do espectro de ressonância magnética nu-
clear de ^{13}C , mesmo que não seja submetido a pós-tratamen-
to, tal como lavagem com um dissolvente.

15 As condições de copolimerização acima men-
cionadas são tais que se obtém um homopolímero que tem uma
fracção pentavalente sindiotáctica de 0,7 ou mais por pro-
pileno de homopolimerização. Falando concretamente, a pu-
reza do composto de metal de transição é geralmente igual
a 90% ou mais, muito embora este valor possa variar depen-
dendo da actividade das impurezas existentes e a quanti-
20 dade da alfa-olefina diferente de propileno é geralmente
10% em peso ou menos. Além disso, a temperatura de polime-
rização é igual a 100°C ou menos.

Quando o copolímero obtido pelo copolimeri-
zação não satisfaz as exigências acima mencionadas do es-
25 pectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , o copolí-
mero deve ser lavado com um dissolvente, para que as refe-
ridas exigências possam ser satisfeitas.

30 O dissolvente que pode ser utilizado de
acordo com a presente invenção é um que possa dissolver
ou dispersar o composto atáctico de baixo peso molecular
e os exemplos destes dissolventes incluem hidrocarbonetos
com três a vinte átomos de carbono, álcoois com um a vinte
átomos de carbono e ésteres que têm dois a vinte átomos
35 de carbono. Os exemplos destes hidrocarbonetos incluem o

24 APR 1990


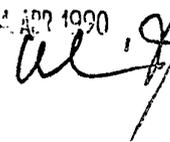
1 próprio propileno, hidrocarbonetos saturados tais como pro-
pano, butano, pentano, hexano, heptano, octano e nonano,
hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno,
xileno e etil-benzeno e outros hidrocarbonetos em que uma
5 parte ou todos os átomos de hidrogênio são substituídos
por um halogênio, tal como fluor, cloro, bromo ou iodo.
Os exemplos dos álcoois incluem metanol, etanol, propanol,
butanol, pentanol, hexanol e álcool benzílico. Os exemplos
dos éteres incluem éter dietílico, éter dipropílico, éter
10 dibutílico, éter dipentílico, éter di-hexílico e éter di-
fenílico e os exemplos dos ésteres incluem acetato de me-
tilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de bu-
tilo, benzoato de etilo e benzoato de butilo.

15 Pode usar-se qualquer técnica de lavagem
sem qualquer restrição particular, desde que permita dis-
solver a parte do copolímero que é solúvel no dissolvente
e separar a parte solúvel da parte insolúvel.

20 De acordo com a presente invenção, pode
empregar-se um processo usual de dispersar o copolímero
no dissolvente e em seguida separar a parte solúvel da
parte insolúvel por decantação, centrifugação ou filtra-
ção ou utilizar-se um processo que consiste numa torre de
lavagem em contracorrente onde o copolímero é feito con-
25 tactar com o dissolvente numa maneira em contra-corrente.

30 A temperatura de lavagem pode opcionalmen-
te ser escolhida a partir de temperaturas que são menores
do que o ponto de fusão do copolímero e à qual o dissol-
vente se encontra no estado líquido e está geralmente com-
preendida dentro do intervalo desde 0 a 100°C. Geralmente,
a lavagem realiza-se à temperatura ambiente. Numa opera-
ção de lavagem, a quantidade de dissolvente é preferivel-
mente igual ou maior do que o volume aparente do copolí-
mero. Se as exigências acima mencionadas do espectro de
35 ressonância magnética nuclear de ^{13}C não puderem ser sa-

21 APR 1990

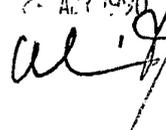


1 tisfeitas por meio de uma operação de lavagem, é necessário repetir esta operação de lavagem diversas vezes.

5 Quando no espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do copolímero de polipropileno sindiotático uma proporção da intensidade de um pico a cerca de 20,2 ppm para a soma das intensidades dos picos totais atribuíveis a grupos metilo nas unidades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm é menor do que 0,3, os produtos moldados deste copolímero têm uma fraca transparência e uma pequena resistência ao choque e, além disso, as superfícies dos artigos moldados ficam pegajosas.

10 Quando o quociente da alfa-olefina diferente de propileno para as unidades de monômero constituintes do copolímero é inferior a 0,1% em moles, a resistência ao impacto e a transparência do copolímero são fracas e, inversamente, quando é maior do que 30% em moles, a rigidez deteriora-se. Considerando o equilíbrio entre a rigidez e a resistência ao impacto assim como a transparência, prefere-se que o quociente da alfa-olefina diferente de propileno para as unidades totais de monômeros constituintes do copolímero esteja compreendido dentro do intervalo de 0,1 a 30% em moles.

25 No caso de a unidade constitucional diferente de propileno ser apenas etileno, a quantidade das unidades de etileno está preferivelmente compreendida entre 0,1 a 20% em peso; no caso de ser apenas buteno, está preferivelmente compreendida entre 0,13 e 30% em peso; no caso de se empregar só 4-metil-penteno-1 e no caso de apenas se utilizar hexeno-1, preferivelmente está compreendida entre 0,19 e 30% em peso; no caso de se empregar etileno e buteno, a quantidade das unidades de etileno é preferivelmente de 0,1 a 20% em peso e a das unidades de buteno é preferivelmente de 0,13 a 20% em peso; e no caso de etileno e de uma olefina que tem seis átomos de carbono.



1 a quantidade da unidade de etileno é preferivelmente de
0,1 a 20% em peso e a da unidade de olefina é preferivel-
mente compreendida entre 0,19 e 20% em peso.

5 Além disso, no caso de a unidade constitu-
inte diferente de propileno ser etileno, buteno, 4-metil-
-penteno-1 ou hexeno-1 apenas, prefere-se que no espec-
tro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do copolímero
de polipropileno sindiotático o quociente da intensidade
10 de um pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades
dos picos totais a cerca de 19 - 22 ppm seja 0,5 ou mais.

Quando se utilizam etileno e buteno ou eti-
leno e uma alfa-olefina que tem seis átomos de carbono co-
mo alfa-olefinas diferentes de propileno para se conse-
15 guir a polimerização a três dimensões, a transparência do
produto é ainda melhorada.

De acordo com a presente invenção, não se
impõe qualquer restrição particular quanto ao peso mole-
cular do copolímero, desde que este último possa ser uti-
20 lizado como um polímero usual, mas, em geral, prefere-se
que o peso molecular do copolímero seja igual a 0,05 ou
mais em termos de viscosidade intrínseca medida no estado
de uma solução em tetralina a 135°C , ou cerca de 100 ou
mais em termos de peso molecular em número médio, medido
25 por cromatografia de permeabilidade de gel e corrigido em
termos de propileno.

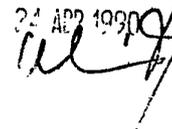
Seguidamente, a presente invenção será des-
crita mais pormenorizadamente.

30 EXEMPLOS

Exemplo 1

Em 1 litro de tolueno, colocado num auto-
clave de 2 litros de capacidade, dissolveram-se 5 mg de
35 dicloreto de isopropil-(ciclopentadienil-1-fluorenil)-

24 APR 1990

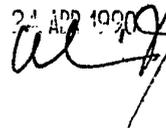


1 -zircônio e 0,67 grama de metil-aluminoxano tendo um grau
de polimerização igual a cerca de 15. Neste caso, o acima
mencionado dicloreto de isopropil-(ciclopentadienil-1-
5 -fluorenil)-zircônio obteve-se introduzindo lítio em iso-
propil-ciclopentadienil-1-fluoreno sintetizado de manei-
ra vulgar e depois fazendo reagir o mesmo com tetraclo-
reto de zircônio e o acima citado metil-aluminoxano obte-
ve-se fazendo reagir sulfato de cobre hexa-hidratado com
10 trimetil-alumínio no seio de tolueno.

10 Depois, adicionou-se propileno à solução
resultante, a 30°C, até se ter atingido o nível de pres-
são de 2 kg/cm² relativos e depois adicionou-se etileno
a esta temperatura numa proporção de 1,0 grama/minuto,
15 durante 1 minuto a um intervalo de 10 minutos, enquanto
se adicionou propileno de modo que a pressão de polime-
rização fosse sempre igual a 2 kg/cm² relativos, a fim
de continuar a polimerização durante uma hora.

20 Depois de se terem purgado os monómeros
que não reagiram, abriu-se o autoclave e filtrou-se o
seu conteúdo sob sucção a 25°C, utilizando um dispositi-
vo compreendendo uma placa filtrante e um balão de fil-
tração. Em seguida, adicionou-se 1 litro de tolueno ao
copolímero resultante retido na placa filtrante, seguido
25 de filtração sob sucção e repetiu-se esta operação a
25°C cinco vezes. Depois desta operação de lavagem, se-
cou-se o copolímero a 80°C sob pressão reduzida, de ma-
neira a obterem-se 32 gramas de copolímero em pó.

30 De acordo com a análise de ressonância
magnética nuclear de ¹³C, confirmou-se que as unidades
de etileno se encontravam presentes numa proporção de
7,4% em peso (10,7% em moles) no copolímero. Relativa-
mente às unidades binárias presentes no copolímero, pro-
pileno-propileno estava presente numa proporção de 0,828,
35 propileno-etileno na proporção de 0,130 e etileno-etile-

21 APR 1990


1 no na proporção de 0,042. Relativamente às unidades de
três componentes, propileno-propileno-propileno estava
presente na proporção de 0,861, propileno-propileno-etileno
na proporção de 0,012, etileno-propileno-etileno
5 na proporção de 0,020, etileno-etileno-etileno na proporção
de 0,008, etileno-etileno-propileno na proporção de
0,041 e propileno-etileno-propileno na proporção de 0,058,
o que significa que o copolímero é muito rico em proprie-
dades aleatórias.

10 O quociente de intensidade de um pico a
cerca de 20,2 ppm para a soma das intensidades dos picos
totais a cerca de 19 - 22 ppm era igual a 0,89. Além
disso, a viscosidade intrínseca (na presente memória des-
critiva, designada como " η ") do copolímero, medida no
15 estado de solução em tetralina a 135°C, era 1,26 e o
quociente do peso molecular médio em peso para o peso mo-
lecular médio em número (na presente memória descritiva,
designado como " MW/MN "), medido no estado de uma solução
em 1,2,4-triclorobenzeno a 135°C, era igual a 2,2.

20 O pó de copolímero resultante foi em se-
guida moldado numa prensa a 210°C, a fim de se obter uma
chapa com a espessura de 1 milímetro e as propriedades
físicas medidas foram as seguintes :

25	Resistência à flexão (kg/cm ²)	ASTM D747 (23°C)
	Resistência de cedência à tracção (kg/cm ²)	ASTM D638 (23°C)
30	Resistência ao choque Izod (com entalhe) (kg·cm/cm)	ASTM D256 (23°C, -10°C)
	Translucidez (%)	ASTM D1003

35 A resistência à flexão foi de 2800 kg/cm²,
a resistência de cedência à tracção foi de 200 kg/cm²,

24 APR 1990
alig

1 o alongamento foi de 773%, os valores da resistência ao
choque de Izod foram 68 e 2,1 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C,
respectivamente) e a translucidez foi de 44%.

5 Exemplo Comparativo 1

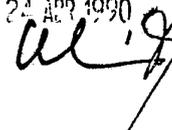
Realizou-se a mesma polimerização que se
descreveu no Exemplo 1, com a diferença de se não ter
utilizado etileno, obtendo-se um polímero e este último
foi em seguida submetido a tratamento posterior para se
10 formar uma chapa.

Mediram-se as propriedades físicas do po-
límero e da chapa. Como resultado, η foi de 1,28, a
fracção pentádica sindiotáctica foi 0,92, MW/MN foi de
15 2,1, a resistência à flexão foi 4700 kg/cm², a resistên-
cia de cedência à tracção foi de 224 kg/cm², o alonga-
mento foi de 740%, os valores de resistência ao choque
Izod foram 14,1 e 2,1 kg.cm/cm (a 23 e -10°C, respectiva-
mente) e a translucidez foi de 68%.

20 Exemplo 2

Num autoclave de 5 litros, colocaram-se
1500 gramas de propileno e, em seguida, injectaram-se
a 30°C 10 mg de dicloreto de isopropil-(ciclopentadienil-
-1-fluorenil)-zircónio e 1,34 gramas de metil-aluminoxano
25 tendo um grau de polimerização de cerca de 15. Agitou-se
a mistura durante uma hora, enquanto se adicionava eti-
leno na proporção de 2 gramas, a 30°C, num intervalo de
dez minutos, de modo a realizar a reacção e depois pur-
gou-se o propileno que não reagiu.

30 Em seguida, abriu-se o autoclave e retirou-
-se o copolímero em pó resultante e dispersou-se em 500 ml
de hexano. Em seguida, filtrou-se a dispersão sob sucção
a 40°C, com utilização de uma placa filtrante e de um
35 frasco de filtração. Em seguida, adicionaram-se 500 ml



1 de hexano ao copolímero em pó presente na placa filtrante,
seguida de filtração sob sucção e repetiu-se três vezes
esta operação a 25°C. Depois desta operação de lavagem,
5 secou-se o copolímero a 80°C sob pressão reduzida, a fim
de se obterem 145 gramas de um copolímero de polipropi-
leno sindiotático.

Para o copolímero e para uma chapa obtida
por moldação sob pressão do mesmo, determinaram-se as
mesmas propriedades físicas que se referiram no Exemplo
10 1. Como resultado, η_i era 1,33, encontravam-se presentes
unidades de etileno na proporção de 7,5% (10,8% em moles)
no copolímero, verificou-se um quociente de intensidade
de um pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades
dos picos totais a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,88,
15 MW/MN era de 2,3, a rigidez à flexão da chapa era 2100
kg/cm², a resistência de cedência à tracção era 200
kg/cm², o alongamento era 820% e os valores da resistên-
cia ao choque Izod eram 78 e 3,2 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C,
respectivamente) e a translucidez era de 38%.

20 Exemplo Comparativo 2

Realizou-se a mesma maneira de proceder
que no Exemplo 2, com a excepção de não se ter empregado
etileno; obteve-se um polímero e, em seguida, submeteu-
25 -se este a tratamento posterior de maneira a formar uma
chapa.

Mediram-se as propriedades físicas do po-
límero e da chapa. Como resultado, o valor de η_i foi de
1,26, a fracção pentádica sindiotáctica foi de 0,93,
30 MW/MN foi de 2,1, a resistência à flexão foi de 5200
kg/cm², a resistência à cedência à tracção foi de 223
kg/cm², o alongamento foi de 785%, os valores da resis-
tência ao impacto Izod foram 18,5 e 2,7 kg.cm/cm (a 23
e a -10°C, respectivamente) e a translucidez foi de 62%.

35



1 Exemplo 3

5 Num autoclave de 2 litros, dissolveu-se a mesma quantidade do mesmo catalisador que no Exemplo 1 em 1 litro de tolueno e adicionou-se propileno, a 30°C, até se ter atingido um nível de 5 kg/cm² relativos. Em seguida, injectaram-se 45 gramas de buteno-1 à mesma temperatura e realizou-se a reacção de polimerização a 30°C durante duas horas, enquanto se adicionou propileno de modo que a pressão de polimerização fosse sempre igual a 5 kg/cm² relativos.

10 Depois de se terem purgado os monómeros que não reagiram, abriu-se o autoclave e filtrou-se o seu conteúdo, lavou-se com tolueno (cinco vezes com 1 litro de cada vez) e secou-se da mesma maneira que se descreveu no Exemplo 1, obtendo-se 64,3 gramas de um copolímero com a forma de pó.

15 De acordo com a análise de ressonância magnética nuclear de ¹³C, confirmou-se que as unidades de buteno-1 estavam presentes numa proporção de 15,1% em peso (11,8% em moles), no copolímero, o quociente de intensidade do pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais a cerca de 19 - 22 ppm era 0,84, η foi 1,23 e MW/MN foi 2,1. De acordo com a análise térmica diferencial de varrimento, o copolímero fundia a 140°C e a temperatura descia em seguida a uma velocidade de 10°C/minuto e, neste caso, a temperatura de cristalização medida como temperatura do pico foi de 75,6°C e os pontos de fusão, quando a temperatura foi aumentada, foram de 121 a 130°C.

20 O pó de copolímero foi moldado de maneira a obter-se uma chapa da mesma maneira que se descreveu no Exemplo 1 e mediram-se então as propriedades físicas. Como resultado, a resistência à flexão foi de 5100 kg/cm², a resistência de cedência à tracção foi de 243 kg/cm²,

24 127 1960


1 o alongamento foi de 763%, os valores da resistência ao
choque de Izod foram de 67 e de 2,8 kg.cm/cm (a 23 e a
-10°C, respectivamente) e a translucidez foi de 52,6%.

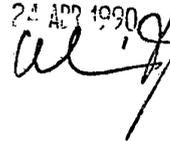
5 Exemplo 4

Num autoclave de 5 litros, colocaram-se
1500 gramas de propileno e 200 gramas de buteno-1 e a
mesma quantidade do mesmo catalisador que no Exemplo 2
foi injectada a 30°C. Em seguida, agitou-se à mesma tem-
10 peratura durante duas horas, de maneira a efectuar a
reacção e purgaram-se os monómeros que não reagiram.

Em seguida, filtrou-se o conteúdo do auto-
clave, lavou-se com hexano (três vezes com 500 ml de cada
vez) e secou-se da mesma maneira que se descreveu no
15 Exemplo 2, obtendo-se desta forma 148 gramas de um copo-
límero sob a forma de pó que era insolúvel em hexano.

Para o copolímero assim obtido, mediram-
-se as mesmas propriedades físicas que no Exemplo 1. Co-
mo resultado, η foi de 1,33, a unidade de buteno-1 en-
contrava-se presente na proporção de 21,5% em peso (17,0%
em moles) no copolímero, o quociente de intensidade do
pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos
picos totais a cerca de 19 - 22 ppm era 0,81. De acordo
25 com a análise térmica diferencial de varrimento, a tem-
peratura de cristalização foi de 72,3°C, os pontos de
fusão foram de 128,5 e 119,5°C e MW/MN foi igual a 2,2.

Moldou-se o copolímero em pó de maneira
a obter-se uma chapa, da mesma maneira que se descreveu
30 no Exemplo 1 e mediram-se então as propriedades físicas.
Nestas condições, a resistência à flexão foi igual a
5500 kg/cm², a resistência de cedência à tracção foi de
254 kg/cm², o alongamento foi de 780%, os valores de re-
sistência ao choque Izod foram 66 e 3,2 kg.cm/cm (a 23
35 e a -10°C, respectivamente) e a translucidez foi igual

21 APR 1990


1 a 42,3%.

Exemplo 5

5 Num autoclave de dois litros, dissolveu-
-se a mesma quantidade do mesmo catalisador que se indi-
cou no Exemplo 1 em 1 litro de tolueno e adicionou-se
propileno, a 30°C, até se ter atingido a pressão com o
nível de 3 kg/cm² relativos. Em seguida, injectaram-se
10 68 gramas de 4-metil-penteno-1 e realizou-se a polimeri-
zação a 30°C durante uma hora, enquanto se adicionava
propileno de modo a que a pressão de polimerização fosse
sempre igual a 3 kg/cm² relativos.

15 Depois de se terem purgado os monómeros
que não reagiram, filtrou-se o conteúdo do autoclave,
lavou-se com tolueno (cinco vezes com 1 litro de cada
vez) e secou-se da mesma maneira que se descreveu no
Exemplo 1, obtendo-se assim 70 gramas de copolímero com
a forma de pó.

20 De acordo com a análise de ressonância
magnética nuclear de ¹³C, confirmou-se que as unidades
de 4-metil-penteno-1 se encontravam presentes na propor-
ção de 6,4% em peso (3,3% em moles) no copolímero, o
quociente de intensidade do pico a cerca de 20,2 ppm e
25 a soma das intensidades dos picos totais a cerca de
19 - 22 ppm era de 0,88, η era igual a 1,05 e MW/MN era
de 2,0.

30 Moldou-se o pó do copolímero de maneira
a obter-se uma chapa, da mesma maneira que se descreveu
no Exemplo 1, e mediram-se então as mesmas propriedades
físicas. Como resultado, a resistência à flexão foi de
2700 kg/cm², a resistência de cedência à tracção foi de
129 kg/cm², o alongamento foi de 636%, os valores da re-
sistência ao choque de Izod foram de 58,4 e 3,4 kg.cm/cm
35 (a 23 e a -10°C, respectivamente) e a translucidez foi



1 de 28%.

Exemplo 6

5 Num autoclave de 5 litros, injectaram-se
10 1000 gramas de propileno e 300 gramas de 4-metil-penteno-
-1 e adicionou-se a mesma quantidade do mesmo catalisa-
dor que se empregou no Exemplo 2. Em seguida, realizou-
-se a agitação a 30°C durante uma hora, de maneira a
efectuar a reacção e purgaram-se os monómeros que não
15 reagiram. Em seguida, filtrou-se o conteúdo do autocla-
ve, lavou-se com hexano (três vezes com 500 ml de cada
vez) e secou-se, procedendo exactamente da mesma maneira
que no Exemplo 2, obtendo-se desta forma 150 gramas de
copolímero com a forma de pó.

15 Para o copolímero assim obtido e para um
artigo moldado com ele, mediram-se as propriedades físi-
cas. Como resultado, η foi igual a 0,98, as unidades
de 4-metil-penteno-1 estavam presentes na proporção de
12,5% em peso (6,7% em moles) no copolímero, obteve-se
20 um quociente da intensidade do pico a cerca de 20,2 ppm
e a soma das intensidades dos picos totais a cerca de
19 - 22 ppm igual a 0,83, MW/MN foi de 2,1, a resistên-
cia à flexão foi de 1950 kg/cm², a resistência de cedên-
cia à tracção foi de 105 kg/cm², o alongamento foi de
25 695%, os valores de resistência ao choque de Izod foram
de 78,2 e 3,3 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C, respectivamente)
e a translucidez foi de 24%.

Exemplo 7

30 Num autoclave de dois litros, dissolveu-se
a mesma quantidade do mesmo catalisador do Exemplo 1 em
1 litro de tolueno e colocou-se propileno a 30°C até
se ter atingido o nível de 3 kg/cm² relativos. Em segui-
da, injectaram-se 68 gramas de hexeno-1 e efectuou-se
35 a polimerização a 30°C durante uma hora, enquanto se adi-



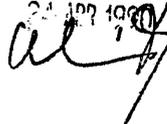
1 cionava propileno de modo a que a pressão de polimeriza-
ção fosse sempre igual a 3 kg/cm^2 relativos. Depois de
se terem purgado os monómeros que não reagiram, retirou-
-se o copolímero pulverizado resultante para uma grande
5 quantidade de metanol a 25°C e, em seguida, filtrou-se
para se obter o pó. Em seguida, lavou-se este último com
um litro de metanol a 25°C por cinco vezes e secou-se a
 80°C sob pressão reduzida, obtendo-se assim 80 gramas
de copolímero.

10 De acordo com a análise de ressonância
magnética nuclear de ^{13}C , confirmou-se que a unidade
de hexeno-1 se encontrava presente na proporção de 14,3%
em peso (7,7% em moles) no copolímero, o quociente entre
a intensidade do pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das
15 intensidades dos picos totais a cerca de 19 - 22 ppm era
igual a 0,79, η era igual a 1,18 e MW/MN era igual a
3,9.

Moldou-se o copolímero em pó de maneira
a obter-se uma chapa, procedendo da mesma maneira e me-
20 diram-se então as propriedades físicas. Como resultado,
a resistência à flexão foi de 1800 kg/cm^2 , a resistência
mecânica de cedência à tracção foi de 88 kg/cm^2 , o alon-
gamento foi de 753%, os valores da resistência ao choque
Izod foram de 78,9 e 3,0 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C , res-
25 pectivamente) e a translucidez foi igual a 23%.

Exemplo 8

Num autoclave de cinco litros, injecteram-
-se 1500 gramas de propileno e 300 de hexeno-1 e adicio-
30 nou-se a mesma quantidade do mesmo catalisador que se
empregou no Exemplo 2. Em seguida, efectuou-se a agita-
ção a 30°C durante uma hora a fim de se realizar a reac-
ção. Purgou-se então o propileno que não reagiu e reti-
rou-se do autoclave o pó resultante e despejou-se em
35

24 107 1990


1 500 ml de hexano. Filtrou-se a dispersão a 40°C e, em
seguida, lavou-se com 500 ml de hexano a 25°C por três
vezes. Depois desta operação de lavagem, secou-se o co-
polímero a 80°C sob pressão reduzida a fim de se obterem
5 160 gramas de um copolímero sob a forma de pó.

Mediram-se as propriedades físicas do co-
polímero e da chapa moldada por prensagem obtida a partir
dele, como se indicou no Exemplo 1. Como resultado,
era igual a 1,18, as unidades de hexeno-1 encontravam-se
10 presentes na proporção de 6,9% em peso (3,6% em moles)
no copolímero, o quociente entre a intensidade do pico
a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos
totais a cerca de 19 - 22 ppm era 0,85, MW/MIN era de 2,1,
15 a resistência à flexão era igual a 2600 kg/cm², a resis-
tência de cedência à tracção era de 121 kg/cm², o alon-
gamento era igual a 680%, os valores da resistência ao
impacto Izod eram de 48,5 e 3,0 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C,
respectivamente) e a translucidez era de 28%.

20 Exemplo 9

Num autoclave de dois litros, dissolveram-
-se 5 mg do material purificado obtido por recristaliza-
ção de dicloreto de isopropil-(ciclopentadienil-1-fluo-
renil)-zircônio utilizado no Exemplo 1 0,67 grama de me-
25 til-aluminoxano, que tem um grau de polimerização igual
a 16, em 1 litro de tolueno. Em seguida, adicionaram-se
40 gramas de buteno-1, 170 gramas de propileno e 23 gra-
mas de etileno e realizou-se a polimerização a 20°C du-
rante trinta minutos. Purgaram-se os monómeros que não
30 reagiram e adicionou-se uma grande quantidade de metanol
ao copolímero resultante e a solução foi seguidamente
filtrada a 25°C, para se obter um pó. Em seguida, lavou-
-se este último com 1 litro de metanol a 25°C por duas
vezes e secou-se a 80°C sob pressão reduzida, obtendo-se
35 desta maneira 78 gramas de um copolímero.



1 De acordo com a análise de ressonância
magnética nuclear de ^{13}C , confirmou-se que as unidades
de etileno se encontravam presentes na proporção de 8,6%
em peso (12,8% em moles) e as unidades de buteno-1 esta-
5 vam presentes na proporção de 12,9% em peso (9,6% em mo-
les) no copolímero e o quociente entre a intensidade do
pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos
picos totais a cerca de 19 - 22 ppm, era igual a 0,55,
10 η era igual a 0,78 e MW/MN era igual a 2,5.

Moldou-se o pó de copolímero para obter-
-se uma chapa, procedendo de maneira semelhante, e me-
diram-se então as suas propriedades físicas. Como resul-
tado, verificou-se que a resistência de cedência à trac-
15 ção era igual a 49 kg/cm², o alongamento era igual a
137%, que os valores da resistência ao choque Izod eram
de 28 e 76 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C, respectivamente) e
a translucidez era 18%.

Exemplo 10

20 Num autoclave de cinco litros, injectaram-
-se 650 gramas de propileno, 60 gramas de buteno-1, 40
gramas de etileno e a mesma quantidade do mesmo catali-
sador que no Exemplo 2 a 30°C. Em seguida, realizou-se
a agitação a 30°C durante trinta minutos, de modo a efec-
25 tuar a reacção e, seguidamente, purgou-se o propileno
que não reagiu. Em seguida, filtrou-se o conteúdo do au-
toclave, lavou-se com hexano (três vezes com 500 ml de
cada vez) e secou-se da mesma maneira que se descreveu
no Exemplo 2, obtendo-se 295 gramas de um copolímero sob
30 a forma de pó.

Para o copolímero assim obtido, mediram-se
as mesmas propriedades físicas procedendo da mesma ma-
neira que se descreveu no Exemplo 1. Como resultado, ve-
35 rificou-se que η era igual a 0,92, as unidades de eti-

24 APR 1990


1 leno estavam presentes na proporção de 5,5% em peso (8,2%
em moles) e o buteno-1 estava presente na proporção de
8,5% (6,0% em moles) no copolímero e o quociente da in-
tensidade do pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das inten-
5 sidades dos picos totais a cerca de 19 - 22 ppm era igual
a 0,62 e MW/MN era igual a 2,1.

Moldou-se o copolímero em pó de maneira a
obter-se uma chapa, procedendo da mesma maneira e, em
seguida, mediram-se as correspondentes propriedades fí-
10 sicas. Como resultado, verificou-se que a resistência
mecânica de cedência à tracção era de 68 kg/cm², o alon-
gamento era de 156%, os valores da resistência ao choque
de Izod eram de 19 e 48 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C, res-
pectivamente) e a translucidez era igual a 24%.

15

Exemplo 11

Efectuou-se a polimerização e o pós-trata-
mento seguindo a mesma maneira de proceder que se des-
creveu no Exemplo 10, com a diferença de se ter substi-
tuído o buteno-1 por hexeno-1, de modo a obterem-se 48
20 gramas de um copolímero sob a forma de pó.

De acordo com a análise de ressonância
magnética nuclear de ¹³C, confirmou-se que as unidades
de etileno presentes numa proporção de 6,5% em peso
25 (9,7% em moles) e que as unidades de hexeno-1 estavam
presentes na proporção de 4,8% em peso (2,3% em moles)
no copolímero, um quociente da intensidade do pico a
cerca de 20,2 ppm para a soma das intensidades dos picos
totais a cerca de 19 - 22 ppm era 0,61, η era 0,54 e
30 MW/MN era 2,5.

Moldou-se o pó de copolímero de maneira
a obter-se uma chapa com a espessura de 1 milímetro, pro-
cedendo de maneira semelhante, e determinaram-se então
35 as propriedades físicas. Como resultado, a resistência

APR 1990
ul

1 mecânica de cedência à tracção foi de 87 kg/cm^2 , o alongamento foi de 177%, os valores de resistência ao choque de Izod foram de 26 e 58 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C , respectivamente) e o valor de translucidez foi igual a 12%.

5 Exemplo 12

Efectuou-se a polimerização e o pós-tratamento, seguindo a mesma maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 9, com a diferença de se ter substituído o buteno-1 por 4-metil-penteno-1, de modo que se obtiveram 41 gramas de copolímero sob a forma de pó.

10 De acordo com a análise de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , confirmou-se que as unidades de etileno estavam presentes na proporção de 6,2% em peso (9,1% em moles) e que as unidades de 4-metil-penteno-1 estavam presentes na proporção de 2,4% em peso (1,2% em moles) no copolímero, que o quociente da intensidade do pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais a cerca de 19 - 22 ppm era igual a 0,65, η era igual a 0,43 e MW/MN era igual a 2,2.

15
20
25
30
35
Moldou-se o pó de copolímero de maneira a obter-se uma chapa tendo a espessura de 1 mm, procedendo de maneira semelhante, e determinaram-se as suas propriedades físicas. Como resultado, verificou-se que a resistência de cedência à tracção era de 92 kg/cm^2 , o alongamento era de 163%, os valores da resistência ao choque Izod eram de 24 e 55 kg.cm/cm (a 23 e a -10°C , respectivamente) e a translucidez era igual a 14%.

21 APR 1990
al

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1
5
10
15

1ª - Processo para a preparação de um copolímero de polipropileno sindiotático, caracterizado pelo facto de a copolimerização ser efectuada usando um composto de metal de transição de pureza elevada e uma quantidade relativamente pequena de α -olefina diferente de propileno a uma temperatura relativamente baixa, compreendendo o referido copolímero 70 a 99,9 por cento em moles de propileno e 0,1 a 30 por cento em moles de uma olefina diferente de propileno e apresentando no espectro de ressonância nuclear magnética de ^{13}C um quociente entre a intensidade de um pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais atribuíveis a grupos metilo existentes nas unidades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,3 ou maior.

20

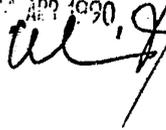
2ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de no copolímero de polipropileno sindiotático a mencionada olefina diferente de propileno ser uma α -olefina com 2 ou 4 a 25 átomos de carbono.

25
30

3ª - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o copolímero de polipropileno sindiotático compreender 80 a 99,9 por cento em peso de propileno e 0,1 a 20 por cento em peso de etileno e apresentar no espectro de ressonância nuclear magnética de ^{13}C um quociente entre a intensidade de um pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais atribuíveis a grupos metilo existentes nas unidades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,5 ou maior.

35

4ª - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o copolímero de pro-

24 APR 1990


1 pileno sindiotático compreender 70 a 99,87 por cento
em peso de propileno e 0,13 a 30 por cento em peso de
buteno e apresentar no espectro de ressonância nuclear
magnética de ^{13}C um quociente entre a intensidade de
5 um pico a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades
dos picos totais atribuíveis a grupos metilo existentes
no propileno a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,5 ou mais.

10 5ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 2, caracterizado pelo facto de o copolímero de poli-
propileno sindiotático compreender 70 a 99,81% em peso
de propileno e 0,19 a 30% em peso de 4-metil-penteno-1
e apresentar no espectro de ressonância nuclear magnéti-
ca de ^{13}C um quociente entre a intensidade de um pico
15 a cerca de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos
totais atribuíveis aos grupos metilo existentes nas uni-
dades de propileno a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,5
ou mais.

20 6ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 2, caracterizado pelo facto de o copolímero de poli-
propileno sindiotático compreender 70 a 99,81% em peso
de propileno e 0,19 a 30 por cento em peso de hexeno-1,
e apresentar no espectro de ressonância nuclear magné-
tica um quociente entre a intensidade de um pico a cerca
25 de 20,2 ppm e a soma das intensidades dos picos totais
atribuíveis a grupos metilo existentes nas unidades de
propileno a cerca de 19 - 22 ppm igual a 0,5 ou mais.

30 7ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 2, caracterizado pelo facto de o copolímero de poli-
propileno sindiotático compreender 0,1 a 20 por cento
em peso de etileno, 0,13 a 20 por cento em peso de bu-
teno e a parte restante de propileno.

35 8ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 2, caracterizado pelo facto de o copolímero sindio-

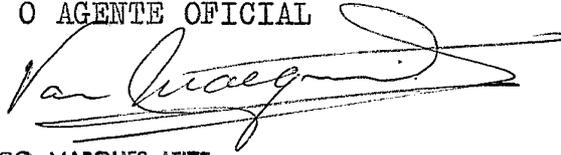
62.168

Ref: MTC90P025-ms

1 tático compreender 0,1 a 20 por cento em peso de etile-
no, 0,19 a 20 por cento em peso de uma α -olefina com
5 6 átomos de carbono e a parte restante de propileno.

Lisboa, 24 ABR 1990

10 Por MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED
O AGENTE OFICIAL



15 VASCO MARQUES LEITE
Agente Oficial
de Propriedade Industrial
Cartório - Arco da Conceição, 3, 1.º-1100 LISBOA

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

20

25

30

35