



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

(11) PI 0813543-6 B1



(22) Data do Depósito: 29/07/2008

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: TERPOLÍMERO DE PROPILENO, PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO E PELÍCULA COMPREENDENDO O MESMO

(51) Int.Cl.: B01J 8/18; C08F 10/00; C08F 210/06; C08J 5/18.

(30) Prioridade Unionista: 03/08/2007 EP 07 113749.1; 03/08/2007 US 60/963,366.

(73) Titular(es): BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L..

(72) Inventor(es): CLAUDIO CAVALIERI; CAMILLO CAGNANI; ALESSANDRO GUIDICINI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008059938 de 29/07/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/019169 de 12/02/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/01/2010

(57) Resumo: TERPOLÍMERO DE PROPILENO, PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO E PELÍCULA COMPREENDENDO O MESMO A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um terpolímero de propileno compreendendo unidades de comonomeros derivadas de etileno e de uma alfa-olefina selecionada do grupo de C4-C8 alfa-olefinas e sendo caracterizada por um teor total de unidades de comonomeros não menor do que 8% de peso e um valor da razão de etileno para as C4-C8 alfa-olefinas variando de 0,1 a 0,8, o referido processo sendo realizado em um reator em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas. A presente invenção, além disso, refere-se ao terpolímero de propileno obtido pelo referido processo particularmente adequado a ser empregado como películas, tais como, películas fundidas, películas biou mono-orientadas e películas seláveis a quente tendo boas propriedades ópticas e excelentes propriedades de selagem combinadas com boas propriedades de contração e suavidade.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"TERPOLÍMERO DE PROPILENO, PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO E PELÍCULA COMPREENDENDO O MESMO".

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de terpolímeros de propileno. Em particular, a presente invenção refere-se à produção de terpolímeros de propileno particularmente adequado para serem empregados como películas tais como películas fundidas, películas bi- ou mono-orientadas e películas seláveis a quente tendo boas propriedades ópticas e excelentes propriedades de selagem combinadas com boas propriedades de contração e suavidade.

[002] A invenção da mesma forma refere-se a terpolímeros de propileno tendo propriedades químicas específicas e sendo caracterizados por um teor específico de unidades de comonômeros e uma relação específica entre as diferentes unidades de comonômeros.

[003] As películas preparadas com copolímeros ou terpolímeros de propileno são conhecidas na técnica.

[004] Os copolímeros ou terpolímeros de propileno são empregados porque, no que diz respeito aos homopolímeros de propileno, são caracterizados por um impacto melhor, rigidez inferior e melhor transparência. Em alguns casos, entretanto, é difícil descobrir o equilíbrio aceitável entre essas propriedades, particularmente quando as propriedades comparadas umas as outras são desejadas. Quando uma certa suavidade é desejada, por exemplo, é comumente obtida na presença de alta quantidade de frações solúveis em xileno as quais as torna não adequada para aplicações em contato com o alimento.

[005] Patente dos Estados Unidos Nº. US 6.221.984 descreve copolímeros aleatórios de propileno com etileno e pelo menos uma C₄-C₁₀ alfa-olefina e um processo para preparar tais copolímeros aleatórios, os quais podem ser empregados nas películas, fibras ou modelagens.

Em particular, os terpolímeros obtidos pelo processo descrito nesta especificação são particularmente adequados para películas de embalagem de alimento devido às suas baixas proporções das partículas de polímeros solúveis em xileno (Exemplos 1-3), porém não são adequadas para aplicações requerendo um certo grau de suavidade.

[006] Por outro lado, quando a fração solúvel em xileno é aumentada (exemplos comparativos 1 e 2) e a suavidade é aumentada, a temperatura de iniciação da selagem e as propriedades ópticas tornam-se insatisfatórias.

[007] WO 03/037981 descreve tubos preparados de pelo menos uma composição de polipropileno obtida por um processo realizado em um reator compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas.

[008] O referido processo fornece composições de polipropileno com elevada dureza e resistência ao impacto particularmente adequada para tubos. Quando a composição de propileno é um copolímero de propileno-etileno-buten-1, o módulo flexural é maior do que 700 MPa. A composição de propileno descrita por WO 03/037981 não pode ser empregada na preparação de películas quando um certo grau de suavidade é requerido.

[009] Além disso, WO 98/58971 descreve um processo para a produção de terpolímeros de propileno, etileno e outras alfa-olefinas compreendendo suspensão e reatores em fase gasosa conectadas juntas. O processo compreende empregar uma combinação de dois ou mais reatores conectados em uma cascata para produzir um produto de polímero exibindo uma razão de etileno a buteno menor do que 0,3. Tal distribuição de comonômero fornece um material tendo baixo teor solúvel em hexano e boas propriedades ópticas.

[0010] A desvantagem relacionada ao produto de terpolímero acima

mentionado é a temperatura de fusão também baixa e a consequente estreita janela de processabilidade. De fato, no que diz respeito a um teor de unidades de comonômeros fornecido, o superior é a temperatura de fusão do copolímero, o mais amplo é sua janela de processabilidade.

[0011] Por esse motivo, é sentida a necessidade de polímeros de propileno adequados serem empregados na preparação de películas tendo um equilíbrio ideal entre a suavidade, as propriedades ópticas, a processabilidade e da mesma forma capaz de ser empregado em aplicações em contato com o alimento.

[0012] É um objetivo da presente invenção fornecer um processo para obtenção de terpolímeros de propileno compreendendo unidades de comonômeros derivadas de etileno e de uma alfa-olefina selecionadas do grupo de C₄-C₈ alfa-olefinas, sendo caracterizadas por um teor total de unidades de comonômeros não menor do que 8 % de peso e um valor da relação de peso de etileno para o C₄-C₈ alfa-olefinas variando de 0,1 a 0,8, o referido processo sendo realizado em um reator em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas.

[0013] Foi surpreendentemente constatado que executando o processo de acordo com a presente invenção é possível cumprir as necessidades acima e em particular preparar terpolímeros de propileno tendo elevada fração solúvel em xileno fornecendo películas tendo temperatura de iniciação das selagens inferior e translucidez inferior.

[0014] Um processo de polimerização realizado em um reator de polimerização em fase gasosa compreendendo pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas é descrito na Patente Europeia EP 782587.

[0015] O processo é realizado em uma primeira e em uma segunda zona de polimerização interconectada em que o propileno, o etileno e a C₄-C₈ alfa-olefina são mantidos na presença de um sistema catalisador

e no qual o polímero produzido é descarregado. As partículas de polímeros em crescimento fluem através da primeira das referidas zonas de polimerização (ascendente) sob rápidas condições de fluidização, deixam a referida primeira zona de polimerização e entram na segunda das referidas zonas de polimerização (descendente) através das quais fluem em uma forma densificada sob a ação da gravidade, deixam a referida segunda zona de polimerização e são reintroduzidas na referida primeira zona de polimerização, desse modo estabelecendo uma circulação de polímero entre as duas zonas de polimerização. De modo geral, as condições de rápida fluidização na primeira zona de polimerização é estabelecida por alimentar os monômeros da mistura gasosa abaixo do ponto de reintrodução do polímero em crescimento na referida primeira zona de polimerização. A velocidade do gás de transporte na primeira zona de polimerização é maior do que a velocidade do transporte sob as condições operacionais e é normalmente entre 2 e 15 m/ s. Na segunda zona de polimerização, em que o polímero flui em forma densificada sob a ação da gravidade, os valores elevados da densidade do sólido são alcançados pelo método da densidade volumétrica do polímero; um ganho positivo na pressão pode ser desse modo obtido juntamente com a direção do fluxo, a fim de que torne-se possível reintroduzir o polímero na primeira zona de reação sem a ajuda de meios mecânicos. Dessa maneira, uma circulação "em alça" é levantada, a qual é definida pelo equilíbrio das pressões entre as duas zonas de polimerização e pela perda da cabeça introduzida no sistema. Opcionalmente, um ou mais gases inertes, tais como nitrogênio ou um hidrocarboneto alifático, são mantidos nas zonas de polimerização, em tais quantidades que a soma das pressões parciais dos gases inertes é de preferência entre 5 e 80% da pressão total dos gases. Os parâmetros operacionais, tais como, por exemplo, a temperatura são aqueles os quais são usuais em processos de

polimerização de olefina em fase gasosa, por exemplo, entre 50°C e 120°C. O processo pode ser realizado sob a pressão operacional dentre 0,5 e 10 MPa, de preferência entre 1,5 e 6 MPa.

[0016] De preferência, os vários componentes catalisadores são mantidos à primeira zona de polimerização, em qualquer ponto da referida primeira zona de polimerização. De qualquer modo, podem ser, da mesma forma, mantidos em qualquer ponto da segunda zona de polimerização. Os reguladores de peso molecular conhecidos na técnica, particularmente hidrogênio, podem ser empregados para regular o peso molecular do polímero em crescimento.

[0017] Pelo uso dos meios descritos em WO00/02929 é possível totalmente ou parcialmente prevenir que a mistura de gás presente na ascendente entre na descendente; em particular, é de preferência obtido por introduzir na descendente uma mistura líquida e/ou gasosa tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na ascendente. De acordo com a modalidade particularmente vantajosa da presente invenção, a introdução na descendente da referida mistura líquida e/ou gasosa tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na ascendente é eficaz em impedir que a última mistura entre na descendente. Por esse motivo, é possível obter duas zonas de polimerização interconectadas tendo diferentes composições de monômero e desse modo capaz de produzir polímeros com diferentes propriedades.

[0018] Tipicamente, quando o terpolímero de propileno é produzido no reator de polimerização em fase gasosa compreendendo as duas zonas de polimerização interconectadas, de acordo com WO 00/02929, uma zona de polimerização na extensão do etileno é a ascendente.

[0019] Na ascendente, a concentração molar de etileno (expressa como % em mol em relação à quantidade total dos monômeros na fase gasosa) geralmente varia de 0,5 a 5 % em mol, de preferência de 1 a

4% em mol e a concentração molar da C₄-C₈ alfa-olefina varia de 7 a 20% em mol, de preferência de 9 a 18% em mol. Quando o efeito da barreira não é aplicado, as concentrações dos monômeros na descendente são similares àqueles na ascendente. Apesar de que, em virtude do efeito da barreira fornecido pelo alimento líquido e/ ou gasoso descrito acima, a composição da fase gasosa na descendente é menos alcançada em etileno e em geral na faixa a partir de 0,1-0,5% em mol, de preferência de 0,2 a 0,4% em mol, apesar de que o teor de C₄-C₈ alfa-olefina varia de 5 a 15% em mol, de preferência de 6 a 13% em mol. Neste caso, a relação entre o teor de etileno na ascendente e aquele na descendente é tipicamente maior do que 3 e mais tipicamente maior do que 4, apesar de que a relação entre o teor de C₄-C₈ alfa-olefina na ascendente e aquele na descendente é tipicamente maior do que 1,1 e de preferência varia de 1,1 a 2.

[0020] Os catalisadores adequados Ziegler-Natta para produzir os terpolímeros de propileno da presente invenção compreendem um componente catalisador sólido compreendendo pelo menos um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação titânio-halogênio e pelo menos um composto doador de elétron (doador interno), ambos suportados no cloreto de magnésio. Os sistemas de catalisadores Ziegler-Natta, além disso, compreendem um composto de organo-alumínio como cocatalisador essencial e opcionalmente um composto doador de elétron externo.

[0021] Os sistemas de catalisadores adequados são descritos nas Patentes Europeias EP45977, EP361494, EP728769, EP 1272533 e no Pedido de Patente Intercional WO00/63261.

[0022] De preferência, o componente catalisador sólido compreende Mg, Ti, halogênio e um doador de elétron selecionados de mono- e diésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos tendo os grupos -COOH na posição orto, em que pelo menos um do radical de

hidrocarbila dos grupos -COOR contém de 1 a 20 átomos de carbono. Particularmente de preferência o doador de elétron é selecionado de ftalatos di-neopentil, di-n-propil, di-n-butil, diisobutil, di-n-heptil, di-2-etil-hexil, di-n-octil.

[0023] De acordo com um método preferido, o componente catalisador sólido pode ser preparado por reagir um composto de titânio da fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, em que n é a valência de titânio e y é um número entre 1 e n, de preferência $TiCl_4$, com um cloreto de magnésio derivado de um aduzido da fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, em que p é um número entre 0,1 e 6, de preferência de 2 a 3,5, e R é um radical de hidrocarboneto tendo 1-18 átomos de carbono. O aduzido pode ser adequadamente preparado na forma esférica por misturar álcool e cloreto de magnésio na presença de um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduzido, operacional sob condições de agitação na temperatura de fusão do aduzido (100-130°C). E em seguida, a emulsão é rapidamente extinguida, por meio disso causando a solidificação do aduzido na forma de partículas esféricas. Os exemplos de aduzidos esféricos preparados de acordo com este procedimento são descritos em US 4.399.054 e US 4.469.648. O aduzido desse modo obtido pode ser diretamente reagido com o composto Ti ou pode ser previamente submetido a dealcoolação térmica controlada (80-130°C) a fim de obter um aduzido em que o número de moles de álcool é de modo geral menor do que 3, de preferência entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto Ti pode ser realizada por suspender o aduzido (dealcoolado ou como tal) em $TiCl_4$ frio (de modo geral 0°C); a mistura é aquecida até 80-130°C e mantida nesta temperatura durante 0,5-2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser realizado uma ou mais vezes. O doador interno pode ser adicionado durante o tratamento com $TiCl_4$ e o tratamento com o composto doador de elétron pode ser repetido uma ou mais vezes. De modo geral, o composto doador de elétron interno é empregado em razão molar em

relação a MgCl_2 a partir de 0,01 a 1 de preferência de 0,05 a 0,5. A preparação dos componentes catalisadores na forma esférica é descrita, por exemplo, no Pedido de Patente Europeia EP-A-395083 e no Pedido de Patente Internacional WO98/44009. Os componentes catalisadores sólidos obtidos de acordo com o método acima, mostram uma área de superfície (pelo método B.E.T.) de modo geral entre 20 e 500 m²/g e de preferência entre 50 e 400 m²/g, e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) maior do que 0,2 cm³/g de preferência entre 0,2 e 0,6 cm³/g. A porosidade (método Hg) devido aos poros com raio até 10.000Å de modo geral varia de 0,3 a 1,5 cm³/g, de preferência de 0,45 a 1 cm³/g.

[0024] O composto de organo-alumínio é de preferência um alquil-Al selecionado dos compostos de alumínio de trialquila, tais como, por exemplo, trietilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. É, da mesma forma, possível empregar misturas dos trialquialumínio com haletos de alquilalumínio, hidrídios de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como AlEt_2Cl e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

[0025] Os compostos doadores de elétron externos preferidos incluem compostos de silício, ésteres tais como etoxibenzoato de 4-etila, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina e cetonas. Outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela de compostos de silício da fórmula $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, em que a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 3 e a soma (a+b+c) é 4; R^5 , R^6 , e R^7 , são radicais alquila, cicloalquila ou arila com 1-18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são metilcicloexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e

1,1,1, trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxissilano e 1,1,1-trifluoropropil-metil-dimetoxissilano. O composto doador de elétron externo é empregado em uma tal quantidade para fornecer uma relação molar entre o composto de organo-alumínio e o referido composto doador de elétron a partir de 0,1 a 500.

[0026] O sistema catalítico pode ser pré-contatado (pré-polimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O peso molecular dos terpolímeros de propileno podem ser regulados por empregar reguladores conhecidos, tal como hidrogênio.

[0027] Os terpolímeros de propileno obtidos pelo processo da presente invenção compreendem unidades de comonômeros derivadas de etileno e de uma alfa-olefina selecionada do grupo de C₄-C₈ alfa-olefinas e sendo caracterizada pelo fato de que o teor de etileno varia de 0,5 a 6% em peso, de preferência de 1 a 4% em peso, e o teor de unidades de comonômeros derivadas das C₄-C₈ alfa-olefinas varia de 2,5 a 15%, de preferência de 4 a 15 % em peso, mais de preferência de 5 a 13% em peso. As unidades de comonômeros derivadas das C₄-C₈ alfa-olefinas são de preferência derivadas de buteno-1.

[0028] Os terpolímeros de propileno de acordo com a presente invenção mostram baixa temperatura de iniciação da selagem variando de 100 a 116°C, uma fração solúvel em hexano menor do que 6, de preferência menor do que 5,5 % e mais de preferência menor do que 4, um Índice de Fluidez (MFR "L") variando de 0,1 a 100 g/10 min, de preferência de 0,1 a 50 g/10 min.

[0029] Se necessário, o peso molecular dos terpolímeros pode ser modificado por refinação de acordo com técnicas bem conhecidas.

[0030] É outro objetivo da presente invenção preparar terpolímeros de propileno particularmente adequados para aplicações de tal películas fundidas e películas orientadas, películas do BOPP, películas seláveis a quente e todas as aplicações requerendo selabilidade a quente e

suavidade. Tais terpolímeros de propileno têm um bom equilíbrio entre as propriedades ópticas e as propriedades de selagem combinadas com boas propriedades de contração e suavidade.

[0031] As películas produzidas pelos referidos terpolímeros de propileno mostram muito baixa porcentagem de translucidez, menor do que 1%, de preferência menor do que 0,7%, e muito elevada porcentagem de brilho, maior do que 88,5 %, significando que as películas de acordo com a presente invenção têm propriedades ópticas os quais são ideais para as aplicações acima mencionadas.

[0032] Os referidos terpolímeros de propileno preferidos de acordo com a invenção são caracterizados por:

- uma fração solúvel em xileno maior do que 9 % em peso;
- um teor total de unidades de comonômeros não menor do que 8 % em peso;
- uma razão de etileno para as C₄-C₈ alfa-olefinas variando de 0,1 a 0,8; e
- uma temperatura de fusão T_m maior do que ou igual a $(28,013X+120,5)^{\circ}\text{C}$, de preferência maior do que ou igual a $(21,087X + 123,73)^{\circ}\text{C}$, em que X é o valor da relação de peso do teor de etileno para o teor de C₄-C₈ alfa-olefinas.

[0033] A fim de manter o equilíbrio ideal das propriedades dos terpolímeros de propileno, particularmente em termos de temperaturas elevadas de fusão e suavidade, é preferível equilibrar o teor de buteno-1 e etileno: especificamente, quando o teor de etileno é menor do que 2,5 % em peso, o teor de buteno-1 é de preferência maior do que 10 % em peso. Apesar de que, quando o teor de etileno é maior do que 2,5 % em peso, o teor de buteno-1 é menor do que 10 % em peso, com a condição de que o teor mínimo total das unidades de comonômeros não seja menor do que 8 % em peso.

[0034] A aplicação principal dos terpolímeros de propileno da

invenção é a produção de películas, particularmente películas orientadas e películas seláveis a quente. As películas orientadas compreendendo os terpolímeros de propileno da invenção têm boas propriedades ópticas e excelentes propriedades de selagem combinadas com boas propriedades de contração e suavidade.

[0035] Foi constatado que as películas compreendendo os terpolímeros de propileno tendo as características acima descritas têm elevada contração (maior do que 30% a 110°C e de preferência maior do que 35%).

[0036] Além disso, devido à fração solúvel relativamente elevada em xileno dos terpolímeros de propileno de acordo com a invenção, as películas obtidas a partir deste são particularmente adequadas nas aplicações requerendo um certo grau de suavidade como mostrado pelo módulo flexural menor do que 750 MPa e de preferência na faixa 500 a 700 MPa. Além disso, as referidas películas são caracterizadas por uma elevada temperatura de fusão, significa uma ampla janela de processabilidade, combinadas com baixa temperatura de iniciação da selagem e as boas propriedades ópticas descritas acima.

[0037] Os terpolímeros de propileno da invenção podem, além disso, compreender pelo menos um agente de nucleação. De preferência, os terpolímeros de propileno compreendem até 2500 ppm, mais de preferência de 500 a 2000 ppm, de pelo menos um agente de nucleação.

[0038] Os terpolímeros de propileno compreendendo pelo menos um agente de nucleação são particularmente adequados para produzir películas de sopro.

[0039] O pelo menos um agente de nucleação pode ser selecionado no meio de aditivos inorgânicos tais como talco, sílica ou caulim, sais de ácidos policarboxílicos ou monocarboxílicos, por exemplo, benzoato de sódio ou *terc*-butilbenzoato de alumínio, dibenzilidenossorbitol ou seus

derivados C₁-C₈-alquila substituída tal como metildibenzilidenossorbitol, etildibenzilidenossorbitol ou dimetildibenzilidenossorbitol ou sais de diésteres de ácido fosfórico, por exemplo, sódio de 2,2'-metilenobis(4,6,-di-*terc*-butilfenil)fosfato ou sal de lítio. Particularmente os agentes de nucleação preferidos são 3,4-dimetildibenzilidenossorbitol; alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-*t*-butilfenil)fosfato]; sódio de 2,2'-metileno-bis(4,6-ditertbutilfenil)fosfato e ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, sal de dissódio (1R,2R,3R,4S). O pelo menos um agente de nucleação pode ser adicionado ao terpolímero de propileno pelos métodos conhecidos, tais como por mistura por fusão o pelo menos um agente de nucleação e o terpolímero de propileno sob condição de cisalhamento em um extrusor convencional.

[0040] Os terpolímeros de propileno obtidos pelo processo da presente invenção podem em seguida ser adicionados com aditivos adicionais comumente empregados no campo da poliolefina, tal como antioxidantes, estabilizantes leves, antiácidos, corantes e enchimentos.

[0041] Os seguintes exemplos de não limitação são fornecidos para melhor ilustrar a presente invenção.

Exemplos

[0042] Os seguintes métodos de caracterização foram empregados no teste dos terpolímeros de propileno produzidos.

[0043] - Determinação do teor de comonômero: por espectroscopia de infravermelho (espectroscopia de IR).

[0044] - Solubilidade em xileno: 2,5 g de polímero são dissolvidos em 250 ml de xileno a 135°C sob agitação. Após 20 minutos a solução é permitida refrescar a 25°C, ainda sob agitação, e em seguida permitida assentar durante 30 minutos. O precipitado é filtrado com papel de filtro, a solução evaporada no fluxo de nitrogênio, e o resíduo seco sob vácuo a 80°C até que o peso constante sej a alcançado. Desse

modo, alguém calcula o percentual em peso do polímero solúvel e insolúvel em temperatura ambiente (25°C)

[0045] - Índice de Fluidez (MFR"L"): Determinada de acordo com ASTM D1238, condição L.

[0046] - Módulo flexural: Determinada de acordo com o método ISO 178.

[0047] - Resistência ao impacto Izod: Determinada de acordo com o método ISO 180/1 A.

[0048] - Temperatura de fusão: Determinada por calorimetria de varredura diferencial(DSC) de acordo com o método ASTM D 3417, o qual é equivalente ao método 3 e ISO 11357/1.

[0049] - Hexano solúvel na película: Determinado de acordo com FDA 177, 1520, por suspender em um excesso de hexano um espécime de película espessa de 100 µm da composição sendo analisada, em um autoclave a 50°C durante 2 horas. Em seguida o hexano é removido por evaporação e o resíduo seco é pesado.

[0050] - Medição da contração

[0051] A contração da película foi determinada por empregar amostras de películas de 200X20 mm em um forno com circulação de ar. O tempo de permanência no forno foi de 180 segundos (+/- 5 segundos) em diferentes temperaturas de ar (100-110°C). O cálculo da contração final da película foi determinado pela seguinte relação:

$$\text{Contração da Película} = (L_i - L_f) / L_i * 100$$

sendo

L_i = Dimensão inicial da película

L_f = Dimensão da película após o tratamento no forno

As medições foram feitas quando a película alcançou a temperatura ambiente (aproximadamente 15-20 minutos)

[0052] - Temperatura de Iniciação da Selagem (S.I.T.):

[0053] Determinada como segue.

Preparação dos espécimes de película

[0054] Algumas películas com uma espessura de 50 µm são preparadas por extrusão de cada composição de teste em um extrusor Collin de único parafuso (relação comprimento/ diâmetro do parafuso: 25) em um desenho da película na velocidade de 7 m/ min. e uma temperatura de fusão de 210-250°C. Cada película resultante é superimposta em uma película espessa de 1000 µm de um homopolímero de propileno tendo um índice de sotaicidade de 97 e um MFR L de 2 g/10 min. As películas superimpostas são ligadas umas às outras em uma pressão do Carver a 200°C sob uma carga de 9000 kg, a qual é mantida durante 5 minutos.

[0055] Os laminados resultantes são esticados longitudinalmente e transversalmente, isto é, biaxialmente, por um fator 6 com um esticador de película TM Long a 150 °C, desse modo obtatendo uma película espessa de 20 µm (homopolímero de 18 µm + composição de teste de 2 µm).

[0056] 2 x 5 cm dos espécimes são cortados das películas.

Determinação da S.I.T.

[0057] Para cada dois testes dos espécimes acima são superimpostas em alinhamento as camadas adjacentes sendo camadas da composição de teste particular. Os espécimes superimpostos são selados juntamente com um dos lados de 5 cm com um Brugger Feinmechanik Sealer, modelo HSG-ETK 745. O tempo de selagem é de 0,5 segundos em uma pressão de 0,1 N/mm². A temperatura da selagem é aumentada para cada isolamento, partindo de cerca de 10°C menor do que a temperatura de fusão da composição de teste. As amostras seladas são deixadas refrescar e em seguida suas extremidades não seladas são ligadas a uma máquina Instron em que são testadas em uma velocidade de tração de 50 mm/min.

[0058] A S.I.T. é a temperatura mínima de selagem em que o

isolamento não se rompe quando uma carga de pelo menos 2 *Newtons* é aplicada nas referidas condições de teste.

[0059] - Translucidez (em placa de 1 mm):

[0060] De acordo com o método empregado, os espécimes de 5x5 cm são cortados em placas modeladas de 1 mm de espessura e o valor de translucidez é medido empregando uma unidade fotométrica Gardner conectada a um Medidor de Translucidez tipo UX-10 ou um instrumento equivalente tendo fonte de luz G. E. 1209 com filtro "C". Amostras de referência de translucidez conhecida são empregadas para calibrar o instrumento. As placas a serem testadas são produzidas de acordo com o seguinte método. As placas de 75x75x1 mm são modeladas com uma Máquina de Modelagem da Injeção GBF Plastiniector G235/90, 90 toneladas sob as seguintes condições de processamento:

Velocidade da rotação do parafuso: 120 rpm

Pressão traseira: 1000 kPa (10 bar)

Temperatura de fusão: 260°C

Tempo de Injeção: 5 segundos

Mudança para a pressão de manutenção: 5000 kPa (50 bar)

Primeiro estágio da pressão de manutenção: 3000 kPa (30 bar)

Segundo estágio da pressão: 2000 kPa (20 bar)

Perfil da pressão de manutenção: Primeiro estágio 5 segundos

Segundo estágio 10 segundos

Tempo de resfriamento: 20 segundos

Temperatura do molde da água: 40°C

[0061] - Película do brilho:

[0062] Determinada nos mesmos espécimes como para a Translucidez.

[0063] O instrumento empregado para o teste é um fotômetro Zehntner modelo 1020 para as medições incidentes. A calibração é preparada por executar uma medição na incidência do ângulo de 60° no vidro negro tendo um Brilho padrão de 96,2% e uma medição em uma incidência de ângulo de 45° no vidro negro tendo um Brilho padrão de 55,4%.

Exemplos 1-3:

[0064] Os terpolímeros de propileno são preparados por polimerização do propileno, etileno e buteno-1 na presença de um catalisador altamente estereoespecífico Ziegler-Natta.

[0065] O catalisador Ziegler-Natta foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48-55 da Patente Europeia EP728769. Trietilalumínio (TEA) foi empregado como cocatalisador e dicitlopentildimetoxissilano como doador externo, com as relações de peso indicadas na Tabela 1.

[0066] Os terpolímeros de propileno dos exemplos foram preparados em um único reator de polimerização em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas, uma ascendente e uma descendente, como descrito na Patente Europeia EP782587 e WO00/02929.

[0067] O sistema catalisador acima é em seguida transferido em um reator contendo um excesso de propano e propileno líquido e para executar a prepolimerização a 25°C durante 11 minutos antes de introduzir no reator de polimerização.

[0068] No reator de polimerização os terpolímeros de propileno são produzidos por alimentação em um fluxo constante e contínuo do sistema catalisador pré-polimerizado, o hidrogênio (empregado como peso molecular regulador), o propileno, o etileno e o buteno-1 no estado gasoso (as quantidades de alimento expressas em % em mol são mostradas na tabela 1).

[0069] As outras condições operativas são indicadas na Tabela 1.

[0070] As partículas de polímeros exibidas na etapa de polimerização foram submetidas a um tratamento de vapor para remover os monômeros não reagidos e secos.

[0071] O terpolímero de propileno de acordo com o Exemplo 3 foi modelado por compressão em uma máquina CARVER a 230°C para obter uma placa espessa de 0,5 mm e 60x60 mm a qual em seguida foi esticada empregando a máquina Esticadora de película TM-Long em uma temperatura do forno de 80°C. A relação da extensão foi de 1x7 para obter uma película mono-orientada tendo aproximadamente 80 µm em espessura em que as propriedades de contração são medidas.

Exemplo comparativo 1:

[0072] O terpolímero de propileno do Exemplo comparativo 1 é o terpolímero de propileno de acordo com o Exemplo 2 do Pedido de Patente PCT WO 98/58971.

[0073] A Tabela 1 mostra os parâmetros do processo da polimerização dos terpolímeros de propileno dos exemplos 1-3.

[0074] A Tabela 2 mostra as propriedades medidas nos terpolímeros de propileno produzidos nos exemplos 1-3 e exemplo comparativo 1.

Tabela 1

PRÉ-CONTATO	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Temperatura, °C	15	15	15
Tempo de permanência, min	12	12	12
Catalisador, g/h	---	3,0	4,0
TEA/CAT, g/g	6	6	6
TEA/Ext. Doador, g/g	6	6	6
PRÉ-POLIMERIZAÇÃO			
Temperatura, °C	25	25	25
Tempo de permanência, min	11	11	11
POLIMERIZAÇÃO			
Temperatura, °C	70	70	70
Pressão, barg	19	19	19

Zona de polimerização	ascen- dente	descen- dente	ascen- dente	des- cen- dente	as- cen- dente	des- cen- dente
C ₃ -, % em mol	75,3	82,9	71,8	79,5	79,2	79,6
C ₂ -, % em mol	3,7	0,25	2,7	0,32	1,2	0,24
C ₄ -, % em mol	9,5	6,1	16,	11,76	13,6	11,74
H ₂ /C ₃ -, % em mol	0,003	0,006	0,003	0,007	0,004	0,005

Tabela 2

Exemplo	1	2	3	Exemplo Compara- tivo 1
Teor de etileno, % em peso	3,10	2,3	1,2	4,30
Teor de buteno, % em peso	5,9	10,8	11,3	8,0
Relação Etileno a Buteno-1	0,52	1,21	0,11	0,53
XS, % em peso	10,0	13,9	19,6	---
MFR, g/ 10 min	5,9	6,3	5,1	5,5
Temperatura de fusão, °C	137,5	127,4	130,4	128,0
SIT, °C	113,9	104,6	107,4	---
Hexano extraível, % em peso	3,5	5,3	2,8	---
Placa de Translucidez de 1 mm, %	0,6	0,2	0,2	1,3
Película do brilho, %	88,7	90,0	90,8	---
Película de contração, a 110°C	---	---	40,8	---
Módulo flexural, MPa	665	519	663	---
Izod a 23°C, KJ/m ²	10,5	15,1	11,7	34,5

[0075] Os terpolímeros de propileno produzidos pelo processo de acordo com a presente invenção mostram, fornecidos de uma relação fixada entre unidades etileno e buteno-1 de comonômeros, uma elevada temperatura de fusão comparada ao terpolímero de propileno produzido pelo processo de acordo com a invenção descrito em WO 98/58971. Significa que, empregando o processo de acordo com a presente invenção, é possível obter terpolímeros de propileno tendo temperatura

de fusão elevada, e da mesma forma mais ampla janela de processabilidade, para o mesmo teor de comonômero.

[0076] É demonstrado pelo fato de que o T_m dos terpolímeros dos Exemplos 1-3 é maior do que $(28,013X+120,5)$, em que X é o valor da razão de etileno para as C_4 - C_8 alfa-olefinas, apesar de que o terpolímero do exemplo comparativo 1 tem um T_m menor do que aquele valor.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um terpolímero de propileno, compreendendo unidades de comonômero derivadas de etileno e de uma alfa-olefina selecionada do grupo de C₄-C₈ alfa-olefinas e tendo um teor total de unidades de comonômero de 8% em peso ou mais em relação ao peso total do terpolímero e um valor da razão de etileno para as C₄-C₈ alfa-olefinas variando de 0,1 a 0,8, o referido processo sendo caracterizado pelo fato de ser realizado em um reator em fase gasosa compreendendo duas zonas de polimerização interconectadas.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as duas zonas de polimerização interconectadas do reator de fase gasosa compreendem uma primeira zona de polimerização (ascendente), através da qual as partículas de polímero em crescimento fluem sob condições de fluidização rápida, e uma segunda zona de polimerização (descendente), através da qual as ditas partículas de polímero em crescimento fluem em uma forma densificada sob ação da gravidade.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que, na primeira zona de polimerização, a concentração molar de etileno (expressa como % em mol em relação à quantidade total dos monômeros na fase gasosa) varia de 0,5 a 5% em mol e a concentração molar da outra C₄-C₈ alfa-olefina varia de 7 a 20% em mol.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que uma mistura gasosa e/ou líquida tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na ascendente é introduzida na descendente para impedir que a mistura gasosa presente na ascendente entre na descendente.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o terpolímero de propileno

produzido pelo dito processo tem uma temperatura de iniciação de selagem variando de 100 a 116°C e uma fração solúvel em hexano menor do que 6% em peso.

6. Terpolímero de propileno obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende unidades de comonomero derivadas de etileno e uma alfa-olefina selecionada do grupo de C₄-C₈ alfa-olefinas e apresenta

- uma fração solúvel em xileno maior do que 9% em peso;
- um teor total de unidades de comonomero de 8% em peso ou mais;
- uma razão de etileno para as C₄-C₈ alfa-olefinas variando de 0,1 a 0,8; e
- uma temperatura de fusão T_m maior do que ou igual a $(28,013X+120,5)$, em que X é o valor da razão de etileno para as C₄-C₈ alfa-olefinas.

7. Película, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos uma camada compreendendo o terpolímero de propileno como definido na reivindicação 6.

8. Película de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a dita película é uma película biorientada.

9. Película de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a dita película é uma película de sopro compreendendo o terpolímero de propileno como definido na reivindicação 6 e um agente de nucleação.