



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

**(11) PI 0820737-2 B1**

**(22) Data do Depósito:** 20/11/2008

**(45) Data de Concessão:** 19/06/2018



**(54) Título:** COPOLÍMEROS DE PROPILENO COM HEXENO-1 E PELÍCULAS TUBULARES OBTIDAS A PARTIR DESTES, BEM COMO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DO POLÍMERO E PROCESSO DA PELÍCULA TUBULAR

**(51) Int.Cl.:** C08F 210/06; C08J 5/18

**(30) Prioridade Unionista:** 18/12/2007 EP 07 150085.4, 20/12/2007 US 61/008,476

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

**(72) Inventor(es):** GIAMPAOLO PELLEGATTI; MICHELE GRAZZI; NICOLAS KOKEL; ANTONELLA ANGELINI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COPOLÍMEROS DE PROPILENO COM HEXENO-1 E PELÍCULAS TUBULARES OBTIDAS A PARTIR DESTES, BEM COMO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DO POLÍMERO E PROCESSO DA PELÍCULA TUBULAR**".

A presente invenção refere-se aos copolímeros de propileno com hexeno-1, particularmente adequados para a preparação de películas tubulares e para as películas tubulares compreendendo tais copolímeros.

O setor das películas tubulares constitui uma área de importância sempre crescente em vários segmentos de aplicação, tais como, embalagem para indústria, embalagem para o consumidor, sacos e sacas, películas de laminação, películas de barreira, embalagem de produtos médicos, películas para agricultura, produtos higiênicos e produtos para embalagem.

Uma das razões para isto é que as películas obtidas por sopro têm uma forma tubular que as torna particularmente vantajosas na produção de sacos para uma grande variedade de usos (sacos para lixo urbano, os sacos empregados no armazenamento de materiais industriais para alimentos congelados, sacos transportadores, etc.) quando a estrutura tubular permite o número de juntas de solda necessário para a formação do saco a ser reduzido quando comparado com o uso de películas planas, com consequente simplificação do processo. Além do mais, a versatilidade da técnica da película tubular torna isto possível, simplesmente variando-se os parâmetros de insuflação do ar, para a obtenção de películas tubulares de vários tamanhos, por esse motivo evitando ter de aparar as películas para o tamanho apropriado quando é necessário na técnica de extrusão através de um cabeçote plano.

A orientação da película tubular, que é um parâmetro essencial para o desempenho mecânico, pode ser equilibrada entre a extrusão da película e as direções transversais da película pela escolha correta dos parâmetros de processamento, tais como, taxa de expansão, taxa de depressão, intensidade de resfriamento do ar e velocidade de extrusão e distribuição. Isto vem em combinação com o uso de materiais de baixa fluidez para for-

necer superior desempenho mecânico da película comparado ao processo de película de fundição; de fato, as películas de fundição são com base em elevada fluidez, resinas termoplásticas com baixo peso molecular e geralmente são fortemente orientadas no sentido da máquina, que é a razão para a fragilidade mecânica, tal como, fácil propagação do dilaceramento no sentido de extrusão.

Além disso, as películas tubulares têm propriedades mecânicas homogêneas no sentido transversal em contraste com as películas de fundição, o desempenho mecânico o qual não é constante sobre a espessura da tela devido a distribuição por fusão e variações de temperatura resultante da extrusão da película através de uma matriz plana.

A variação do calibre da película tubular no sentido transversal é facilmente distribuída e igualada com a ajuda da reversão dos dispositivos "haul-off", que permitem a produção de cilindros perfeitamente cilíndrico sem a ocorrência de "anéis de pistão"; por outro lado, no caso do processo de película de fundição, por exemplo, devido ao movimento linear da película resultante da extrusão da película fazendo uso de uma matriz plana, as variações do calibre não podem ser distribuídas em grandes distâncias, mas apenas ligeiramente deslocadas à esquerda e à direita por uma minúscula oscilação transversal do dispositivo de enrolamento, que pode levar aos cilindros para películas com uma forma imperfeita.

Também no caso das películas de fundição, a boa qualidade do cilindro e as propriedades aceitáveis da película no sentido transversal podem ser obtidas apenas por retificação das gotas da margem da película plana; o material de retificação da margem é ou descartado ou reciclado, que atinge um custo, ou realimentado no processo de extrusão, que adiciona complexidade ao processo de película de fundição e também pode gerar problemas na qualidade devido a passagem múltipla das resinas termoplásticas através do extrusor. Além disso, a realimentação da retificação da margem é mais complicada no caso de películas de multicamadas devido à escolha da camada da película em que o material de retificação da margem deve ser adicionado. No caso das películas com multicamadas de barreira

que contêm uma ou mais resina não poliolefinica como uma poliamida, E-VOH ou assim chamado material com camada de ligação, a retificação da margem é geralmente descartada uma vez que pode não ser realimentado ou reciclado devido a considerações de qualidade, que é uma carga adicional de custo relacionada com o processo de película de fundição. Por outro lado, as películas tubulares apresentam propriedades constantes e espessura da película no sentido transversal e, por esse motivo, não requerem a retificação da margem, que evita o custo, material e previne complicações técnicas, tais como, a realimentação da retificação da margem e questões associadas à qualidade.

As resinas termoplásticas mais comuns empregadas na produção de películas tubulares pertencem à família de polietileno dos produtos, tais como, LDPE, LLDPE, MDPE ou HDPE, ou misturas destes, uma vez que estas resinas de polietileno são dotadas de propriedades no estado fundido que permitem às películas serem obtidas com um elevado nível de eficiência de produção e em uma faixa muito ampla de espessuras, sem comprometer a estabilidade da bolha. De qualquer modo empregando-se os materiais de polietileno não é ainda possível obter um equilíbrio totalmente satisfatório de elevada rigidez, elevada clareza, boas propriedades mecânicas e elevada resistência térmica. Deste modo, seria desejável produzir películas tubulares preparadas com ou compreendendo materiais de polímero capazes de fornecer o referido equilíbrio a níveis mais elevados. Em particular, o polipropileno seria um candidato ideal, porque é conhecido por fornecer rigidez melhorada e intensidade na produção, até mesmo em temperaturas acima da temperatura ambiente.

O uso de polímeros com base em polipropileno nas películas tubulares, por outro lado, é particularmente difícil dada as propriedades com escassa processabilidade de polipropileno que dão origem a frequente dilaceramento da bolha, requerendo a redução da produtividade do processo, ou, em todo caso, para a orientação excessiva da película, resultando em uma resistência ao impacto e uma resistência à propagação do dilaceramento no sentido da máquina que são tão baixas quanto para torná-la não utili-

zável. As soluções úteis são propostas em WO 9720888 e WO 97020889, em que as películas tubulares preparadas a partir de combinações complexas são descritas.

De qualquer modo as películas descritas nos referidos documentos não são ainda totalmente satisfatórias porque a produtividade atingível nas linhas da película tubular não está ainda no nível que pode ser obtido com as resinas de polietileno. Além disso, o bom desempenho mecânico comparativamente é obtido pela incorporação do nível elevado de resinas modificadoras suaves que reduzem a rigidez da película necessária para diminuir a calibragem e economia do material no uso e nas aplicações a jusante, também prejudicando a estabilidade da película térmica em relação à película com base em polipropileno não modificado. É também necessário realizar complexas operações de mistura.

É, por esse motive, visto que exista uma necessidade de um material de poliolefina que ao mesmo tempo é de boa processabilidade nas linhas de produção da película tubular sob elevadas condições de produtividade e é capaz de fornecer películas com valiosas propriedades mecânicas juntamente com boa rigidez e resistência térmica.

Recentemente foi surpreendentemente constatado que um bom equilíbrio das propriedades mecânicas, em particular proveniente de resistência ao impacto (por exemplo, resistência ao impacto por queda de dardo) e de resistência à propagação do dilaceramento, podem ser obtidas nas películas tubulares preparadas a partir de novos copolímeros de propileno com hexeno-1 específicos. Devido às quantidades relativamente baixas de hexeno-1, tais copolímeros podem manter a resistência a deformação térmica que é típica para polímeros de propileno.

Além do mais, as referidas películas mostram boas propriedades óptica, em particular opacidade e brilho, e são facilmente obteníveis pelo processamento dos copolímeros da presente invenção nas linhas da película tubular existentes.

Deste modo a presente invenção fornece um copolímero de propileno com hexeno-1 contendo de 5 a 9% em peso, de preferência de 5,5 a

9% em peso, mais de preferência de 6 a 9% em peso, em particular de 6,5 a 9% em peso, de unidades recorrentes derivadas de hexeno-1, o referido copolímero tendo uma temperatura de fusão de 125°C a 140°C, de preferência de 128°C a 139°C, e Índice do Fluxo de fusão (MFR, medido de acordo com  
5 ASTM D 1238, 230°C/2,16 kg, isto é a 230°C, com uma carga de 2,16 kg) de 0,1 a 3 g/10 min.

As referidas quantidades de unidades de hexeno-1 são referentes ao peso total do copolímero.

Os referidos valores de temperatura de fusão são determinados  
10 por calorimetria de varredura diferencial, de acordo com ISO 11357-3, com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto.

As unidades recorrentes derivadas de outros comonômeros, selecionadas em particular a partir de etileno e  $\text{CH}_2=\text{CHR}$   $\alpha$ -olefinas em que R é um radical  $\text{C}_2\text{-C}_8$  alquila, hexeno-1 excluído, podem estar presentes, com a  
15 condição de que as propriedades finais do copolímero não sejam substancialmente agravadas. Os exemplos das referidas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$   $\alpha$ -olefinas são buteno-1, 4-metil-1-penteno, octeno-1. Entre os referidos outros comonômeros, o etileno é preferido.

Indicativamente, a quantidade total de unidades recorrentes derivadas de comonômero(s) diferentes do propileno e do hexeno-1 no copolímero da presente invenção é de 0,5 a 2% em peso, referente ao peso total do copolímero.  
20

A partir da definição acima, é evidente que o termo "copolímero" inclui os polímeros contendo mais do que uma espécie de comonômeros, tal  
25 como, os terpolímeros.

Além do mais, o copolímero da presente invenção é semicristalino, quando tem um ponto de fusão cristalina, e tipicamente tem uma esteorregularidade do tipo isotático.

De preferência, o referido copolímero apresenta pelo menos  
30 uma das seguintes características:

- uma solubilidade em xileno em temperatura ambiente (isto é, cerca de 25°C) igual a ou mais baixo do que 25% em peso, de preferência

igual a ou mais baixo do que 20% em peso;

- índice de Isotaticidade igual a ou maior do que 97%, determinado como por m diads/diads totais empregando RMN C<sup>13</sup>;

- uma distribuição de peso molecular expressa pela relação

- 5  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ , medida pela GPC, (Cromatografia de Permeação de Gel), de 4 a 7.

Foi constatado que a referida combinação acima do Índice do Fluxo de fusão e os valores de temperatura, caracterizando os copolímeros da presente invenção, podem ser obtidos com os processos de polimerização realizados na presença de catalisadores estereoespecíficos Ziegler-Natta suportados nos dialetos de magnésio. Por adequadamente dosar o regulador de peso molecular (de preferência hidrogênio), a referida combinação dos valores do Índice do Fluxo de fusão e dos correspondentes valores de temperatura de fusão é obtida, quando a quantidade de unidades recorrentes derivadas de hexeno-1 está na referida faixa acima a partir de 5 a 15 9% em peso.

O processo de polimerização, que pode ser contínuo ou em batelada, é realizado seguinte as técnicas conhecidas e operando na fase líquida, na presença ou não de diluente inerte, ou na fase gasosa, ou por técnicas líquido-gasosa. É preferível realizar a polimerização na fase gasosa. 20

O tempo de reação da polimerização, a pressão e a temperatura não são críticos, de qualquer modo é melhor se a temperatura fosse de 20 a 100°C. A pressão pode ser atmosférica ou mais elevada.

Como previamente mencionado, a regulação do peso molecular é realizada por empregar reguladores conhecidos, hidrogênio em particular. 25

Os referidos catalisadores estereoespecíficos de polimerização compreendem o produto da reação entre:

1) um componente sólido, contendo um composto de titânio e um composto doador de elétrons (doador interno) suportado no dialeto de magnésio (de preferência cloreto); 30

2) um composto de alquil alumínio (cocatalisador); e, opcionalmente,

3) um composto doador de elétrons (doador externo).

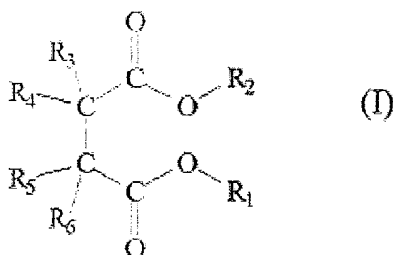
Os referidos catalisadores são de preferência capazes de produzir homopolímeros de propileno tendo um índice isotático mais elevado do que 90% (medido como quantidade de peso da fração insolúvel em xileno em temperatura ambiente).

O componente do catalisador sólido (1) contém como doador de elétrons um composto, de modo geral, selecionado entre os éteres, cetonas, lactonas, compostos contendo átomos N, P e/ou S, e ésteres de ácido mono- e dicarboxílico.

Os catalisadores tendo as características acima mencionadas são bem-conhecidos na literatura da patente; particularmente vantajoso são os catalisadores descritos na Patente dos Estados Unidos 4.399.054 e Patente Européia 45977.

Particularmente adequado entre os referidos compostos doadores de elétrons estão ésteres de ácido ftálico e ésteres de ácido succínico.

Os ésteres de ácido succínico adequados são representados pela fórmula (I):



em que os radicais  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ , igual a ou diferentes de cada um outro, são uma C1-C20 alquila ramificada ou linear, grupo alquilarila, alquenila, cicloalquila, arila ou arilalquila, opcionalmente contendo heteroátomos; os radicais de  $\text{R}_3$  a  $\text{R}_6$  igual a ou diferentes de cada um outro, são hidrogênio ou uma C1-C20 alquila ramificada ou linear, grupo alquilarila, alquenila, cicloalquila, arila ou arilalquila, opcionalmente contendo heteroátomos, e os radicais de  $\text{R}_3$  a  $\text{R}_6$  os quais são ligados ao mesmo átomo de carbono podem ser ligados juntos para formar um ciclo.

$\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  são de preferência C1-C8 alquila, grupos alquilarila, ci-



cicloalquila, arila e arilalquila. Particularmente preferidos são os compostos em que  $R_1$  e  $R_2$  são selecionados a partir de alquilas primárias e em particular alquilas primárias ramificadas. Os exemplos de grupos adequados de  $R_1$  e  $R_2$  são metila, etila, n-propila, n-butila, isobutila, neopentila, 2-etilhexila. Particularmente preferidos são etila, isobutila, e neopentila.

Um dos grupos preferidos de compostos descritos pela fórmula (I) é aquele em que de  $R_3$  a  $R_5$  são hidrogênio e  $R_6$  é uma alquila ramificada, radical alquilarila, cicloalquila, arila e arilalquila tendo de 3 a 10 átomos de carbono. Outro grupo preferido de compostos dentre aqueles da fórmula (I) é aquele em que pelo menos dois radicais de  $R_3$  a  $R_6$  são diferentes de hidrogênio e são selecionados a partir de C1-C20 alquila ramificada ou linear, grupo alquilarila, alquenila, cicloalquila, arila ou arilalquila, opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são os compostos em que os dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados ao mesmo átomo de carbono. Além disso, também os compostos em que pelo menos dois radicais diferentes de hidrogênio são ligados a diferentes átomos de carbono, que é  $R_3$  e  $R_5$  ou  $R_4$  e  $R_6$  são particularmente preferidos.

Outros doadores de elétrons particularmente adequados são os 1,3-diéteres, como ilustrado nos Pedidos de Patente Europeia publicados EP-A-361 493 e 728769.

Como cocatalisadores (2), os mesmos, de preferência, empregam os compostos de trialquil alumínio, tais como Al-trietila, Al-tri-isobutila e Al-tri-n-butila.

Os compostos doadores de elétrons (3) que podem ser empregados como doadores de elétrons externos (adicionados ao composto de Al-alquila) compreendem os ésteres de ácido aromático (tais como, benzoatos alquílicos), compostos heterocíclicos (tais como, o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e o 2,6-di-isopropilpiperidina), e em particular compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR (em que R é um radical de hidrocarboneto). Os exemplos dos referidos compostos de silício são aqueles da fórmula  $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ , em que a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 3 e a soma de (a+b+c) é 4;  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  são radicais de

arila, alquila ou cicloalquila com 1-18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos.

O texiltrimetoxissilano (2,3-dimetil-2-trimetoxissilil-butano) é particularmente preferido.

5 Os previamente referidos 1,3-diéteres são também adequados para serem empregados como doadores externos. No caso em que o doador interno é um dos referidos 1,3-diéteres, o doador externo pode ser omitido.

Os catalisadores podem ser pré-contatados com pequenas quantidades de olefina (prepolimerização), mantendo o catalisador em suspensão em um solvente de hidrocarboneto, e polimerizando em temperaturas do ambiente a 60°C, deste modo produzindo uma quantidade de polímero de 0,5 a 3 vezes o peso do catalisador.

A operação pode também ocorrer em monômero líquido, produzindo, neste caso, uma quantidade de polímero até 1000 vezes o peso do catalisador.

O copolímero da presente invenção pode ainda conter aditivos geralmente empregado para tipos de polímeros de olefina, por exemplo, agentes de clareamento e de nucleação e auxiliares de processamento.

Os agentes adequados de clareamento incluem os acetais de sorbitóis e xilitóis assim como sais de éster de fosfato. Muitos tais agentes de clareamento são descritos na Patente dos Estados Unidos Nº. 5.310.950. Os exemplos específicos de acetais de sorbitóis incluem dibenzilidenossorbitol ou seus derivados substituídos por C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquila, tais como, metildibenzilidenossorbitol, etildibenzilidenossorbitol ou dimetildibenzilidenossorbitol. Os exemplos de agentes de clareamento com sorbitol-acetal adequados comercialmente disponíveis são aqueles nomeados como Millad 3940 e Millad 3988, ambos disponibilizados por Milliken Chemical. Os exemplos específicos de sais de éster de fosfato incluem sal de lítio ou sódio 2,2'-metilenobis (4,6,-di-*terc*-butilfenil)fosfato. Os exemplos de sais de éster de fosfato comercialmente disponíveis para uso como agentes de clareamento incluem ADK estabilizante NA-71 e ADK Estabilizante NA-21, ambos disponibilizados por Amfine Chemical Corp. Os agentes de clareamento particularmente pre-

feridos são 3,4-dimetildibenzilidenossorbitol; alumínio-hidróxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato]; sódio 2,2'-metileno-bis(4,6-ditercbutilfenil) fosfato e outros agentes de clareamento diferentes de sorbitóis e sais de éster de fosfato tais como N,N',N''-tris-isopentil-1,3,5-benzeno-tricarboxoamida, sal de cálcio ou dissódio de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico (1R,2R,3R,4S) ou o agente de nucleação comercial NJ Star PC1. As combinações de qualquer um dos acima podem também ser empregadas.

O agente de clareamento pode ser adicionado ao copolímero da presente invenção por métodos conhecidos, tais como, por mistura por fusão do agente de clareamento e do copolímero sob condição de cisalhamento em um extrusor convencional.

As quantidades preferidas de clareamento que podem ser adicionadas ao copolímero da presente invenção são de até 2500 ppm, mais de preferência de 100 a 2000 ppm em peso (no que diz respeito ao peso total do copolímero e do agente de clareamento).

Os exemplos particulares de auxiliares de processamento são fluoropolímeros, tal como Dynamar FX5911, vendido por 3M, e outros materiais equivalentes de polímero conhecido na técnica.

Como referido previamente, a presente invenção fornece também uma película tubular compreendendo o referido copolímero de propileno com hexeno-1 contendo de 5 a 9% em peso de unidades recorrentes derivadas de hexeno-1, o referido copolímero tendo uma temperatura de fusão de 125°C a 140°C, de preferência de 128°C a 139°C, e Índice do Fluxo de fusão (ASTM D1238, 230°C/2,16 Kg) de 0,1 a 3 g/10 minutos.

A película tubular pode ser preparada pelos processos e com o equipamento relacionado, de modo geral, empregada na técnica das películas tubulares.

A técnica da extrusão da película tubular (também referida como a Película tubular) é bem-conhecida para a produção de películas plásticas finas. O processo envolve a extrusão de uma resina termoplástica fundida através de uma matriz circular, seguido por expansão "tipo bolha" da tela fundida.

A prática padrão favorece simples extrusores de parafusos com diâmetros do barril de 25 a 200 mm para resinas termoplásticas de fusão e homogeneamente fundindo-se e liberando a fusão do polímero para o cabeçote da matriz. Dois diferentes tipos de seções de suprimento, ou lisas ou estriadas, são geralmente empregados.

Os extrusores convencionais com um suprimento liso são, de vez em quando, encontrados na linha da película tubular, mas têm uma faixa estreita de operação para a produção e velocidade do parafuso. Geralmente a produção obtida com uma matriz de dada resistência ao fluxo não aumenta na proporção para um aumento na velocidade do parafuso. Com uma velocidade constante do parafuso, a produção diminui com o aumento da resistência da matriz. A temperatura da fusão torna-se desproporcionalmente elevada com o aumento da pressão e a velocidade do parafuso. Os aquecedores do barril são fixados a fim de que a temperatura da parede do barril aumente na direção do fluxo. O volume da energia necessária para a plastificação é conferida à fusão por forças de cisalhamento, isto é, por converter a energia de acionamento mecânico no calor. A conduta de transporte dos extrusores convencionais é dependente na temperatura do barril extrusor, à medida que a temperatura influencia as condições de fricção no extrusor. A fim de a fusão seja transportada, a fricção entre o plástico e o barril deve ser maior do que entre o plástico e o parafuso. A capacidade do transporte do parafuso é em grande parte regulada pela pressão na frente da ponta do parafuso. Esta pressão, por sua vez, é dependente da taxa de fluxo, da resistência da matriz, da temperatura de extrusão e das características do fluxo da fusão. Por esta razão, a geometria da matriz deve ser introduzida em linha com aquela do parafuso.

Na maioria das vezes, as linhas da película tubular são produzidas com uma seção de suprimento estriado. A fricção é regulada predominantemente pela geometria da parede do barril. A fim de manter uma elevada taxa de transporte, a seção estriada deve ser intensamente resfriada. O esboço do barril extrusor deve garantir boa isolamento térmica entre a seção estriada resfriada e o barril aquecido. As propriedades da matéria-prima que

determinam a taxa de transporte são a densidade, o coeficiente de fricção e em forma de pélete.

Os diferentes mecanismos de transporte em extrusores com estriados e com macias seções de suprimento tornam necessários diferentes geometrias do parafuso. Por exemplo, a profundidade do voo na seção do suprimento de um extrusor com uma seção de suprimento liso deve ser consideravelmente maior do que em um extrusor com uma seção de suprimento estriado. Em ambos os sistemas, os parafusos, de modo geral, têm uma zona de barreira.

O uso das seções de cisalhamento e de misturação é recomendado para praticamente todas as geometrias do parafuso nos extrusores com seções de suprimento estriadas. As seções de cisalhamento garantem em particular a plastificação residual. Graças às elevadas tensões de cisalhamento nos canais de estreita fusão, elas também contribuem para o rompimento aglomerações de carga e pigmentos corantes. O mais muito difundido são as seções de cisalhamento espiral e as seções de cisalhamento Maddock.

Em contraste com as seções de cisalhamento, a principal função das seções da misturação é a distribuição por fusão. Seu efeito de homogeneização deriva de misturação intensiva da fusão. Com exceção do tipo de pino estabelecido, seções de misturação por perfuração transversal e disco entalhado, as seções de misturação em que as cavidades são trabalhadas à máquina na parede interna do barril extrusor e no parafuso, são também adequadas para o processamento das resinas termoplásticas.

Os extrusores permitem produções de linha da película tubular dentre 5 e 1500 kg/h. Quase todos os fabricantes de máquina hoje fornecem equipamento com um comprimento do parafuso de 30 vezes o diâmetro do parafuso (30D) como padrão para simples extrusores de parafusos. Os filtros de fusão retêm as impurezas transportadas no extrusor com os péletes plásticos e evitam a matriz de tornar-se bloqueada ou danificada. Os filtros de fusão são por esse motivo particularmente importante quando da remoagem por remoagem do processamento e do material não virgem. A instalação de

um dispositivo de mudança de tela é aconselhável. Os dispositivos de mudança manual ou semiautomática são de modo geral suficientes.

5 A embalagem da tela no filtro de fusão permite a pressão na frente da ponta do parafuso a ser influenciado. Em muitos casos, a adaptação seletiva da pressão melhora o efeito da homogeneização do parafuso. Somente as telas de aço inoxidável deveriam ser empregadas. As telas de latão ou de cobre podem resultar em catálise, causando a reticulação das resinas termoplásticas, tal como o polietileno.

10 As linhas da película tubular são equiparadas com pelo menos um e com até nove diferentes extrusores alimentando uma montagem da matriz. Os sistemas de coextrusão para a preparação de películas de multicamadas empregam pelo menos dois extrusores alimentando uma montagem comum da matriz. O número de extrusores é dependente do número de diferentes materiais compreendendo a película coextrudada. Para cada um  
15 material diferente, um extrusor diferente é vantajosamente empregado. Deste modo uma coextrusão de cinco camadas pode requerer até cinco extrusores se bem que menos pode ser empregado se duas ou mais das camadas são preparadas do mesmo material. O termo "coextrusão" refere-se aqui ao processo de extrusão de dois ou mais materiais através de uma única matriz  
20 com dois ou mais orifícios dispostos, tal que os extrudados se fundem através de uma estrutura laminar, de preferência antes da refrigeração ou do resfriamento.

No processo da película tubular, a fusão do polímero alimentando a montagem da matriz é forçada através de uma matriz anular. O ar é  
25 introduzido através de um buraco no centro da matriz para explodir o tubo tipo um balão. A bolha que é formada é arrastada ("*hauled-off*") em uma velocidade mais elevada do que a velocidade da saída da matriz. É intensamente resfriada por uma corrente de ar a fim de que a temperatura na linha de geada seja mais baixa do que o ponto de fusão do cristalito. As dimensões da bolha são fixadas aqui. A bolha é em seguida desmontada, aparada  
30 se necessário, e enrolada empregando um sistema de enrolamento adequado.

Nas modernas instalações da película tubular, o sentido comum de extrusão é vertical para cima. Quando produzindo menores formatos de película, as máquinas são ainda empregadas na qual a bolha na película é extrudada para baixo. As películas produzidas por estes processos têm calibres variando de 8 a 250  $\mu\text{m}$ .

As matrizes de mandril espiral com orientação vertical das espirais são quase exclusivamente empregadas para a produção de películas tubulares de camada única. As matrizes de modo geral têm um diâmetro do anel dentre 50 e 2000 mm. A espessura do intervalo da matriz normalmente consiste entre 0,8 e 2,5 mm. A escolha da espessura de intervalo é principalmente dependente da resina termoplástica a ser extrudada. O esboço reologicamente correto da matriz é um maior fator de determinação para a uniformidade do calibre da película.

Por muitos anos, a produção de películas tubulares de multicamadas foi somente possível empregando as matrizes nas quais as correntes de fusão individual foram passadas através de matrizes espirais concentricamente dispostas com orientação vertical dos canais em espirais que são em seguida juntando apenas só antes da saída da matriz.

Agora é mais convencional empregar matrizes "em pilha", que consistem em um número de placas empilhadas – uma para cada corrente de fusão – cada uma contendo um canal de fluxo espiral. As correntes de fusão individuais são fundidas juntas na sucessão. Algumas matrizes em pilha permitem separar o controle de temperatura de cada placa. O caminho de fluxo longo das correntes de fusão fundidas pode provar uma desvantagem em alguns casos.

Muitos fabricantes das máquinas hoje oferecem ambas as matrizes em pilha matrizes e as matrizes em multicamadas. As matrizes em multicamada são, de modo geral, empregadas para a película com até três camadas. As matrizes em pilha são mais geralmente empregadas para películas com cinco e mais camadas.

O resfriamento uniforme ao redor da circunferência da bolha na película é uma importante précondição para garantir a bolha ter diâmetro

mínimo e flutuações de calibre. Um ou mais anéis de resfriamento do ar são empregados para o resfriamento abaixo da bolha fundida emergindo da matriz abaixo da linha de linha de cristalização que se forma na bolha. A corrente de ar gerada por um ventilador é guiada pelo anel de resfriamento em  
5 uma velocidade definida ao longo da superfície externa da bolha. O volume, a velocidade e a temperatura do ar de resfriamento determinam a geometria da bolha na película na zona de expansão da bolha.

A produção da película uniforme na produtividade aumentada demanda o ar de resfriamento com uma temperatura constante. Por esta  
10 razão, o ar ambiente não é recomendado para o resfriamento. O ar resfriado, por outro lado, permite condições de produção uniforme e constante. Além disso, aumenta a capacidade de resfriamento e em consequência a produção de uma linha da película tubular. Deveria ser observado, de qualquer modo, que a temperatura do ar abaixo de 10°C pode causar umidade no ar  
15 para condensar na superfície do anel de resfriamento. Isto em seguida prejudica o processo de produção.

Os únicos anéis de resfriamento mais eficientes são de borda dual. Com este tipo de anel de resfriamento, o ar chega na bolha na película através de duas aberturas de saída. Esta melhora na estabilidade bolha, em  
20 particular durante o processamento das resinas termoplásticas com baixa viscosidade de fusão, que pode, deste modo, ser processada com uma produção comparativamente elevada através do uso de anéis de resfriamento de bordas duplas.

Os anéis de resfriamento do ar podem também ser empregados  
25 em combinação para resfriar a bolha na película tubular nas diferentes posições entre as bordas da matriz e a linha de cristalização. Em uma moderna configuração, dois anéis de ar são empregados em combinação. O anel inferior de ar está convencionalmente fixado à matriz, ao passo que o anel de resfriamento superior pode ser movido para cima ou para baixo para facilitar  
30 a linha de iniciar as operações, porém também precisa de ajuste da posição e da intensidade do fluxo de ar alcançando a superfície externa da bolha.

Quase todas as modernas linhas de extrusão da película tubular



permitem que o ar dentro da bolha na película seja permutado. Esta refrigeração interna do balão (IBC), assim chamada, aumenta a capacidade de resfriamento e contribui para a estabilização da bolha na película, por esse motivo, realçando a capacidade de produtividade do processo da película tubular. A fim de garantir uma permuta bem controlada de ar dentro da bolha na película, o diâmetro da bolha é continuamente monitorado empregando sensores ultrassônicos ou braços de sensoriamento mecânico.

O esboço da facilidade do resfriamento tem uma influência significativa na forma da bolha na película. Tipicamente, a taxa de expansão entre a matriz e o tubo tubular da película seria de 1,5 a 5 vezes o diâmetro da matriz. A depressão entre a espessura da parede fundida e a espessura da película resfriada ocorre em ambas as direções radial e longitudinal e é facilmente controlada pela mudança do volume de ar dentro da bolha e pela alteração da velocidade *\*haul off*. Isto produz película tubular de um melhor equilíbrio das propriedades do que da fundição tradicional ou da película extrudada que é puxada para baixo juntamente com o sentido de extrusão somente.

O tubo de película em seguida continua acima, continuamente em resfriamento, até que passe através dos rolos de estreitamento em que o tubo é aplanado para criar o que é conhecido como um tubo 'chato' de película.

Entre a linha de geada e os quadros de colapso, a bolha na película inflada passa através de uma cesta de calibração que estabiliza a bolha na película e provoca a perturbação no fluxo de resfriamento do ar, deste modo realçando permuta térmica entre o ar resfriado e a superfície da película. A altura e o diâmetro da cesta de calibração podem, de modo geral, ser variados de acordo com o tamanho da bolha e os requerimentos da estabilidade. É comum para os braços com guia ajustável da cesta a ser ajustada com pequenos rolos de PTFE.

Com exceção da tolerância do calibre, o nivelamento é um dos mais importantes critérios de qualidade para a película tubular. Por esta razão, as linhas de extrusão da película tubular devem ser equipadas com um

colapso adequado e dispositivo "*haul-off*". Os dispositivos de colapso com tábuas com madeira ripadas são comuns, porém no equipamento moderno as tábuas de colapso são equipadas com sistemas de escova autogiratória, alumínio ou rolos de fibra de carbono. É muito comum para a posição e o

5    ângulo de colapso da bolha dos triângulos laterais a serem controlados pelos motores. Esta técnica permite o operador da máquina ajustar o dispositivo de colapso rapidamente nas mudanças de tamanho de um painel de controle remoto. Estas facilidades de ajustamento permitem o arrastamento e os vincos laterais a serem evitados.

10            As tábuas de colapso estão posicionadas imediatamente antes do sistema *haul-off* principal, que é preparado por dois calendários giratório mecanicamente regulado, que estão pressionando a bolha desmontada em um tubo plano. Os rolos de pressão revestidos por borracha têm provado ser eficazes para a película *haul-off*. Em muitos casos, somente um dos dois

15    rolos *haul-off* é revestido por borracha. O segundo rolo serve como um rolo frio e ajuda a aumentar a produção da linha de película. Este tubo chato ou desmontado é em seguida levado de volta para baixo da torre de extrusão através de mais rolos.

Até mesmo a engenharia de máquina moderna não pode prevenir as bolhas na película exibindo leves desvios no calibre no sentido transversal. Para prevenir a área grossa e fina de desenvolvimento no rolo da película durante o enrolamento e causando a formação de "anéis de pistão", os fabricantes de máquinas têm novos dispositivos desenvolvidos que desviam as diferenças no calibre da película para lá e para cá durante o enrolamento, permitindo a formação dos cilindros de películas cilíndricas sem as

20    deformações.

25   

Na reversão de dispositivos *haul-off*, as barras de reversão podem ser dispostas horizontalmente ou verticalmente. O benefício dos sistemas verticais é a construção comparativamente simples e o preço. Os sistemas horizontais oferecem os benefícios técnicos, particularmente com película muito ampla e muito fina, mas são muito caros. No íterim dos sistemas de barra de reversão têm mais ou menos sistemas completamente

30

substituídos nos quais a matriz da película ou toda a plataforma extrusora gira em volta.

5 A película planada forma plana é em seguida ou mantida como tal ou as margens da planaforma plana são cortadas para produzir duas folhas de película plana e enroladas nos cilindros. Se mantidas como forma planaplana, o tubo de película pode ser preparado nos sacos, revestimentos ou coberturas por selagem através da espessura da película e cortando para produzir cada saco, revestimento ou cobertura. Isto é feito ou na linha com o processo da película tubular ou em uma fase posterior.

10 O corte final para o tamanho da película é executado diretamente na frente do rolo. A unidade de corte pode assumir a forma de lâminas industriais substituíveis ou como lâminas circulares (corte por cisalhamento) em conjunção com um rolo estriado. Um rolo ajustável de extensão transversal é, de modo geral, instalado na seção de entrada da unidade de corte que  
15 garante execução livre de vinco. Com películas tubulares, as facas de corte são frequentemente empregadas para cortar o tubo plano nas duas telas de película sem perda e sem a retificação da margem empregando dispositivos corte e dispersão interna.

Quando a película de enrolamento, as características de enro-  
20 lamento devem ser adaptadas às propriedades específicas da película tais como procedimento de fricção, rigidez, etc.

A fim de produzir cilindros relativamente duros tal como desejado, a tensão do enrolamento (isto é, a tensão na película) deve permanecer constante quando o diâmetro do cilindro aumenta. O torque de pulsão deve  
25 por esse motivo aumentar com o diâmetro de enrolamento.

Uma distinção é preparada entre três tipos de rolo de acordo com seu esboço básico, em outras palavras rolos de contato, rolos centrais e rolos de abertura. No caso de rolos de contato, um rolo de pressão independentemente regulado é pressionado contra a superfície do cilindro e deste  
30 modo determina o cilindro de enrolamento na rotação. O próprio eixo rolo é normalmente não regulado. O torque e a velocidade do rolo de pressão permanecem constantes durante todo o processo de enrolamento. No caso da

técnica do rolo central, o eixo do rolo é regulado. Consequentemente o torque e a velocidade devem mudar durante o processo de enrolamento a fim de que a tensão do enrolamento e a velocidade *haul-off* permaneçam constantes. O rolo de abertura é uma combinação do rolo de contato e do rolo central, ao passo que o cilindro e o rolo de pressão não contatam uma com a outra; a abertura entre o rolo e o cilindro é mantida constante durante o processo de enrolamento e o rolo de pressão e o eixo rolo é regulado separadamente. A combinação de todos os métodos em um rolo é também possível.

Os modernos rolos de alto desempenho são esboçados a fim de que qualquer um destes três métodos de enrolamento pode ser fixado. Um motor DC reservado com controle característico e tensão impulsiona cada ponto de enrolamento. Além disso, tais rolos são equipados com um sistema de cilindro totalmente automático que também inclui o corte e dispondo da tela de película. A reversão da direção da rotação dos eixos de enrolamento permite a posição dos dois lados da película (por exemplo, no caso do pré-tratamento da superfície) a ser invertida. Graças ao seu esboço modular, os rolos podem ser empregados ou como rolos de única posição para o tubo plano ou como rolos de tandem para películas planas cortadas.

Os principais benefícios da película de fabricação pelo processo da película tubular inclui a capacidade de produzir o tubo (ambos plano e *gusseted*) em uma única operação, para regular a espessura da película e a película pelo controle do volume de ar na bolha, a produção do extrusor e a velocidade do *haul-off*, para eliminar os efeitos, tais como, gota da retificação da margem e a temperatura não uniforme que pode resultar da extrusão da película plana da matriz, para obter orientação biaxial (permitindo uniformidade das propriedades mecânicas), e para produzir película de multicamadas, co-extrudada, para elevadas aplicações de barreira, tal como, embalagem de alimentos.

Deste modo a presente invenção fornece também um processo da película tubular, em que o copolímero de propileno com hexeno-1 da presente invenção é empregado para produzir pelo menos uma camada da pe-

lícula.

No referido processo é preferível operar de acordo com as seguintes principais condições e ajustes:

5 A extrusão é de preferência executada com extrusores com perfuração para suprimento estriado e com um moderno parafuso com um elemento de barreira de trajetória dupla. Ainda, mais de preferência, o parafuso de extrusão é equipado com pelo menos um elemento adicional de misturação.

10 O comprimento do parafuso é de preferência de 20 a 40 vezes o diâmetro do parafuso, mais de preferência de 25 a 35 vezes o diâmetro do parafuso. Mais de preferência, o comprimento do parafuso é de 27 a 33 vezes o diâmetro do parafuso.

As temperaturas do barril e da matriz são de modo geral de 160 a 270°C.

15 Em particular, os ajustes da temperatura do extrusor do barril são de preferência de 160 a 270°C, mais de preferência de 180 a 260°C, em particular de 200 a 250°C.

20 A temperatura da fusão que é obtida com estes \*ajustes de temperatura é de preferência de 210 a 260°C, que pode estar em excesso em relação aos ajustes de temperatura devido à possibilidade de autoaquecimento da fusão do polímero sob condições de tensão de cisalhamento.

A temperatura da matriz é de preferência de 200 a 270°C, mais de preferência de 210 a 250°C, em particular de 220 a 240°C.

25 A extrusão da película de preferência executada na direção vertical ascendente.

A taxa de explosão é de preferência de 2,2 a 4, mais de preferência de 2,4 a 3,6.

30 O diâmetro da matriz pode ser qualquer dimensão de matriz comercial, de 30 mm a 2 m ou mais elevada; de preferência, o diâmetro da matriz é de 100 mm a 1 m, mais de preferência de 150 mm a 650 mm.

O resfriamento da película é executado com os fluídos de resfriamento, que podem ser ou em um estado líquido ou em uma gasosa. No

caso do resfriamento com um meio de resfriamento líquido, a água é o meio de resfriamento preferido, e o sentido de extrusão é de preferência descendente vertical. No caso do resfriamento com um meio de resfriamento gasoso, o ar é o meio de resfriamento preferido, se bem que outros gases, tal como o nitrogênio, pode também ser empregado, e o sentido de extrusão é de preferência vertical ascendente.

No caso de resfriamento gasoso da película, o resfriamento é de preferência feito com pelo menos um anel de resfriamento com borda dual, se bem que um anel de resfriamento de borda única pode também ser empregado. Ainda de preferência, a refrigeração interna do balão (IBC) é empregada. A temperatura do meio de resfriamento é de preferência de 5 a 20°C, mais de preferência de 10 a 20°C, mais de preferência de 8 a 15°C.

Opcionalmente, o resfriamento do ar é executado com dois anéis de ar resfriado, em que o anel inferior de ar (no caso de extrusão da película vertical ascendente) é não móvel na direção vertical e a posição do anel de ar superior pode ser movida na direção vertical, a fim de permitir outro aumento na produtividade em comparação com um único sistema de resfriamento do anel de ar.

A abertura do anel da matriz (abertura da matriz anular) é de preferência igual a ou menor do que 3 mm, mais de preferência igual a ou menor do que 1,8 mm, em particular de 0,6 a 3 ou de 0,6 a 1,8 mm, mais de preferência de 0,8 a 1,8 mm.

As aplicações de película tubular incluem embalagem para indústria (por exemplo, película de contração, película de distensão, capas de distensão, película de saco ou revestimentos do recipiente), embalagem para o consumidor (por exemplo, película de embalagem para produtos congelados, a película de contração para embalagem para transporte, película para embrulhar alimentos, sacos de embalagem, ou película de embalagem de isolamento, de enchimento e de forma), película de laminação (por exemplo, laminação de alumínio ou papel empregado para embalagem, por exemplo, para leite ou café), a película de barreira (por exemplo, película preparada por matérias-primas, tais como, poliamidas e EVOH agindo como uma bar-

reira de oxigênio ou aroma, empregados para alimentos embalados, por exemplo, queijo e carnes frias), películas para embalagem de produtos médicos, película agrícola (por exemplo, película de estufa, película forçando a safra, película de silagem, película de distensão de silagem).

- 5                   A espessura da película da presente invenção é de modo geral abaixo de 250  $\mu\text{m}$ , de preferência abaixo de 150  $\mu\text{m}$ . Pode ser uma película de monocamada ou de multicamada.

Nas películas de multicamada, pelo menos uma camada compreende o copolímero da presente invenção. É preferível que pelo menos a  
10 camada base (também chamado "camada de suporte") compreende os copolímeros da presente invenção. A outra camada(s) pode compreender outras espécies de polímeros.

Os exemplos de polímeros de olefina que podem se empregados para as outras camadas são polímeros ou copolímeros, e suas misturas,  
15 de  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  olefinas em que R é um átomo de hidrogênio ou um radical  $\text{C}_1\text{-C}_8$  alquila.

Particularmente preferidos são os seguintes polímeros:

- a) isotático ou principalmente homopolímeros de propileno isotáticos, e homopolímeros ou copolímeros de etileno, tipo HDPE, LDPE, LLDPE;
- 20 b) Copolímeros de propileno com etileno semicristalinos e/ou  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$   $\alpha$ -olefinas, tal como, por exemplo, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-1-penteno, octeno-1, em que o teor total do comonômero varia de 0,05% a 20% em peso no que diz respeito ao peso do copolímero, ou misturas dos referidos copolímeros com isotático ou principalmente homopolímeros de propileno isotáticos;
- 25 c) copolímeros elastoméricos de etileno com propileno e/ou um  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$   $\alpha$ -olefina, opcionalmente contendo menores quantidades (em particular, de 1% a 10% em peso) de um dieno, tal como, butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, etilideno-1-norborneno;
- 30 d) copolímeros heterofásicos compreendendo um homopolímero de propileno e/ou um dos copolímeros do item b), e uma fração elastomérica compreendendo um ou mais dos copolímeros do item c), tipicamente

preparados de acordo com métodos conhecidos pela mistura dos componentes no estado fundido, ou polimerização sequencial, e de modo geral contendo a referida fração elastomérica nas quantidades de 5% a 90% em peso;

- 5 e) copolímeros ou homopolímeros buteno-1 ou com etileno e/ou outras  $\alpha$ -olefinas.

Os exemplos de diferentes polímeros de poliolefinas, empregáveis para as outras camadas, são poliestirenos, polivinilcloretos, poliamidas, poliésteres e policarbonatos, copolímeros de etileno e vinil álcool (EVOH) e  
10 resinas com "camada de ligação".

Finalmente, as películas da presente invenção podem suportar uma série de operações subsequentes, tal como:

salientando a superfície, ao aquecer a superfície e comprimindo-o contra um rolo de salientação;

- 15 imprimindo, após ter feito a tinta de superfície sensível através da oxidação (por exemplo, chama) ou tratamentos por ionização (por exemplo, tratamento de descarga de corona);

acoplamento com tecido ou película, particularmente de polipropileno, por aquecimento das superfícies e compressão;

- 20 coextrusão com outros materiais poliméricos ou metálicos (por exemplo, película de alumínio);

tratamentos por revestimento (depositando uma camada de alumínio através da evaporação sob vácuo, por exemplo);

- 25 aplicação de uma camada adesiva em uma das duas faces da película, deste modo produzindo uma película adesiva.

Dependendo da espécie específica da película e do tratamento final, a película da presente invenção pode encontrar muitos usos, o mais importante o qual é embalagem de alimentos produtos e mercadoria.

- 30 Os exemplos que seguem são dados para ilustrar a presente invenção sem limitar o propósito.

Os dados relativos aos materiais poliméricos e às películas dos exemplos são determinados por meio dos métodos relatados abaixo.



### Temperatura de fusão (ISO 11357-3)

Determinados por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Uma amostra pesando  $6 \pm 1$  mg, é aquecida a  $200 \pm 1^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  e mantida a  $200 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 2 minutos em corrente de nitrogênio e é depois disso resfriada em uma taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , desse modo mantida nesta temperatura durante 2 minutos para cristalizar a amostra. E em seguida, a amostra é mais uma vez fundida em uma taxa de temperatura elevada de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $200^\circ\text{C} \pm 1$ . A varredura de fusão é registrada, um termograma é obtido, e, com isto, as temperaturas correspondentes aos picos são lidas. A temperatura correspondente para o pico de fusão mais intenso registrado durante a segunda fusão é retirado como a temperatura de fusão.

### Índice do Fluxo de fusão (MFR)

Determinado de acordo com ASTM D 1238, a  $230^\circ\text{C}$ , com uma carga de 2,16 kg.

### Solubilidade em xileno

2,5 g de polímero e 250 ml de xileno são introduzidos em um frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução clara assim obtida é em seguida mantida sob refluxo e agitação por mais 30 minutos. O frasco fechado é em seguida mantido durante 30 minutos em um banho de gelo e água e em banho termostático de água a  $25^\circ\text{C}$  durante 30 minutos também. O sólido assim formado é filtrado em papel de filtragem rápida. 100 ml do líquido filtrado são vertidos em um recipiente de alumínio previamente pesado, que é aquecido em uma placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é em seguida mantido em um forno a  $80^\circ\text{C}$  sob vácuo até o peso constante ser obtido. A porcentagem do peso do polímero solúvel em xileno em temperatura ambiente é em seguida calculada.

### Viscosidade Intrínseca (IV)

Determinada em tetra-hidronaftaleno a  $135^\circ\text{C}$ .

### Isotaticidade e teor de 1-hexeno

Determinados por espectroscopia de RMN  $C^{13}$ .

Os espectros  $^{13}C$ -RMN são adquiridos em um espectrômetro *Bruker DPX-600* operando a 150,91 MHz no Fourier transforma-se na forma a 120°C.

As amostras são dissolvidas em 1,1,2,2-tetracloroetano- $d_2$  a 120°C com uma concentração de 8% de peso/volume. Cada espectro é adquirido com um pulso a 90°, 15 segundos de atraso entre os pulsos e CPD (WALTZ 16) para remover o acoplamento  $^1H$ - $^{13}C$ . Cerca de 1500 transitórios são armazenados em pontos de dados de 32K empregando uma janela espectral de 6000 Hz.

O pico do Propileno CH é empregado como referência interna a 28,83 ppm.

A avaliação da distribuição diad e da composição é obtida a partir de  $S_{\alpha\alpha}$  empregando as seguintes equações:

$$PP = 100 S_{\alpha\alpha} (PP) / \Sigma$$

$$PH = 100 S_{\alpha\alpha} (PH) / \Sigma$$

$$HH = 100 S_{\alpha\alpha} (HH) / \Sigma$$

$$\text{Em que } \Sigma = \Sigma S_{\alpha\alpha}$$

$$[P] = PP + 0,5PH$$

$$[H] = HH + 0,5PH$$

$$\overline{M}_w \text{ e } \overline{M}_n$$

Medida por meio de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), de preferência realizada em 1,2,4-triclorobenzeno; em detalhe, as amostras são preparadas em uma concentração de 70 mg/50 ml de estabilização 1,2,4 triclorobenzeno (250 µg/ml BHT (NÚMERO DE REGISTRO CAS 128-37-0)); as amostras são em seguida aquecidas a 170°C durante 2,5 horas para solubilizar; as medidas são executadas em um Waters GPCV2000 a 145°C em uma taxa de fluxo de 1,0 ml/minuto empregando o mesmo solvente de estabilização; três colunas de Polymer Lab são empregadas em série (Plgel, 20µm misturado ao ALS, 300 X 7,5 mm).

Resistência à ruptura de Elmendorf

Determinada de acordo com ASTM D 1922, ambos no sentido da máquina (MD) e no sentido transversal (TD).

Deformação e resistência à perfuração

- 5 Determinadas a partir da energia necessária para perfurar a película com um êmbolo (50 mm, diâmetro de 4 mm) com uma taxa de 20 mm/minuto, seguido pela medição da deformação.

Opacidade

Determinada de acordo com o método ASTM D 1003.

10 Clareza

Determinada de acordo com ASTM D 1746.

Brilho a 45°

Determinada de acordo com ASTM D 2457.

Teste do dardo

- 15 Determinado de acordo com o método ASTM D 1709A.

Módulo de tração

Determinado de acordo com ASTM D882, ambos no sentido da máquina (MD) e no sentido transversal (TD).

Tensão e Alongamento na Produção e na Ruptura

- 20 Determinadas de acordo com ASTM D 882, ambos no sentido da máquina (MD) e no sentido transversal (TD).

Preparação do Copolímero de Propileno com Hexeno-1

O copolímero é preparado como segue.

- 25 O componente do catalisador sólido empregado na polimerização é um componente catalisador Ziegler-Natta estereoespecífico suportado no cloreto de magnésio, contendo cerca de 2,2% em peso de titânio e diisobutilftalato como doador interno, preparados por analogia com o método descrito em WO 03/054035 para a preparação do componente do catalisador A.

30 Sistema catalisador e tratamento por prepolimerização

Antes de introduzi-lo no reator de polimerização, o componente do catalisador sólido descrito acima é contatado a 15°C durante cerca de 6

minutos com trietil alumínio (TEAL) e texiltrimetoxissilano (2,3-dimetil-2-trimetoxissilil-butano), em uma taxa de peso de TEAL/texiltrimetoxissilano igual a cerca de 7 e em tal quantidade que a taxa de peso de TEAL/componente do catalisador sólido seja igual a cerca de 6.

- 5 O sistema catalisador é em seguida submetido à prepolimerização ao mantê-lo em suspensão em propileno líquido a 20°C durante cerca de 20 minutos antes de introduzi-lo no reator de polimerização.

#### Polimerização

- 10 A polimerização é realizada em um reator de polimerização de fase gasosa por alimentação em um fluxo contínuo e constante do sistema catalisador prepolimerizado, hidrogênio (empregado como regulador de peso molecular), propileno e hexeno-1 no estado gasoso.

As principais condições de polimerização são:

- 15 - Temperatura: 75°C  
- Pressão: 1,6 MPa;  
- taxa molar  $H_2/C_3$ : 0,0005;  
- taxa molar  $C_6/(C_6 + C_3)$ : 0,0453;  
- tempo de permanência: 96 minutos.

Nota:  $C_3$  = propileno;  $C_6$  = hexeno-1.

- 20 A produção de polímero de 8400 g de polímero/g do componente do catalisador sólido é obtida.

As partículas do polímero que saem do reator são submetidas a um tratamento de vapor para remover os monômeros reativos e as substâncias voláteis, e em seguida secas.

- 25 O propileno copolímero resultante contém 7,3% em peso de hexeno-1. Além do mais o referido copolímero de propileno tem as seguintes propriedades:

- 30 - MFR: 0,3 g/10 minutos;  
- Quantidade de fração solúvel em xileno: 18,1% em peso;  
- Valores de temperatura: 132,3°C.

Antes de usá-lo para preparar as películas, o referido copolímero de propileno com hexeno-1 é extrudado com aditivos, deste modo obtendo

os materiais de copolímeros COPO-1 e COPO-2.

O COPO-1 é obtido por extrusão do referido copolímero com 500 ppm em peso de Dynamar FX5911.

5 O COPO-2 é obtido por extrusão do referido copolímero com 500 ppm em peso de Dynamar FX5911 e 1800 ppm em peso de Millad 3988.

O Dynamar<sup>®</sup> FX5911 é um fluoropolímero vendido por 3M para uso como auxiliar de processamento.

O Millad 3988 é um agente de clareamento com base em bis(3,4-dimetildibenzilideno) sorbitol.

10 Exemplos 1 e 2 e Exemplos de Comparação 1 a 4

Três camadas películas são preparadas em uma linha de coextrusão Collin de três camadas. A película do Exemplo 1 é preparada por empregar o COPO-1 para todas as três camadas. A película do Exemplo 2 é preparada por empregar o COPO-2 para todas as três camadas.

15 No Exemplo de Comparação 1, o material de polímero empregado para todas as três camadas é um copolímero de propileno com buteno-1 contendo 15% em peso de buteno-1 e tendo um valor de MFR de 0,8 g/10 minuto previamente extrudado com 500 ppm em peso de Dynamar FX5911.

20 No Exemplo de Comparação 2, o mesmo copolímero de propileno com buteno-1 como No Exemplo de Comparação 1 é empregado para todas as três camadas, mas previamente extrudado com 500 ppm em peso de Dynamar FX5911 e 1800 ppm em peso de Millad 3988.

25 No Exemplo de Comparação 3, o material de polímero empregado para todas as três camadas é copolímero de propileno com etileno contendo 5% em peso de etileno e tendo um valor de MFR de 2 g/10 minuto previamente extrudado com 1800 ppm em peso de Millad 3988.

30 No Exemplo de Comparação 4, o material de polímero empregado para todas as três camadas é um copolímero de propileno com etileno contendo 6,5% em peso de etileno e tendo um valor de MFR de 2,3 g/10 minutos previamente extrudado com 500 ppm em peso de Dynamar FX5911 e 1800 ppm em peso de Millad 3988.

Todas as referidas extrusões com Dynamar FX5911 e Millad

3988 são realizadas em uma extrusora de perfil cogiratório com parafuso duplo-de três *lobes* (tipo ZSK53, razão de comprimento/diâmetro de 20, produzido por Coperion Werner&Pfleiderer) sob atmosfera de nitrogênio nas seguintes condições:

- |   |                        |             |
|---|------------------------|-------------|
| 5 | Velocidade de rotação: | 220 rpm;    |
|   | Produção de extrusor:  | 80 kg/hora; |
|   | Temperatura da fusão:  | 250-260°C.  |

Na referida linha de coextrusão Collin, as taxas de comprimento do parafuso/diâmetro do parafuso são de 30 mm/30 xD para os extrusores A & C ao mesmo tempo que 45 mm/30xD para o B. No sistema IBCS (Sistema de Refrigeração interna do balão) é empregado. Durante os testes de extrusão, a fusão é extrudada através de uma matriz anular com um diâmetro de 100 mm e uma abertura bastante estreita (0,8 mm para os testes). Na saída da matriz, o tubo de fusão é submetido a resfriamento do ar intensivo, imediatamente explodindo a cerca de três vezes o diâmetro da matriz e esticado na direção do fluxo.

As principais condições de operação nos Exemplos 1 e 2 são:

- 20
- Temperatura do barril: 200-240-220-220-220°C;
  - Adaptador de temperatura: 220°C;
  - Temperatura da matriz: 230-250-230-225-230°C;
  - Velocidade do parafuso: 30 rpm para todos os três extrusores;
  - Taxa de explosão: 3,1;
  - Velocidade da linha: 5,3 m/minuto

Nos Exemplos de Comparação 1 e 2, as mesmas condições  
25 como nos Exemplos 1 e 2 são empregadas, exceto para o seguinte:

- Velocidade do parafuso: 50 rpm para todos os três extrusores;
- Taxa de explosão: 3;
- Velocidade da linha: 10 m/min.

Nos Exemplos de Comparação 3 e 4, as mesmas condições  
30 como nos Exemplos 1 e 2 são empregadas, exceto para o seguinte:

- Temperatura do barril: 200-240-220-210-210°C;
- Adaptador de temperatura: 210°C;

- Temperatura da matriz: 240-250-240-250-250°C no Exemplo de Comparação 3 e 230-245-230-230-230°C no Exemplo de Comparação 4;
- Taxa de explosão: 2,8 no Exemplo de Comparação 3 e 2,9 no Exemplo de Comparação 4;

5

- Velocidade da Linha: 7 m/minuto

A espessura final da película das películas é de aproximadamente 50 microns, com uma distribuição de película (em porcentagem) de 20/60/20.

As propriedades das películas assim obtidas são relatadas na

10 Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo Nº		1	2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Elmendorf (MD)	g/µm	1,3	1,1	0,5	0,4	0,2	0,3
Elmendorf (TD)	g/µm	1,8	1,7	1,1	0,8	0,3	0,4
Resistência à perfuração	N	9,7	12,8	7,2	11,1	9,5	7,5
Deformação da perfuração	Mm	10,3	13,7	9,3	13,3	12,3	14,3
Opacidade	%	8,7	4,2	9,0	6,6	7,4	4,0
Clareza	%	96,1	98,1	88,3	87,4	95,0	92,5
Brilho a 45°	‰	63,5	80,0	63,0	69,8	63,8	75,1
Teste do Dardo	g/µm	11,33	7,47	2,27	1,43	1,32	1,54
Módulo de Tração (MD)	Mpa	329	511	587	575	638	480
Módulo de tração (TD)	MPa	321	518	606	645	671	515
Tensão na produção (MD)	MPa	14,1	24,8	22,0	21,5	23,1	18,8
Tensão na produção (TD)	MPa	14,2	23,0	20,3	20,8	22,2	18,5
Alogamento na produção (MD)	%	14,9	15,9	13,1	12,5	15,1	16,0
Alongamento na produção (TD)	%	14,8	15,1	12,5	11,7	13,8	15,0

Exemplo Nº		1	2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Tensão na Ruptura (MD)	MPa	38,1	42,0	36,9	43,5	31,0	37,6
Tensão na Ruptura (TD)	MPa	38,9	34,0	28,5	41,9	30,0	32,9
Alongamento na Ruptura (MD)	%	668	670	700	850	870	1000
Alongamento na Ruptura (TD)	%	718	626	710	990	970	1000

Nota: Comp. = Comparação.



## REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero de propileno com hexeno-1, caracterizado pelo fato de que contém de 5 a 9% em peso de unidades recorrentes derivadas de hexeno-1, o referido copolímero tendo uma temperatura de fusão de 125°C a 140°C e Índice do Fluxo de fusão (ASTM D1238, 230°C/2,16 kg) de 0,1 a 3 g/10 min.

2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que tem uma solubilidade em xileno em temperatura ambiente igual a ou mais baixa do que 25% em peso.

3. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que contém um agente de clareamento.

4. Processo de polimerização para a preparação do polímero, como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser realizado na presença de um catalisador estereoespecífico Ziegler-Natta compreendendo um componente sólido contendo um composto de titânio e um composto doador de elétrons suportado no cloreto de magnésio, um composto de alquil alumínio e um composto doador de elétrons externos.

5. Processo de polimerização de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o composto doador de elétrons externos é selecionado a partir de compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, em que R é um radical hidrocarboneto.

6. Processo de polimerização de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o composto doador de elétrons externos é texiltrimetoxissilano.

7. Película tubular, caracterizada pelo fato de que compreende o copolímero de propileno com hexeno-1, como definido na reivindicação 1.

8. Película tubular de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que tem a espessura abaixo de 250 µm.

9. Embalagem para alimentos e mercadorias, caracterizada pelo fato de que compreende a película tubular, como definida na reivindicação 7.

10. Processo da película tubular, caracterizado pelo fato de que o copolímero de propileno com hexeno-1, como definido na reivindicação 1,

é empregado para produzir pelo menos uma camada de película.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que é realizado sob as seguintes condições:

- comprimento do parafuso de 20 a 40 vezes o diâmetro do para-  
5   fuso;
- temperaturas da matriz e barril de 160 a 270°C;
- abertura anular da matriz igual a ou menor do que 3 mm;
- taxa de explosão de 2,2 a 4;
- Temperatura média de resfriamento de 5 a 20°C.