



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

(21) PI 0721278-0 A2



* B R P I 0 7 2 1 2 7 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 05/12/2007

(43) Data da Publicação: 08/04/2014

(RPI 2257)

(51) Int.Cl.:

C08F 10/00

(54) Título: FILMES DE POLIPROPILENO COM
GRANDE ENCOLHIMENTO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2006 EP 06 126749.8,
22/12/2006 US 60/876,735

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.R.L.

(72) Inventor(es): Claudio Cavaliere, Michele Grazzi

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063344 de
05/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/074636de
26/06/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FILMES DE POLIPROPILENO COM GRANDE ENCOLHIMENTO"**.

A presente invenção refere-se a filmes à base de polipropileno mono-orientados que têm uma alta taxa de encolhimento e a artigos obtidos com os mesmos. Em particular, as composições de polipropileno aqui descri-
5 tas a seguir são adequadas para aplicação na produção de rótulos a serem usados no campo das embalagens em que elas combinam o grande encolhimento com boas propriedades mecânicas e ópticas.

Em muitos campos tecnológicos os plásticos estão se tornando
10 o material de escolha que substitui outros materiais como vidro, metais etc. Um daqueles campos é certamente a embalagem de bebidas em que os plásticos estão se tornando o material dominante com o cloreto de polivinila e o tereftalato de polietileno sendo os mais empregados. Habitualmente, os frascos ou as latas são planos, sem indicação em relação à origem, os in-
15 gredientes e ao produtor do seu conteúdo. Toda tal informação é fornecida separadamente por meio do rótulo que é sucessivamente aplicado ao frasco ou à lata. Para se aplicar o rótulo muitas tecnologias de aplicação de rótulos são substituídas pela aplicação de rótulo em luva e a aplicação de rótulo encolhido alimentado por rolo estando entre as mais importantes. Na tecnolo-
20 gia de aplicação de rótulo em luva, primeiro é criada uma luva por um pedaço de filme em rolo mono-orientado e então esta é deixada cair sobre a garrafa para encapsulá-la. A luva com a garrafa dentro da mesma é então pas-sada em uma estufa cujo aquecimento faz com que o rótulo de filme encolha e fique perfeitamente aderido ao formato da garrafa. O princípio é o mesmo
25 na tecnologia alimentada por rolo com a diferença de que a luva ao redor da garrafa é criada ao redor da garrafa pela rotação simultânea da própria garrafa e do rolo de filme adjacente o que permite que o filme envolva a garrafa. Em ambas as tecnologias, o material com o qual são obtidos os filmes mo-no-orientados que originam os rótulos, é habitualmente o mesmo do qual
30 são feitas a garrafa ou as latas que é o cloreto de polivinila ou o tereftalato de polietileno. Estes materiais se adaptam perfeitamente aos requisitos técnicos para a aplicabilidade e em particular ao alto encolhimento que os tor-

nam capazes de criar rótulos perfeitamente aderentes até mesmo quando o formato da garrafa implica seções de diâmetros muito diferentes entre si por causa da necessidade de se conferir funções especiais às garrafas, como facilitar o manuseio ou fornecer um efeito estético. No entanto, uma outra característica destes materiais quando transformado em rótulos é o fato de que eles todos são dotados de uma densidade maior do que a da água e que portanto eles não podem ser separados do resto dos componentes da garrafa, da própria garrafa e dos fechamentos, por meio de sistemas de flutuação em água pois todos afundariam. Este último aspecto juntamente com custos relativamente altos constitui uma grande desvantagem para estes materiais especialmente nestes tempos em que a questão de impacto ambiental está se tornando tão urgente.

Os materiais à base de poliolefina são dotados de uma densidade inferior à da água e isto tornaria os mesmos adequados a sistemas de reciclagem à base de água. No entanto, a sua aplicabilidade não tem sido de interesse prático até agora por causa de sua capacidade de encolhimento bastante limitada e/ou de um equilíbrio insuficiente entre o encolhimento e as propriedades mecânicas. Em particular, em relação ao polipropileno, embora os produtos mais cristalinos como homopolímero ou polipropileno desordenado convencional tenha propriedades limitadas de encolhimento, o menos cristalino ou amorfo pode ser dotado de suficiente capacidade de encolhimento, não satisfazem as propriedades mecânicas necessárias.

Para resolver o problema têm sido propostas várias soluções. Na EP457568 é sugerido mesclar polipropileno isotático com uma quantidade substancial de polibuteno de baixo índice de fusão para aumentar as propriedades de encolhimento. Na WO 01/070500 é proposto preparar um filme em multicamada que tenha propriedades de encolhimento que combinem uma camada externa A feita de uma composição de propileno que compreende um copolímero de propileno-etileno com até 5 % em peso de etileno e um terpolímero de propileno-etileno- C_4 - C_8 alfa olefina com até 5 % de etileno e uma camada do cerne B feita de uma composição de polímero de propileno heterofásica. Sem levar em conta as propriedades finais, am-

bas as sugestões apresentam a desvantagem de que elas introduzem complexidade adicional e de custo ao sistema pois elas aumentam o número de diferentes materiais ou o número de camadas ou, nos últimos documentos de ambos.

5 É, entretanto, ainda sentida a necessidade de um material reciclável, de preferência simples a ser transformado em filmes que tenham grande encolhimento e boas propriedades mecânicas.

 O Requerente descobriu surpreendentemente que quando os filmes mono-orientados forem feitos de um tipo especial de material polímero de propileno eles são capazes de satisfazer as necessidades mencionadas
10 acima. Portanto, constitui um objetivo da invenção um filme mono-orientado que tenha uma taxa de encolhimento a 100° C de pelo menos 15 % e pelo menos uma camada da qual compreende um copolímero de propileno com etileno e opcionalmente outras olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ em que R é
15 um grupo alquila que contém desde 2 até 10 átomos de carbono, tendo pelo menos 5,5 % em peso de etileno, uma vazão de massa fundida de acordo com ISO 1133 (230° C, 2,16 Kg) menor do que 10 e uma fração de polímero solúvel em xileno a 25° C na faixa de desde 14 até 30% em peso baseado no peso total do dito copolímero. Em toda o presente pedido de patente o
20 termo mono-orientado significa um filme em que a proporção entre a taxa de esticamento em uma direção e a taxa de esticamento na direção perpendicular for mais alta do que 2 e de preferência mais alta do que 4. Os filmes mono-orientado descritos no presente pedido de patente têm de preferência uma proporção entre a taxa de esticamento em uma direção e a taxa de es-
25 ticamento na direção perpendicular mais alta do que 5 e mais preferivelmente mais alta do que 6.

 De preferência, o teor de etileno é de pelo menos 6 % em peso e mais preferivelmente compreendida entre 6 e 7,5 % em peso.

 O valor da vazão da massa fundida de acordo com ISO 1133
30 (230° C, 2,16 Kg) é de preferência menor do que 8 g/10 minutos, mais preferivelmente menor do que 5, até mesmo mais preferivelmente na faixa de 0,5-4 g/10 minutos e em um aspecto particularmente preferido de desde 0,9 até

3,5.

A fração de polímero solúvel em xileno a 25° C de preferência está na faixa de desde 15 até 25 % em peso. A fração de polímero solúvel em xileno é determinada de acordo com o processo descrito a seguir.

5 De preferência os ditos copolímeros têm um ponto de fusão determinado por meio de DSC de acordo com o método descrito a seguir menor do que 140° C e de preferência menor do que 138° C.

A distribuição de peso molecular da composição de polímero de propileno da invenção medida pelo método apresentado a seguir é mais alta
10 do que 3,5 e de preferência mais alta do que 4.

As composições de polímero de propileno da invenção tipicamente têm um módulo de flexão menor do que 700 MPa, de preferência na faixa de desde 400 até 600 MPa e uma temperatura de transição dúctil / frágil não maior do que 5° C, de preferência na faixa de - 20 até 0° C em seu
15 estado não nucleado. Além disso, as ditas composições de polímero de propileno tipicamente têm um valor de turbidez medido em uma placa de 1 mm não maior do que 40 %.

As composições de polímero de propileno da presente invenção podem ser preparadas por polimerização do dito monômero seja no reator
20 de polimerização na fase gasosa como na fase líquida.

De preferência, o estágio de polimerização é realizado na presença de um catalisador de Ziegler-Natta heterogêneo altamente estereoespecífico. Os catalisadores de Ziegler-Natta adequados para produzir as composições de polímero de propileno da invenção compreendem um com-
25 ponente catalisador sólido que compreende pelo menos um composto de titânio que tenha pelo menos uma ligação de titânio-halogênio e pelo menos um composto doador de elétrons (doador interno), ambos suportados sobre cloreto de magnésio. Os sistemas de catalisadores de Ziegler-Natta também compreendem um composto organo-alumínio como co-catalisador essencial
30 e opcionalmente composto doador de elétrons externo.

Os sistemas de catalisadores adequados são descritos nas patentes Européias EP 45977, EP 361494, EP 728769, EP 1272533 e no pedi-

do de patente internacional WO 00/63261. De preferência, o componente catalisador sólido compreende Mg, Ti, halogênio e um doador de elétrons selecionado entre ésteres de ácidos ftálicos divulgados na EP 45977 e em particular de ftalato de diisobutila ou ftalato de dihexila ou ftalato de dietila e misturas dos mesmos.

De acordo com um método preferido, o componente catalisador sólido pode ser preparado por reação de um composto de titânio de 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 derivando de um aduto de fórmula $MgCl_2-PROH$, em que p é um número entre 0,1 e 6, de preferência entre 2 e 3,5 e R é um radical hidrocarboneto que tem 1-18 átomos de carbono. O aduto pode ser preparado adequadamente em forma esférica por misturação de álcool e cloreto de magnésio na presença de um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduto, que opera sob condições de agitação à temperatura de fusão do aduto (100-130° C). Então, a emulsão é rapidamente resfriada, causando desse modo a solidificação do aduto na forma de partículas esféricas. Exemplos de adutos esféricos preparados de acordo com este procedimento são descritos na US 4.399.054 e na US 4.469.648. O aduto assim obtido pode ser reagido diretamente com o composto de Ti ou ele pode ser sujeito anteriormente a uma desalcoolização controlada termicamente (80-130° C) de modo a obter um aduto em que o número de moles de álcool geralmente é menor do que 3, de preferência entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto de Ti pode ser realizada por suspensão do aduto (desalcoolizado ou como tal) em $TiCl_4$ gelado (geralmente a 0° C); a mistura é aquecida até 80-130° C e mantida a esta 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 elétrons pode ser repetido uma ou mais vezes. Geralmente, o succinato de fórmula (I) é usado na proporção molar em relação ao $MgCl_2$ de desde 0,01 até 1, de preferência, de desde 0,05 até 0,5. A preparação de componentes do catalisador em forma esférica é descrita, por exemplo, no pedido de patente Européia EP-A-395083 e no pedido de pa-

tente Internacional WO 98/44001. Os componentes sólidos do catalisador obtidos de acordo com o método a seguir apresentam uma área superficial (por método B.E.T.) geralmente entre 20 e 500 m²/g e de preferência entre 50 e 400 m²/g e uma porosidade total (pelo método B.E.T.) mais alta do que 0,2 cm³/g de preferência entre 0,2 e 0,6 cm³/g. A porosidade (método Hg) devida a poros com raios de até 10.000 Å geralmente está na faixa de desde 0,3 até 1,5 cm³/g, de preferência desde 0,45 até 1 cm³/g.

O composto organo-alumínio é de preferência um alquil-Al selecionado entre os compostos trialquil alumínio, tais como, por exemplo, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar misturas de trialquilaluminios com halogenetos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como AlEt₂Cl e Al₂Et₃Cl₃. Os compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem compostos de silício, éteres, ésteres tal como 4-etoxibenzoato de etila, aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2, 2, 6, 6-tetrametil piperidina, cetonas e os 1, 3-diéteres. Uma outra classe de compostos doadores externos preferidos é a de compostos de silício de fórmula Ra⁵Rb⁶Si(OR⁷)_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; R⁵, R⁶ e R⁷, são radicais alquila, cicloalquila ou arila com 1-18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. Particularmente preferidos são metilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e 1, 1, 1, trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxissilano e 1, 1, 1, trifluoropropil-metildimetoxissilano. O composto doador de elétron externo é usado em uma quantidade tal para fornecer uma proporção molar entre o composto organo-alumínio e o dito composto doador de elétron de desde 0,1 até 500.

Como mencionado antes, o processo de polimerização pode ser realizado em reatores contínuos ou em batelada em fase gasosa e/ou em fase líquida, em reatores contínuos ou em batelada, tais como em reatores de leito fluidizado ou em suspensão. O sistema catalítico pode ser pré-contactado (pré-polimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O

peso molecular da composição de polímero de propileno é regulada usando-se reguladores conhecidos, tal como hidrogênio.

De acordo com uma modalidade preferida, o polímero copolímero de propileno é produzido por um processo de polimerização em fase gasosa realizado em pelo menos duas zonas de polimerização interligadas. O
5 dito processo de polimerização é descrito na patente Européia EP 782587.

O processo é realizado em uma primeira e em uma segunda zonas de polimerização interligadas às quais são alimentados propileno e etileno ou propileno e alfa-olefinas na presença de um sistema catalisador e do
10 qual o polímero produzido é descarregado. As partículas de polímero que estão em crescimento escoam através das ditas zonas de polimerização (tubo ascendente) sob condições de fluidização rápida, saem da dita primeira zona de polimerização e entram na segunda das ditas zonas de polimerização (tubo descendente) através das quais elas escoam em uma forma densi-
15 ficada sob a ação da gravidade, saem da dita segunda zona de polimerização e são reintroduzidas na dita primeira zona de polimerização, estabelecendo desse modo uma circulação de polímero entre as duas zonas de polimerização. Geralmente, as condições de fluidização rápida na primeira zona de polimerização são estabelecidas por alimentação da mistura gasosa
20 de monômeros abaixo do ponto de reintrodução do polímero em crescimento na dita primeira zona de polimerização. A velocidade do gás de transporte para a primeira zona de polimerização é mais alta do que a velocidade de transporte sob as condições de operação e está normalmente entre 2 e 15 m/s. Na segunda zona de polimerização, na qual o polímero escoar em forma
25 densificada sob a ação da gravidade, são atingidos altos valores de densidade do sólido que se aproximam da densidade aparente do polímero; pode ser assim obtido um ganho positivo em pressão ao longo da direção do fluxo, de modo que se torne possível reintroduzir o polímero na primeira zona de reação sem a ajuda de meios mecânicos. Desta maneira, é estabelecida
30 uma circulação em "circuito fechado", que é definida pelo equilíbrio de pressões entre as duas zonas de polimerização e pela perda de carga introduzida no sistema. Opcionalmente, um ou mais gases inertes, tal como nitrogê-

nio ou um hidrocarboneto alifático, são mantidos nas zonas de polimerização, em quantidades tais que a soma das pressões parciais dos gases inertes esteja de preferência entre 5 e 80 % da pressão total dos gases. Os parâmetros de operação tais como, por exemplo, a temperatura, são aqueles que são habituais nos processos de polimerização de olefina em fase gasosa, por exemplo, entre 50° C e 120° C. O processo pode ser realizado sob uma pressão de operação de entre 0,5 e 10 MPa, de preferência de entre 1,5 e 6 MPa. De preferência, os vários componentes catalisadores são alimentados para a primeira zona de polimerização, em qualquer ponto da dita primeira zona de polimerização. No entanto, eles também podem ser alimentados em qualquer ponto da segunda zona de polimerização. Podem ser usados reguladores de peso molecular conhecidos na técnica, particularmente hidrogênio, para regular o peso molecular do polímero em crescimento.

O copolímero de propileno usado para a preparação dos filmes da presente invenção também podem compreender aditivos comumente empregados no campo da poliolefina, tais como antioxidantes, estabilizadores à luz, agentes de nucleação, antiácidos e colorantes. O filme mono-orientado de acordo com a invenção pode ser preparado por tecnologias conhecidas tais como orientação seqüencial ou simultânea quando as proporções de esticamento nas duas direções perpendiculares foram ajustadas cuidadosamente. Além disso, qualquer linha de extrusão de filme, seja moldado ou insuflado equipado com unidades pós-esticamento a frio (isto é, rolos) pode ser adequada para a produção de filme para a presente invenção.

Como já mencionado a aplicação principal dos filmes da invenção está na preparação de rótulos com encolhimento seja pela aplicação de rótulo em luva como pela aplicação de rótulo com encolhimento alimentado por rolo em que os filmes da invenção oferecem grande encolhimento combinado com boas propriedades mecânicas e fácil capacidade de reciclagem. De preferência, os filmes de acordo com a invenção são aplicados a aplicação de rótulo com encolhimento alimentado por rolo. Em particular a taxa de encolhimento a 100° C determinada com o método apresentados a seguir é

maior do que 15 % e de preferência maior do que 20 %. Quando for aplicada uma temperatura mais alta (tal como 110° C) a taxa de encolhimento é maior do que 30 % e de preferência na faixa de desde 32-42 %.

Os exemplos a seguir são fornecidos para ilustrar e não para
5 limitar a presente invenção.

Exemplos

Os dados dos materiais de polímero de propileno foram obtidos de acordo com o seguintes métodos:

Fração solúvel em xileno

10 2,5 g de polímero e 250 mL de o-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 assim obtida é então mantida sob refluxo e agitação durante mais 30 minutos. O frasco fechado é então mantido durante 30 minutos em um
15 banho de gelo e água e o banho-maria termostático a 25° C durante 30 minutos da mesma forma. O sólido assim obtido é filtrado em papel para filtração rápida e o líquido filtrado é dividido em duas alíquotas de 100 ml. Um alíquota de 100 ml do líquido filtrado é despejada em um recipiente de alumínio pesado previamente, que é aquecido sobre uma placa de aquecimento
20 sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é então mantido em uma estufa a 80° C sob vácuo até que seja obtido um peso constante. O resíduo é pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Teor de comonômero (C2)

25 Por espectroscopia IV.

Razão molar de gases de alimentação

Determinada por cromatografia gasosa

Vazão de massa fundida (MFR)

Determinada de acordo com ISO 1133 (230° C, 2,16 Kg)

30 Módulo de Tração

Determinada de acordo com ISO 178

Temperatura de transição dúctil / frágil (D/B)

De acordo com este método a resistência bi-axial ao impacto é determinada através do impacto com um martelo de forja automático, computadorizado.

Os corpos de prova circulares são obtidos por corte com um puncionador manual circular (com 38 mm de diâmetro). Eles são condicionados durante pelo menos 12 horas a 23° C e 50 RH e então colocados em um banho termostático à temperatura de testagem durante 1 hora. A curva de força-tempo é detectada durante o impacto de um martelo de forja (de 5,3 kg, puncionador hemiesférico com um diâmetro de 12,7 mm (0,5 polegada) em um corpo de prova circular em repouso sobre um suporte de anel. A máquina usada é uma do tipo CEAST 6758/000 modelo n°. 2.

Uma temperatura de transição_D/B é a temperatura à qual 50 % das amostras sofrem ruptura frágil quando submetidos ao teste de impacto mencionado acima.

As placas para medidas D/B, que têm dimensões de 127 x 127 x 1,5 mm são preparadas de acordo com o método a seguir.

A prensa para injeção é do tipo Negri Bossi™ (NB 90) com uma força de aperto de 90 toneladas.

O molde é uma placa retangular (127 x 127 x 1,5 mm).

Os parâmetros principais do processo são apresentados a seguir:

Pressão contrária (bar): 20

Tempo de injeção (s): 3

Pressão máxima de Injeção (MPa): 14

Pressão Hidráulica de Injeção (MPa): 6-3

Primeira pressão hidráulica de retenção (MPa): 4 ± 2

Primeiro tempo de retenção (s): 3

Segunda pressão hidráulica de retenção (MPa): 3 ± 2

Segundo tempo de retenção (s): 7

Tempo de Resfriamento (s): 20

Temperatura do Molde (° C): 60

A temperatura de fusão está entre 220 e 280° C.

Turbidez (em uma placa de 1 mm)

De acordo com o método usado, corpos de prova de 5 x 5 cm são placas moldadas cortadas de 1 mm de espessura e o valor da turbidez é medido usando-se uma unidade fotométrica de Gardner ligada a um medidor de turbidez Hazemeter UX-10 ou a um instrumento equivalente que tem fonte de luz G. E. 1209 com filtro "C". São usadas amostras de referência de turbidez conhecida para calibração do instrumento. As placas a serem testadas são produzidas de acordo com o método a seguir.

As placas de 75 x 75 x 1 mm são moldadas com uma Máquina de Moldagem por Injeção GBF Plastiniector G235/90, 90 toneladas sob as seguintes condições de processamento:

Velocidade de rotação do parafuso: 120 rpm
 Pressão contrária: 10 bar
 Temperatura de fusão: 260° C
 Tempo de injeção: 5 segundos
 Mudança para manter a pressão: 50 bar
 Primeiro estágio de manutenção de pressão: 30 bar
 Segundo estágio de pressão: 20 bar
 Perfil de manutenção de pressão:
 Primeiro estágio 5 segundos
 Segundo estágio 10 segundos
 Tempo de resfriamento: 20 segundos
 Temperatura da água do molde: 40° C

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

Determinadas por DSC com uma variação de temperatura de 20° C por minuto

Preparação do filme e avaliação de encolhimento

Preparation of the OPP film

O polímero foi moldado por compressão em uma máquina CAR-VER machine a 230°C para obter uma placa com 0,5 mm de espessura e 60 x 60 mm que foi esticada usando-se uma máquina para esticamento TM-Long a uma temperatura de estura de 80° C. A proporção de esticamento foi

de 1 x 7 para obter um filme monoorientado que tenha aproximadamente 80 µm de espessura.

- Medida de encolhimento

5 A medida de encolhimento foi determinada colocando-se amostras de filme de 200 x 20 mm em uma estufa com circulação de ar. O tempo de residência na estufa foi de 180 segundos (+/- 5 segundos) a diferentes temperaturas do ar (100-110° C). O cálculo do encolhimento final do filme foi determinado pela relação a seguir:

$$\text{Encolhimento do Filme} = (L_i - L_f) / L_i * 100$$

10 sendo L_i = Dimensão inicial do filme

L_f = Dimensão do filme depois do tratamento em estufa

As medidas foram feitas quando o filme atingiu a temperatura ambiente (aprox. 15 - 20 minutos)

Exemplo 1

15 O catalisador de Ziegler-Natta foi preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48-55 da Patente Européia EP 728769. Foi usado trietilalumínio (TEAL) como um co-catalisador e diciclopentildimetoxissilano como doador externo, com as proporções em peso indicadas na Tabela 1.

20 O copolímero de propileno etileno foi preparado no processo de polimerização realizado em um reator de polimerização em fase gasosa que compreende duas zonas de polimerização interligadas, um tubo ascendente e um tubo descendente, como descrito na Patente Européia EP 782587. As condições de operação estão indicadas na Tabela 1.

25 As partículas de polímero que saem do reator foram sujeitas a um tratamento para remover os monômeros que não reagiram e secaram.

As composições de polímero de propileno foram adicionadas com os aditivos indicados na Tabela 2 e extrusadas em uma extrusora de parafuso duplo Berstorff (L/D = 33) sob as seguintes condições de operação:

30 Temperatura da seção de alimentação: 190-210° C

Temperatura de fusão: 240° C

Temperatura da seção da matriz: 230° C

Vazão: 16 Kg/h

Velocidade de rotação: 250 rpm

As propriedades medidas nas amostras são coletadas na Tabela 2 juntamente com os resultados de encolhimento obtidos pelos filmes formados pelo copolímero obtido de acordo com a descrição apresentada acima.

5 Exemplos 2-3

O copolímero de propileno/etileno obtido como descrito no exemplo 1 teve a sua viscosidade reduzida (foi visbroken) com o uso de peróxido de acordo com técnicas conhecidas até um índice de fusão de 2 e 6 respectivamente. As propriedades medidas nas amostras são coletadas na Tabela 2 juntamente com os resultados de encolhimento obtidos pelos filmes formados pelo copolímero obtido de acordo com a descrição apresentada acima.

Tabela 1

EXEMPLO		1
TEA / Doador	g/g	6
TEA / Catalisador	g/g	3
Temperatura	°C	78
Pressão	mPa	27
H ₂ /C ₃	Mol/mol	0,0020
C ₂ /(C ₂ +C ₃) Tubo ascendente	Mol/mol	0,09
C ₂ /(C ₂ +C ₃) Tubo descendente		0,025
Propriedades do polímero de grau para reator		
MFR	g/10'	0,6
C ₂	% em peso	% em peso
X.S.	% em peso	17,7

Tabela 2

EXEMPLO		1	2	3
Irganox B215	% em peso	0,18	0,18	0,18
DHT4A	% em peso	0,05	0,05	0,05
Luperox 101	% em peso	0,105	0,105	0,105
Millad 3988	% em peso	0,18	0,18	0,18
Oil OB 22 AT	% em peso	0,05-	0,05-	0,05-
MIL	g/10'	0,9	6	2
Módulo de Tração	mPa	410	400	480
Temperatura de transição D/B	°C	-12,3	-10,7	-9,5
Turbidez (sobre placa de 1 mm)	%	19,9	37,4	-
Temperatura de fusão	°C	129,0	135,0	132,2
Encolhimento @ 100°C	%	22,5	20,1	21,3
Encolhimento @ 110°C	%	37,5	34,6	35,9

REIVINDICAÇÕES

1. Filme mono-orientado que tem uma taxa de encolhimento a a 100° C de pelo menos 15 % e pelo menos uma camada do qual compreende um copolímero de propileno com etileno e opcionalmente outras olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ em que R é um grupo alquila que contém desde 2 até 10 átomos de carbono, que tem pelo menos 5,5 % em peso de etileno, uma vazão no estado fundido de acordo com ISO 1133 (230° C, 2,16 Kg) menor do que 10 e uma fração de polímero solúvel em xileno a 25° C na faixa de desde 14 até 30 % em peso baseado no peso total do dito copolímero.
2. Filme mono-orientado de acordo com a reivindicação 1, em que o teor de etileno no copolímero de propileno-etileno é de pelo menos 6 % em peso.
3. Filme mono-orientado de acordo com a reivindicação 1 em que o valor da vazão no estado fundido de acordo com ISO 1133 é menor do que 5.
4. Filme mono-orientado de acordo com a reivindicação 1 em que a fração de polímero solúvel em xileno a 25° C de preferência está na faixa de desde 15 até 25 % em peso.
5. Filme mono-orientado de acordo com a reivindicação 1 em que os copolímeros têm um ponto de fusão determinado por DSC menor do que 140° C.
6. Filme mono-orientado de acordo com a reivindicação 1 que tem uma taxa de encolhimento a 100° C maior do que 20 %.
7. Filme mono-orientado de acordo com a reivindicação 1 que tem uma taxa de encolhimento a 110° C maior do que 30 %.
8. Rótulos de encolhimento obtidos por filmes mono-orientados de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7.

RESUMO

Patente de Invenção: **"FILMES DE POLIPROPILENO COM GRANDE ENCOLHIMENTO"**.

5 A presente invenção refere-se a um filme mono-orientado que tem uma taxa de encolhimento a 100° C de pelo menos 15 % e pelo menos uma camada do qual compreende um copolímero de propileno com etileno e
10 opcionalmente outras olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ em que R é um grupo alquila que contém desde 2 até 10 átomos de carbono, que tem pelo menos 5,5 % em peso de etileno, uma vazão no estado fundido de acordo com ISO 1133 (230° C, 2,16 Kg) menor do que 10 e uma fração de polímero solúvel em xileno a 25° C na faixa de desde 14 até 30 % em peso baseado no peso total do dito copolímero. Os ditos filmes são particularmente adequados para a fabricação de rótulos de encolhimento.