



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

(11) **PI0108586-7 B1**

(22) Data de Depósito: 13/12/2001
(45) Data da Concessão: 08/02/2011
(RPI 2092)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 5/18

(54) Título: **FILMES DE POLIPROPILENO BIORIENTADO (BOPP) E COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA DE PROPILENO.**

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2000 EP 00204740.5

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.P.A., Basell Poliolefine Italia S.r.l.

(72) Inventor(es): Angelo Lonardo, Anteo Pelliconi, Gabriele Mei

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FILMES DE POLIPROPILENO BIORIENTADO (BOPP) E COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA DE PROPILENO"**.

5 A presente invenção refere-se a filmes de polipropileno biorientado (BOPP) baseados em um tipo particular de polímero ou composição polimérica de propileno.

Comparados com os BOPPs feitos de homopolímeros e copolímeros de propileno com MFR similar, os filmes de acordo com a presente invenção propiciam um balanço melhor de características de retirada em temperaturas elevadas e melhores
10 propriedades físicas. Assim, na mesma temperatura de estiramento ou em temperaturas menores, os filmes orientados da presente invenção exibem propriedades aperfeiçoadas tais como dureza e de barreira ao oxigênio.

Além disso, quando composições copoliméricas são usadas para BOPPs de acordo com a técnica atual, elas são tipicamente usadas para as camadas a serem
15 termoseladas (camadas de superfície), e boas propriedades (em particular propriedades de termoselagem) são geralmente obtidas em teores elevados da fração solúvel em solventes hidrocarbonetos, como mostrado por exemplo na patente US 5,780,168 A. Entretanto, elevados teores de solúveis em solventes tornam o filme inadequado para uso nas embalagens para alimentos.

20 Foi agora observado que pela seleção apropriada de algumas propriedades intrínsecas do material polimérico de propileno, são obtidos 20 BOPPs com excelentes propriedades e baixos teores de solúveis em solventes.

Portanto, a presente invenção provê filmes de polipropileno biorientado (BOPP) em que pelo menos uma camada compreende um polímero de propileno
25 contendo pelo menos 0,8% em peso de etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas C_4 - C_{10} , ou uma composição polimérica de propileno contendo pelo menos 0,8% em peso de um ou mais comonômeros escolhidos dentre etileno e α -olefinas C_4 - C_{10} , e tendo as seguintes características:

- 1) uma temperatura de fusão de 155°C ou maior;
- 30 2) um teor de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente (cerca de 25°C) menor que 3% em peso, preferencialmente menor que 2,5% em peso, e um valor da razão entre a fração polimérica coletada na faixa de temperatura de 25 a 95°C (por TREF: fracionamento de eluição pelo aumento da temperatura com xileno) para a dita fração solúvel em xileno, maior que 8, preferencialmente maior que 10, mais
35 preferencialmente maior que 12.

Numa forma preferida de realização da presente invenção, pelo menos uma camada é substancialmente feita de dito polímero ou composição polimérica de propileno.

O dito polímero de propileno é um copolímero estatístico (I)
40 contendo uma quantidade tal de comonômero(s) de modo a ter uma temperatura de

fusão (medida por DSC, i.e., calorimetria de análise diferencial) de 155°C ou maior. Quando apenas etileno está presente como comonômero, ele está geralmente dentro de 0,8 e 1,5% em peso com relação ao peso do polímero. Quando α -olefinas C₄-C₁₀ estão presentes, elas estão geralmente dentro de 1 e 4% em peso com relação ao peso do polímero.

É particularmente preferida uma composição polimérica de propileno (II) compreendendo um primeiro (co)polímero de propileno (em que o copolímero é um copolímero estatístico) com um teor de etileno de entre 0 e 1,5% em peso, e um segundo copolímero estatístico de propileno com um teor de etileno de entre 0,8 e 5% em peso, a razão em peso do segundo copolímero para o primeiro (co)polímero estando na faixa de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, preferencialmente de 30:70 a 70:30, e a diferença no teor de etileno entre os dois sendo preferencialmente de 1 a 4 unidades percentuais com relação ao peso do (co)polímero de interesse; ou uma outra composição polimérica de propileno (II) compreendendo um primeiro (co)polímero de propileno (em que o copolímero é um copolímero estatístico) com um teor de comonômero de entre 0 e 2% em peso, e um segundo copolímero estatístico de propileno com um teor de comonômero de entre 1,5 e 12% em peso, a razão em peso do segundo copolímero para o primeiro (co)polímero estando na faixa de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, preferencialmente de 30:70 a 70:30, e a diferença no teor de comonômero entre os dois sendo preferencialmente de 1,5 a 10 unidades percentuais com relação ao peso do (co)polímero de interesse, em que dito comonômero é escolhido dentre as α -olefinas C₄-C₁₀ e misturas destas, com o etileno estando opcionalmente presente.

O presente invento também se refere às ditas composições poliméricas de propileno.

Preferencialmente, a taxa de fluxo de fundido (MFR de acordo com a norma ISO 1133, 230°C, 2,16 kg de carga) do dito polímero ou composição polimérica de propileno, vai de 1 a 10 g/10 min., mais preferencialmente de 1 a 4 g/10 min.

Outras características preferidas para as composições a serem usadas para as folhas do presente invento são:

Índice de polidispersão (PI): de 3,0 a 7, mais preferencialmente de 3,8 a 6.

Os valores de MFR do primeiro (co)polímero de propileno na composição (II) e do segundo copolímero estatístico de propileno na composição (II) podem ser similares ou substancialmente diferentes.

Numa forma particular de realização do presente invento, o valor de MFR do primeiro (co)polímero de propileno é menor que aquele do segundo copolímero estatístico de propileno e a diferença entre os valores de MFR sendo

preferencialmente maior que 5 g /10 min.

As α -olefinas C_4 - C_{10} , que podem estar presentes como comonômeros no dito polímero ou na composição polimérica, são representados pela fórmula $CH_2=CHR$, em que R é um radical alquila, linear ou ramificado, com de 2 a 8 átomos de carbono ou um radical arila (em particular fenila).

Exemplos de ditas α -olefinas C_4 - C_{10} são 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e octeno. É particularmente preferido o 1-buteno.

As composições de acordo com o presente invento podem ser preparadas pela polimerização em um ou mais estágios de polimerização. Tal polimerização é executada na presença de catalisadores Ziegler-Natta específicos. Um componente essencial de ditos catalisadores é um componente catalítico sólido compreendendo um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação halogênio-titânio, e um composto doador de elétrons, ambos suportados em um haleto de magnésio na forma ativa. Um outro componente essencial (co-catalisador) é um composto organoalumínio, tal como um composto alquilalumínio.

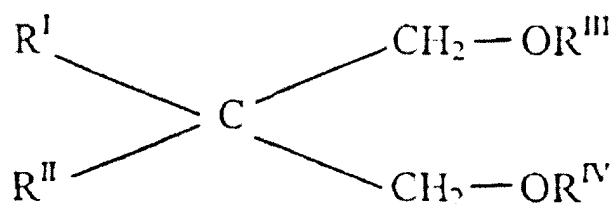
Um composto doador externo é adicionado opcionalmente.

Os catalisadores geralmente usados no processo de acordo com o presente invento são capazes de produzir polipropileno com um índice de isotaticidade maior que 90%, preferencialmente maior que 95%.

Catalisadores tendo as características mencionadas acima são bem conhecidos da literatura de patentes; são particularmente vantajosos os catalisadores descritos na patente US 4 399 054 e na patente européia 45977. Outros exemplos podem ser encontrados na patente US 4 472 524.

Os componentes catalíticos sólidos usados em ditos catalisadores compreendem, como doadores de elétrons (doadores internos), compostos escolhidos dentre o grupo que consiste de éteres, cetonas, lactonas, compostos contendo átomos de N, P e/ou S, e ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos.

Compostos doadores de elétrons particularmente adequados são os 1,3-diéteres de fórmula:



em que R^I e R^{II} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1 - C_{18} , cicloalquila C_3 - C_{18} ou arila C_7 - C_{18} ; R^{III} e R^{IV} são iguais ou diferentes e são radicais alquila C_1 - C_4 ; ou são os 1,3-diéteres em que o átomo de carbono na posição 2 pertence a uma estrutura cíclica ou

policíclica composta por 5,6 ou 7 átomos de carbono, ou 5-n ou 6-n' átomos de carbono, e respectivamente n átomos de nitrogênio e n' heteroátomos escolhidos dentre o grupo que consiste de N, O, S e Si, em que n é 1 ou 2 e n' é 1, 2 ou 3, dita estrutura contendo duas ou três insaturações (estrutura ciclopoliênica), e opcionalmente sendo condensada com outras estruturas cíclicas, ou substituída com um ou mais substituintes escolhidos dentre o grupo que consiste de radicais alquila lineares ou ramificados; radicais cicloalquila, arila, arilalquila, alquilarila e halogênios, ou sendo condensado com outras estruturas cíclicas e substituído com um ou mais dos substituintes mencionados acima que também podem estar ligados às estruturas cíclicas condensadas; um ou mais dos radicais alquila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila mencionados acima e as estruturas cíclicas condensadas opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos como substitutos para os átomos de carbono ou hidrogênio, ou para ambos.

Éteres deste tipo são descritos nos pedidos de patente européia 361493 e 728769.

Exemplos representativos de ditos diéteres são 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

Outros compostos doadores de elétrons adequados são os ésteres do ácido ftálico, tais como ftalato de diisobutila, dioctila, difenila e benzilbutila.

A preparação dos componentes catalíticos mencionados acima é executada de acordo com vários métodos.

Por exemplo, um aduto de $MgCl_2 \cdot nROH$ (em particular na forma de partículas esferoidais), em que n é geralmente de 1 a 3 e ROH é etanol, butanol ou isobutanol, é reagido com um excesso de $TiCl_4$ contendo o composto doador de elétrons. A temperatura de reação é geralmente de 80 a 120°C. O sólido é então isolado e reagido mais uma vez com $TiCl_4$, na presença ou ausência do composto doador de elétrons, após o que ele é separado e lavado com alíquotas de um hidrocarboneto até que todos os íons cloro tenham desaparecido.

No componente catalítico sólido, o composto de titânio, expresso como Ti, está geralmente presente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso. A quantidade do composto doador de elétrons que permanece fixada ao componente catalítico sólido geralmente é de 5 a 20% molar com relação ao dihaleto de magnésio.

Os compostos de titânio que podem ser usados para a preparação do componente catalítico sólido são os haletos e os halogeno-alcoolatos de titânio. O tetracloreto de titânio é o composto preferido.

As reações descritas acima resultam na formação de um haleto de magnésio na forma ativa. Outras reações são conhecidas pela literatura, que

levam à formação de haleto de magnésio na forma ativa partindo de compostos de magnésio que não são haletos, tais como carboxilatos de mangésio.

A forma ativa do haleto de magnésio no componente catalítico sólido pode ser reconhecida pelo fato que, no espectro de raios-X do componente catalítico sólido a reflexão de máxima intensidade que aparece no espectro do haleto de magnésio não ativado (tendo uma área superficial menor que $3 \text{ m}^2/\text{g}$) já não está presente, mas em seu lugar há um halo com a máxima intensidade deslocada com relação à posição da reflexão de máxima intensidade do dihalto de magnésio não ativado, ou pelo fato da reflexão de máxima intensidade mostrar uma largura de meio pico pelo menos 30% maior que aquela da reflexão de máxima intensidade que aparece no espectro do haleto de magnésio não ativado. As formas mais ativas são aquelas em que o halo mencionado acima aparece no espectro de raios-X do componente catalítico sólido.

Dentre os haletos de magnésio, o cloreto de magnésio é o preferido. No caso das formas mais ativas de cloreto de magnésio, o espectro de raios-X do componente catalítico sólido mostra um halo em vez da reflexão que no espectro do cloreto não ativado aparece em $2,56 \text{ \AA}$.

Os compostos alquil-Al usados como cocatalisadores compreendem trialquil-Al, tais como trietil-Al, triisobutil-Al, tri-n-butil-Al e compostos alquil-Al lineares ou cíclicos contendo dois ou mais átomos de Al ligados um ao outro por meio de átomos de O ou N, ou grupos SO_4 ou SO_3 .

O composto alquil-Al é usado geralmente numa quantidade tal que a razão Al/Ti seja de 1 a 1000.

Os compostos doadores de elétrons que podem ser usados como doadores externos incluem ésteres de ácidos aromáticos tais como benzoatos de alquila, e em particular compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, em que R é um radical hidrocarboneto.

Exemplos de compostos de silício são $(t\text{-butil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{ciclohexil})(\text{metil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{fenil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, e $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$. Os 1,3-diéteres tendo as fórmulas descritas acima também podem ser vantajosamente usados. Se o doador interno for um daqueles diéteres, os doadores externos podem ser omitidos.

Em particular, mesmo se muitas combinações dos componentes catalíticos previamente mencionados pudessem permitir a obtenção de polímeros e composições poliméricas tendo as características 1) e 2) previamente mencionadas, os copolímeros estatísticos são preferencialmente preparados pelo uso de catalisadores contendo um ftalato como doador interno e $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ como doador externo, ou os ditos 1,3-diéteres como doadores internos.

Como mencionado previamente, o processo de

polimerização pode ser executado em uma ou mais etapas. No caso da composição (II), ele pode ser executado em pelo menos duas etapas seqüenciais, em que o primeiro (co)polímero de propileno e o segundo copolímero estatístico de propileno são preparados em etapas subsequentes separadas, operando-se em cada etapa, com exceção da primeira etapa, na presença do polímero formado e do catalisador usado na etapa precedente. Claramente, quando a composição (II) contiver (co)polímeros adicionais, torna-se necessário adicionar etapas de polimerização adicionais para produzi-los. As ditas etapas de polimerização podem ser executadas em reatores separados, ou em mais de um reator em que são gerados gradientes de concentrações de monômero e de condições de polimerização. O catalisador é adicionado geralmente só na primeira etapa, entretanto, sua atividade é tal que ele permanece ativo por todas as etapas subsequentes.

A regulação do peso molecular é executada usando-se reguladores conhecidos, em particular hidrogênio.

Pela dosagem apropriada da concentração do regulador de peso molecular nas etapas relevantes, são obtidos os valores descritos de MFR.

O processo de polimerização como um todo, que pode ser contínuo ou em lote, é executado seguindo-se técnicas conhecidas e operando em fase líquida, na presença ou não de diluentes inertes, ou na fase gasosa, ou pela mistura de técnicas líquido-gasosa.

O tempo de reação, a pressão e a temperatura relativos às duas etapas não são críticos, entretanto, é melhor que a temperatura esteja entre 20 e 100°C. A pressão pode ser a atmosférica ou maior.

Os catalisadores podem ser pré-contactados com pequenas quantidades de olefinas (prepolimerização).

Também é possível empregar um processo para a polimerização catalítica na fase gasosa executada em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, o processo compreendendo alimentar um ou mais monômeros a ditas zonas de polimerização na presença de catalisador sob condições de reação e coletar o produto polímero a partir de ditas zonas de polimerização, em cujo processo as partículas de polímero em crescimento fluem para cima através de uma de ditas zonas de polimerização (ascendente) sob condições de fluidização rápida, deixam dita zona ascendente e entram em outra zona de polimerização descendente através da qual elas fluem para baixo sob a ação da gravidade, deixam dita zona descendente e são reintroduzidas na zona ascendente, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as zonas ascendente e descendente, o processo sendo opcionalmente caracterizado pelo fato que:

- são providos meios que são capazes de evitar totalmente ou parcialmente que a

- mistura gasosa presente na zona ascendente entre na zona descendente, e
- uma mistura gasosa e/ou líquida tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na zona ascendente é introduzida na zona descendente.

Tal processo de polimerização é ilustrado no pedido de patente internacional WO 00/02929.

De acordo com uma forma de realização particularmente vantajosa do processo do presente invento, a introdução na zona descendente da dita mistura de gás e/ou líquido tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na zona ascendente é efetiva em evitar que a última mistura entre na zona descendente.

A composição (II) também pode ser obtida ao preparar separadamente os ditos (co)polímeros operando-se com o mesmo catalisador e substancialmente sob as mesmas condições de polimerização como explicado previamente (exceto que ditos (co)polímeros serão preparados em etapas separadas de polimerização) e então misturar mecanicamente ditos (co)polímeros no estado fundido. Podem ser usados aparelhos convencionais de mistura, tais como extrusoras de rosca, em particular extrusoras de rosca dupla.

Os polímeros de propileno e as composições poliméricas de propileno usados para as folhas de acordo com o presente invento também podem conter aditivos empregados comumente na área, tais como antioxidantes, estabilizantes ópticos, estabilizantes térmicos, agentes nucleadores, corantes e cargas.

Em particular, a adição de agentes nucleadores acarreta numa melhoria considerável em propriedades físico-mecânicas importantes, tais como o módulo flexural, a temperatura de distorção (HDT), a resistência tênsil na deformação e a transparência.

Exemplos típicos de agentes nucleadores são o benzoato de sódio, o benzoato de p-t-butila e os 1,3- e 2,4-dibenzilidenosorbitóis.

Os agentes nucleadores são preferencialmente adicionados em quantidades variando de 0,05 a 2% em peso, mais preferencialmente de 0,1 a 1% em peso com relação ao peso total.

A adição de cargas inorgânicas, tais como talco, carbonato de cálcio e fibras minerais, também acarreta numa melhora de algumas propriedades mecânicas, tais como módulo flexural e HDT. O talco também pode ter um efeito nucleador.

O setor de aplicação do presente invento é o de filmes biaxialmente estirados, freqüentemente chamados de filmes BOPP (polipropileno biaxialmente orientado).

Os filmes de acordo com o presente invento podem ser preparados de acordo com processos bem conhecidos para a preparação de BOPPs, por

exemplo o abarracamento ou o sopro de bolhas.

No processo de abarracamento, os materiais poliméricos fundidos são forçados continuamente através de uma fenda estreita. O material fundido extrusado é puxado para fora da fenda e resfriado e então é aquecido novamente e
 5 estirado tanto na direção da máquina (MD), usando geralmente roletes aquecidos, quanto na direção transversal (TD) com uma armação.

No processo de sopro de bolhas, os materiais poliméricos fundidos são forçados através de uma fenda de formato circular para formar um tubo. O filme pode ser estirado ao mesmo tempo nas direções da máquina e transversal.

10 Em ambos processos, o filme pode ser finalmente submetido a um tratamento de têmpera (cura pelo calor).

A espessura dos filmes de acordo com o presente invento é geralmente menor que 250 μm , preferencialmente menor que 100 μm . Os filmes podem ser mono- ou multicamadas.

15 Nos filmes multicamadas, é preferível que pelo menos a camada de base (também chamada de "camada de suporte") compreenda o dito polímero ou composição polimérica de propileno tendo as características 1) e 2). As outras camadas podem compreender outros tipos de polímeros.

Exemplos de polímeros olefínicos que podem ser usados
 20 para as outras camadas são polímeros ou copolímeros, e suas misturas, de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ em que R é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_8$.

São particularmente preferidos os seguintes polímeros:

a) homopolímeros isotáticos ou principalmente isotáticos de propileno, e homopolímeros ou copolímeros de etileno, como HDPE, LDPE, LLDPE;

25 b) copolímeros cristalinos de propileno com etileno e/ou α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, tais como, por exemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, em que o teor total de comonômero varia de 0,05 a 20% em peso com relação ao peso do copolímero, ou misturas de ditos componentes com homopolímeros isotáticos ou principalmente isotáticos de propileno;

30 c) copolímeros elastoméricos de etileno com propileno e/ou uma α -olefina $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, opcionalmente contendo quantidades menores (em particular, de 1 a 10% em peso) de um dieno, tal como o butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, etilideno-1-norborneno;

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 preparado de acordo com métodos conhecidos pela mistura dos componentes no estado fundido, ou por polimerização sequencial, e geralmente contendo a dita fração elastomérica em quantidades de 5 a
 35 80% em peso;

e) homopolímeros de 1-butenos ou copolímeros com etileno e/ou com outras α -olefinas.

Exemplos de polímeros diferentes de poliolefinas, que podem ser empregados para as outras camadas, são os poliestirenos, polivinilcloretos, poliamidas, poliésteres e policarbonatos.

Finalmente, os filmes de acordo com o presente invento podem sofrer uma série de operações subsequentes, tais como:

- incrustação da superfície, ao aquecer a superfície e comprimi-la contra um rolete de incrustação;
- impressão, após ter feito a superfície sensível à tinta por meio de tratamentos oxidantes (por exemplo à chama) ou ionizantes (por exemplo tratamento de descarga);
- acoplamento com tecido ou filme, particularmente polipropileno, pelo aquecimento das superfícies e compressão;
- coextrusão com outros materiais poliméricos ou metálicos (p.ex. filme de alumínio);
- tratamentos de revestimento (depositar uma camada de alumínio através da evaporação sob vácuo, por exemplo);
- aplicação de uma camada de adesivo em uma das duas faces do filme, produzindo assim um filme adesivo.

Dependendo do tipo específico de filme e do tratamento final, os filmes de acordo com o presente invento podem encontrar muitos usos, dos quais o mais importante é o de embalagem para bens e alimentos.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar o presente invento sem limitar seu propósito.

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

- MFR: ISO 1133, 230°C, 2,16 kg;
- Temperatura de fusão e de cristalização: por DSC com uma variação de temperatura de 20°C por minuto;
- Teor de etileno: por espectroscopia IV;
- Módulo flexural: ISO 178;
- Índice de polidispersão (PI): medida da distribuição de pesos moleculares do polímero. Para determinar o valor de PI, o módulo de separação em baixos valores de módulo, p.ex. 500 Pa, é determinado a uma temperatura de 200°C pelo uso de um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por Rheometrics (USA), operando a uma frequência de oscilação que aumenta de 0,01 rad/s a 100 rad/s. A partir do valor do módulo de separação, o PI pode ser derivado usando-se a seguinte equação:

$$PI = 54,6 \times (\text{módulo de separação})^{-1,76}$$

em que o módulo de separação (MS) é definido como:

$$MS = (\text{frequência a } G' = 500 \text{ Pa}) / (\text{frequência a } G'' = 500 \text{ Pa})$$

em que G' é o módulo de armazenamento e G'' é o baixo módulo.

- Frações solúveis e insolúveis em xileno a 25°C: 2,5 g de polímero são dissolvidos em 250 mL de xileno a 135°C sob agitação. Após 20 minutos a solução é deixada a esfriar até 25°C, ainda sob agitação, e então deixada a decantar por 30 minutos. O precipitado é filtrado com papel filtro, a solução é evaporada em fluxo de nitrogênio, e o resíduo é secado sob vácuo a 80°C até atingir peso constante. Assim, pode-se calcular a percentagem em peso de polímero solúvel e insolúvel à temperatura ambiente (25°C).
- TREF: Cerca de 1 g de amostra é dissolvido em 200 mL de o-xileno, estabilizado com 0,1 g/L de Irganox 1010 (tetraquis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propanoato de pentaeritritila). A temperatura de dissolução está na faixa de 125 a 135°C. A solução resultante é vertida em uma coluna preenchida com contas de vidro e subsequente resfriada lentamente em 16,5 h até 25°C. A primeira fração é obtida à temperatura ambiente eluindo com o-xileno. A segunda fração é recolhida após ter elevado a temperatura da coluna até 95°C. O componente polimérico solúvel entre 25 e 95°C é recolhido como uma única fração. As sucessivas frações são eluídas com o-xileno enquanto que a temperatura é elevada linearmente entre 95 e 125°C. Cada fração, recuperada como 200 mL de solução, é coletada a incrementos de temperatura de 1°C. As frações poliméricas são subsequentemente precipitadas com acetona, filtradas em um filtro de PTFE de 0,5 μ m, secadas sob vácuo a 70°C, e pesadas.

Exemplos de 1 e 2 e Exemplo Comparativo 1

Os polímeros dos exemplos 1 e 2 foram preparados pela polimerização de propileno e etileno sob condições contínuas em uma instalação compreendendo um aparelho de polimerização em fase gasosa.

O catalisador foi enviado ao aparelho de polimerização em fase gasosa. Este último compreendia dois reatores cilíndricos interconectados, ascendente (1) e descendente (2). Foram estabelecidas condições de rápida fluidização no reator (1) pela reciclagem de gás a partir do separador gás-sólido.

A forma de diferenciar a composição do gás nas duas pernas do reator era uma "barreira" de alimentação. Esta corrente consistia no propileno alimentado na parte superior mais ampla da porção descendente.

O catalisador empregado compreendia um componente catalítico preparado por analogia com o Exemplo 5 da EP A 728 769, porém usando-se $MgCl_2 \cdot 1,7C_2H_5OH$ em vez de $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$.

Tal componente catalítico foi usado com dicitlopentildimetoxisilano como doador externo e com trietilalumínio (TEAL). A razão em peso TEAL / componente catalítico era de 5; a razão em peso TEAL / doador externo era

de 4. Outras condições operacionais e as características dos polímeros produzidos são indicados na Tabela 1.

As características principais de um polímero convencional de propileno para BOPP são relatadas na tabela 1 sob Comp. 1.

TABELA 1

Exemplo		1	2	Comp. 1
Primeiro componente				
Temperatura	°C	85	85	-
Split	% peso	≅ 50	≅ 50	-
$C_2 / (C_2 + C_3)$	mol/mol	0.001	0.001	-
Segundo componente				
Split	% peso	≅ 50	≅ 50	-
$C_2 / (C_2 + C_3)$	mol/mol	0.01	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	1.5	1.8
teor de C_2	% peso	1.4	1.3	0
Insolúvel em xileno	% peso	97.3	98.1	95.5
Solúvel em xileno	% peso	2.7	1.9	4.5
Fração solúvel na temperatura de 25 - 95°C	% peso	34.3	30.3	15.9
PI		4.42	4.43	4.8
Módulo flexural	MPa	1500	1500	1600
Temp. de fusão DSC	°C	158.7	158.6	165.1
Entalpia de fusão DSC	J/g	96.7	95.3	94.8
Temp. de solidificação DSC	°C	106.6	107.4	112.6
Filme moldado de 50 µm				
Obscurecimento	%	8.5	8.4	-
Lustro a 60°	%	58.5	59	-
Olhos de peixe N 0,2 mm	m ⁻²	230	190	200
Olhos de peixe de 0,5 a 0,7 mm	m ⁻²	4	4	2
Olhos de peixe de 0,7 a 1,5 mm	m ⁻²	1	0	0
Olhos de peixe > 1,5 mm	m ⁻²	0	0	0

Notas:

Primeiro componente = polímero produzido no trecho ascendente do reator ;

Segundo componente = polímero produzido no trecho descendente do reator ;

Split = quantidade produzida de polímero ;

C_2 = etileno ;

C_3 = propileno ;

$C_2 / (C_2 + C_3)$ = taxa de alimentação de monômero

Os polímeros dos exemplos foram estirados biaxialmente em temperaturas diferentes numa estiradeira de laboratório TM-long. A fig. 1 retrata a tensão biaxial na deformação medida na estiradeira de filmes TM-long como uma função da temperatura de estiramento. Com relação ao ex. Comp. 1, os polímeros dos exemplos 1 e 2 mostraram valores substancialmente menores de tensão biaxial na deformação e uma temperatura mínima de estiramento menor.

Exemplos de 3 a 5 e Exemplo Comparativo 2

Os polímeros dos exemplos 3 a 5 foram preparados sob as mesmas condições dos exemplos 1 e 2. Outras condições operacionais e as características dos polímeros produzidos são indicados nas tabelas 2 e 3.

As características principais de um polímero propilênico convencional para BOPP são relatadas nas tabelas 2 e 3 sob Comp. 2.

TABELA 2

Exemplo		3	4	5	Comp. 2
Primeiro componente					
Temperatura	°C	85	85	85	-
Split	% peso	≅ 50	≅ 50	≅ 50	-
$C_2/(C_2 + C_3)$	mol/mol	0.001	< 0.001	< 0.001	-
Segundo componente					
Split	% peso	≅ 50	≅ 50	≅ 50	-
$C_2/(C_2 + C_3)$	mol/mol	0.013	0.015	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.7	2.0	1.7	1.8
teor de C_2	% peso	1.1	1.6	1.2	≅ 0.6
Insolúvel em xileno	% peso	98.2	97.4	98.1	94.5
Solúvel em xileno	% peso	1.8	2.6	1.9	5
IV	dl/g	2.58	2.45	2.37	-
PI		4.75	4.55	4.75	4.6
Módulo flexural	MPa	1475	1255	1535	1385
Temp. de fusão DSC	°C	159.2	157.5	160.2	161.7
Entalpia de fusão DSC	J/g	99.9	94.3	101.8	91.6
Temp. de solidificação DSC	°C	109.8	104.3	107.8	107.1

TABELA 3

Polímero do Exemplo	I.V.	Fração solúvel na temperatura		T_p
		25 - 95°C	95 - 115°C	
	(dl/g)	(% peso)	(% peso)	(°C)
3	2.58	22.6	76.1	107
4	2.45	50.9	48.0	105

5	2.37	27.2	71.1	106
Comp. 2	-	27.6	67.6	107

Amostras de filmes BOPP de estrutura A-B-A com uma espessura de 20 μm foram feitas com os polímeros destes exemplos. As camadas de pele consistiam da mesma resina da alma. A razão de estiramento na direção da máquina foi de 5 * 1,1 e a razão de estiramento na direção transversa foi de entre 8,3 e 8,5.

A fim de definir a processabilidade dos vários graus, foi executado um processo de avaliação. Para cada resina, foram determinados o perfil de espessura, a estirabilidade e a quantidade de rupturas durante o processamento.

As propriedades dos filmes são mostradas na tabela 4.

TABELA 4

Polímero do Ex.	PHT min. (°C)	Perfil de espessura (desvio padrão)	Módulo de Young (MPa)		WVTR (g/m ² /dia)	OTR (cc/m ² /dia)	Obscurecimento
			MD	TD			
3	150.5	0.028	5250 \pm 15	2390 \pm 20	4.9	1620	0.93 \pm 0.08
4	145	0.036	5040 \pm 35	2250 \pm 30	5.0	1970	0.64 \pm 0.08
5	139.5	0.030	4260 \pm 55	2050 \pm 20	6.2	2260	0.59 \pm 0.07
Comp. 2	145	0.048	4760 \pm 50	2150 \pm 40	5.5	2210	0.67 \pm 0.05

A PHT min. (temperatura de pré-aquecimento) na TD é um parâmetro chave usado para especificar a processabilidade. A PHT mínima é a menor temperatura de estiramento na zona de pré-aquecimento TD que pode ser atingida antes da ruptura sem ter bandas de estiramento. Há uma percepção geral em BOPP que um grau que pode ser processado em baixas PHTs tem uma melhor processabilidade. Os produtores de BOPP indicam mesmo que tais graus geralmente teriam um desempenho melhor em linhas BOPP de altas velocidades.

O perfil de espessura foi checado pelo monitoramento da variação da espessura do filme (2σ) em função do tempo. A variação da espessura foi registrada para todos os exemplos durante um período de aproximadamente 30 minutos. Olhando para os dados relatados, está claro que todos os polímeros que representam o presente invento tiveram um perfil de espessura mais uniforme em comparação com aquele do material de referência (Comp. 2).

Não foram observadas rupturas em nenhum dos materiais submetidos a este estudo.

A caracterização do filme inclui a determinação de propriedades ópticas, mecânicas e de barreira.

As propriedades mecânicas do filme foram medidas em MD e em TD. O trabalho foi feito num instrumento Instron de acordo com a norma ASTM 882.

5 As taxas de transmissão de oxigênio (OTR) e de vapor de água (WVTR) foram determinadas em todas as resinas submetidas a este estudo. A OTR foi medida a uma temperatura ambiente de 23°C com um grau de umidade de 60 a 70%. A WVTR foi determinada nas mesmas condições de teste, porém com uma umidade relativa de 90%.

10 O polímero do Ex. 4 mostrou o melhor desempenho global de processabilidade e tinha propriedades mecânicas e de barreira quase alinhadas com aquelas do Ex. Comp. 2.

15 Os polímeros dos Ex. 3 e 5 tinham temperaturas de processamento similares àsquelas do Ex. Comp. 2, com melhores propriedades mecânicas e de barreira. Os polímeros dos Ex. 2 a 4 mostraram um perfil de espessura mais uniforme em comparação com o Ex. Comp. 2.

Exemplo 6 e Exemplo Comparativo 3

O polímero do ex. 6 foi preparado sob as mesmas condições dos exemplos 1 e 2.

20 Outras condições operacionais e as características dos polímeros produzidos são indicadas na Tabela 5.

As características principais de um polímero propilênico convencional para BOPP são relatadas na Tabela 5 sob Comp. 3.

TABELA 5

Exemplo		6	Comp. 3
Primeiro componente			
Temperatura	°C	85	-
Split	% peso	≅ 50	-
$C_2/(C_2 + C_3)$	mol/mol	0.001	-
Segundo componente			
Split	% peso	≅ 50	-
$C_2/(C_2 + C_3)$	mol/mol	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	3.5
teor de C_2	% peso	1.4	0
Insolúvel em xileno	% peso	97.3	95.5
Solúvel em xileno	% peso	2.7	4.5
Fração solúvel na temperatura de 25 - 95°C	% peso	34.3	21
PI		4.42	5.5

Módulo flexural	MPa	1500	1490
Temp. de fusão DSC	°C	158.7	160.4
Entalpia de fusão DSC	J/g	96.7	95.2
Temp. de solidificação DSC	°C	106.6	107.7
Filme moldado de 50 µm			
Obscurecimento	%	8.5	16.7
Lustro a 60°	%	58.5	34.4
Olhos de peixe N 0,2 mm	m ⁻²	230	200
Olhos de peixe de 0,5 a 0,7 mm	m ⁻²	4	2
Olhos de peixe de 0,7 a 1,5 mm	m ⁻²	1	0
Olhos de peixe > 1,5 mm	m ⁻²	0	0

Um teste similar àquele relatado no Exemplo 1 foi executado na linha piloto BOPP. Com relação ao Ex. Comp. 3, o polímero do exemplo 6 mostrou uma temperatura mínima de pré-aquecimento levemente menor e propriedades ópticas e mecânicas aperfeiçoadas. Com relação ao Ex. Comp. 1, o polímero do exemplo 6 mostrou propriedades mecânicas similares e uma temperatura mínima de pré-aquecimento substancialmente menor.

Assim, os polímeros usados dos filmes do presente invento, comparados com os polímeros convencionais de MFR substancialmente igual, proporcionam um balanço substancialmente aperfeiçoado de comportamento de retirada em temperatura elevada e propriedades mecânicas aperfeiçoadas dos filmes orientados feitos a partir deles.

Os resultados são relatados na Tabela 6, em que também são relatadas as propriedades de um filme obtido pelo processamento, sob as mesmas condições, do polímero do Ex. Comp. 1.

TABELA 6

Polímero do Ex.	PHT min. (°C)	Módulo de Young (MPa)		Obscurecimento
		MD	TD	
6	150	2036	3566	1.03
Comp. 1	154	2026	3617	-
Comp. 3	152	2022	3392	1.36

Reivindicações

1. Filme Biorientado de Polipropileno (BOPP), **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma camada compreende um polímero de propileno contendo pelo menos 0,8% em peso de etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas C_4 - C_{10} , ou uma composição polimérica de propileno contendo pelo menos 0,8% em peso de um ou mais comonômeros escolhidos dentre etileno e α -olefinas C_4 - C_{10} , e tendo as seguintes características:

- 1) uma temperatura de fusão de 155°C ou maior;
- 2) um teor de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente (cerca de 25°C) menor que 3% em peso, e um valor da razão entre a fração polimérica coletada na faixa de temperatura de 25 a 95°C para a dita fração solúvel em xileno, maior que 8.

2. "Filme", conforme reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a taxa de fluxo de fundido (MFR, de acordo com a norma ISO 1133, 230°C, 2,16 kg de carga) de dito polímero ou composição polimérica de propileno é de 1 a 10 g/10 min.

3. "Filme", conforme reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma camada compreende um copolímero estatístico de propileno (I) em que, quando apenas etileno estiver presente como o comonômero, ele estará presente entre 0,8 e 1,5% em peso com relação ao peso do polímero, quando α -olefinas C_4 - C_{10} estiverem presentes, elas estarão presentes geralmente entre 1 e 4% em peso com relação ao peso do polímero.

4. "Filme", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma camada compreende uma composição polimérica de propileno (II) compreendendo um primeiro (co)polímero de propileno, em que o copolímero é um copolímero estatístico, com um teor de etileno de entre 0 e 1,5% em peso, e um segundo copolímero estatístico de propileno com um teor de etileno de entre 0,8 e 5% em peso, a razão em peso do segundo copolímero para o primeiro (co)polímero estando na faixa de cerca de 20:80 a 80:20, e a diferença entre o teor de etileno entre os dois sendo preferencialmente de 1 a 4 unidades percentuais com relação ao peso do (co)polímero de interesse.

5. "Filme", conforme reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma camada compreende uma composição polimérica de propileno (II) compreendendo um primeiro (co)polímero de propileno, em que o copolímero é um copolímero estatístico, com um teor de comonômero de entre 0 e 2% em peso, e um segundo copolímero estatístico de propileno com um teor de comonômero de entre 1,5 e 12% em peso, a razão em peso do segundo copolímero para o primeiro (co)polímero estando na faixa de cerca de 20:80 a 80:20, e a diferença entre o teor de etileno entre os dois sendo preferencialmente de 1,5 a 10 unidades percentuais com relação ao peso do (co)polímero de interesse, em que o dito comonômero é escolhido dentre as α -olefinas

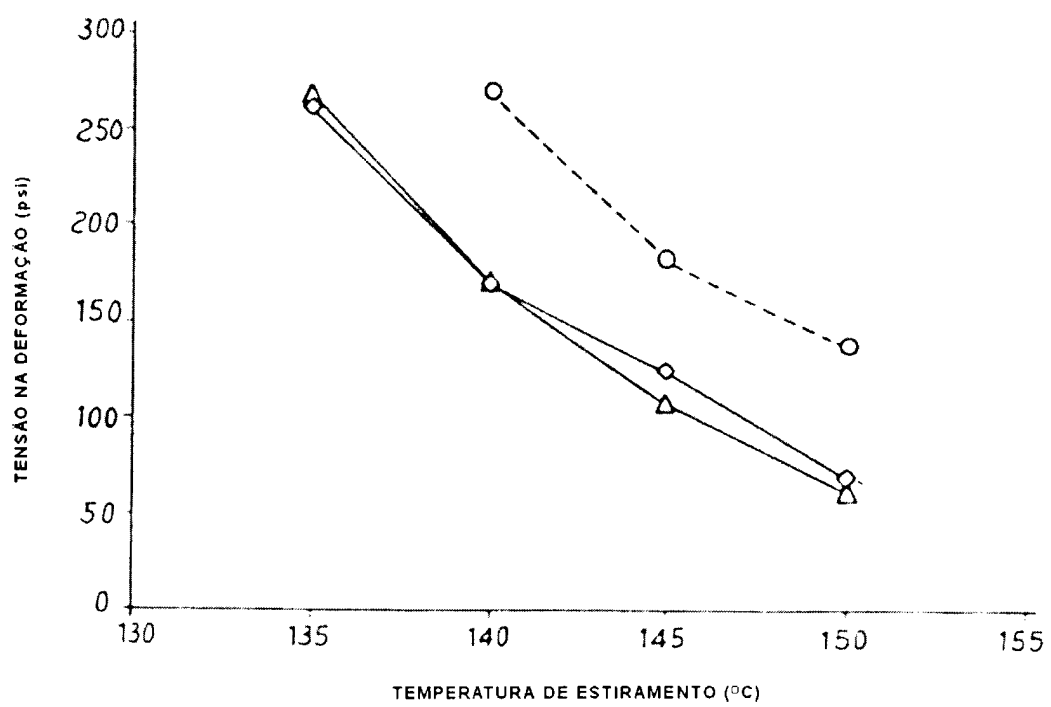
C₄-C₁₀ e mistura destas, com o etileno estando opcionalmente presente.

6. "Composição polimérica de propileno", **caracterizada** pelo fato de compreender um primeiro (co)polímero de propileno (em que o copolímero é um copolímero estatístico) com um teor de etileno de entre 0 e 1,5% em peso, e um
5 segundo copolímero estatístico de propileno com um teor de etileno de entre 0,8 e 5% em peso, a razão em peso do segundo copolímero para o primeiro (co)polímero estando na faixa de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, e a diferença no teor de etileno entre os dois sendo preferencialmente de 1 a 4 unidades percentuais com relação ao peso do (co)polímero de interesse, dita composição tendo as seguintes características:

- 10 1) uma temperatura de fusão de 155°C ou maior;
2) um teor de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente (cerca de 25°C) menor que 3% em peso, e um valor da razão entre a fração polimérica coletada na faixa de temperatura de 25 a 95°C para a dita fração solúvel em xileno, maior que 8.

7. "Composição polimérica de propileno", **caracterizada** pelo fato de compreender um primeiro (co)polímero de propileno (em que o copolímero é um copolímero estatístico) com um teor de comonômero de entre 0 e 2% em peso, e um
15 segundo copolímero estatístico de propileno com um teor de comonômero de entre 1,5 e 12% em peso, a razão em peso do segundo copolímero para o primeiro (co)polímero estando na faixa de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, e a diferença no teor de comonômero entre os dois sendo preferencialmente de 1,5 a 10 unidades percentuais com relação ao peso do (co)polímero de interesse, dita composição tendo as seguintes características:

- 20 1) uma temperatura de fusão de 155°C ou maior;
2) um teor de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente (cerca de 25°C) menor
25 que 3% em peso, e um valor da razão entre a fração polimérica coletada na faixa de temperatura de 25 a 95°C para a dita fração solúvel em xileno, maior que 8.

Fig.1

○ Comp.1

△ Ex.1

◇ Ex.2

RESUMO

Patente de Invenção: **"FILMES DE POLIPROPILENO BIORIENTADO (BOPP) E COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA DE PROPILENO"**.

A presente invenção descreve filmes de polipropileno biorientado (BOPP) em que pelo menos uma camada compreende um polímero de propileno contendo pelo menos 0,8% em peso de etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas C_4 - C_{10} , ou uma composição polimérica de propileno contendo pelo menos 0,8% em peso de um ou mais comonômeros escolhidos dentre etileno e α -olefinas C_4 - C_{10} , e tendo as seguintes características:

- 5
- 10
- (1) uma temperatura de fusão de 155°C ou maior;
 - (2) um teor de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente (cerca de 25°C) menor que 3% em peso, e um valor da razão entre a fração polimérica coletada na faixa de temperatura de 25 a 95°C (por TREF) para a dita fração solúvel em xileno, maior que 8.