



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

(11) PI 0916665-3 B1



(22) Data do Depósito: 27/07/2009

(45) Data de Concessão: 20/08/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO À BASE DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS À BASE EM BLOCOS ESTIRÊNICOS, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, FILME, E RECIPIENTE

(51) Int.Cl.: C08L 23/10.

(30) Prioridade Unionista: 06/08/2008 EP 08161937.1.

(73) Titular(es): BOREALIS AG.

(72) Inventor(es): TONJA SCHEDENIG; CHRISTELLE GREIN; DIETRICH GLOGER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009059653 de 27/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/015539 de 11/02/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/02/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO À BASE DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS À BASE EM BLOCOS ESTIRÊNICOS, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, FILME, E RECIPIENTE A presente invenção se refere à composição de polímero, compreendendo: - um copolímero de propileno heterofásico compreendendo uma matriz de polipropileno e um copolímero de propileno elastomérico compreendendo pelo menos um comonômero selecionado do grupo que consiste em etileno e C4 a C20 a-olefina, e - elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), sendo que o teor de estireno em cada elastômero à base em blocos estirênicos (B) é igual ou inferior a 15% em peso, e a quantidade total do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) com base na quantidade total dos polímeros presentes na composição de polímero é de 16,0 a 46,0% em peso.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO À BASE DE COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM ELASTÔMEROS À BASE EM BLOCOS ESTIRÊNICOS, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, FILME, E RECIPIENTE".

[001] A presente invenção se refere a uma composição de polímero que é útil para a preparação de recipientes esterilizáveis tais como bolsas de retorta ou embalagem médica, por exemplo, para soluções intravenosas.

[002] Há uma tendência crescente na indústria de embalagem alimentícia usar recipientes plásticos, notavelmente bolsas contendo alimentos esterilizados ou pré-cozidos. Bolsas de retorta oferecem muitas vantagens sobre os pacotes de metal rígidos tais como tempo de cozimento/esterilização mais rápido, menos espaço de armazenamento de prateleira, descarte mais fácil, gosto alimentício melhorado, etc. Bolsas típicas têm uma estrutura de multicamadas com poliolefinas tais como polietileno ou polipropileno, adesivos, camadas de barreira e externas. Deseja-se que o material de poliolefina transmita dureza como também resistência alta ao impacto para o material de embalagem final. Além disso, os polímeros devem obedecer a requisitos legais acerca dos padrões de segurança, por exemplo, regulações do FDA em termos da quantidade de solúveis de hexano.

[003] A mesma tendência, isto é, uso aumentado de materiais poliolefínicos, é vista na indústria de embalagem médica também. Novamente, o polímero deve transmitir dureza suficiente como também resistência alta ao impacto para o material de embalagem final. Também deve ter baixas quantidades de extraíveis e ser muito transparente. No caso de aplicações médicas, maciez ao invés de dureza é um requerimento chave.

[004] É conhecido que resistência ao impacto de polipropileno pode ser melhorada dispersando uma fase de borracha dentro da ma-

triz de polímero, assim obtendo uma composição de polipropileno heterofásica. Um tal material é também chamado "polipropileno de impacto modificado".

[005] Como debatido acima, sabe-se que polímeros de propileno de impacto modificado heterofásicos fornecem resistência alta ao impacto que é por que a quantidade de borracha dispersada dentro da matriz deve ser suficientemente alta, por exemplo, em bolsas para exposição vertical tipicamente pelo menos 10% em peso ou até mesmo pelo menos 15% em peso.

[006] Para algumas aplicações de embalagem alimentícia tais como bolsas de retorta ou algumas aplicações de embalagem médica, necessita-se de um tratamento de esterilização. Os procedimentos de esterilização mais comuns são o uso de calor (vapor), radiação (radiação beta, elétrons, ou radiação gama) ou químicas (usualmente óxido de etileno). Esterilização a vapor é usualmente realizada em uma faixa de temperatura de cerca de 120 a 130°C. Claro que, tratamento de um polímero sob as condições de esterilização esboçadas acima pode afetar suas propriedades finais.

[007] Para aplicações de embalagem, é muito importante que o desempenho da resistência à vedação do material polimérico, em particular na área de uma junta de soldadura onde dois filmes de polímero são fixados, ainda esteja em um nível alto após ser submetido a uma etapa de esterilização em temperatura alta. Se esterilização tiver um efeito prejudicial na resistência da costura de uma junta de soldadura fixando dois filmes de polímero dentro do material de embalagem, a junta de soldadura poderia facilmente abrir-se sob tensão. Este modo de falha é também chamado "efeito de descascamento" e deve ser suprimido tanto quanto possível.

[008] Porém, apresenta se mostrado que o desempenho da resistência à vedação em particular para bolsas médicas de sistemas hete-

rofásicos padrões não está satisfatório. Em outras palavras, em polipropilenos de impacto modificado conhecido, a resistência ao impacto pode ser ajustada pela quantidade de borracha. Porém a borracha apresenta uma influência negativa sobre a resistência à vedação (ou resistência ao descascamento). A fraqueza dos materiais de polipropileno de impacto modificado conhecidos com respeito a seu desempenho da resistência à vedação após uma etapa de esterilização em particular em carregamentos de borracha mais altos limita seu uso em bolsas.

[009] Também a turvação dos sistemas heterofásicos conhecidos, embora o impacto seja melhorado comparado aos polipropilenos aleatórios puros, é muito alta para ser aplicável no setor médico.

[0010] EP 0 765 654 A1 descreve bolsas compreendendo pelo menos uma camada à base de uma composição de polipropileno isotático e um copolímero em bloco de estireno elastomérico. Porém esta invenção não se trata da pergunta como o desempenho de resistência à vedação após esterilização pode ser mantido em níveis altos sem perder outras propriedades boas necessárias neste campo técnico como dureza e turvação baixa.

[0011] Considerando os inconvenientes esboçados acima, é um objetivo da presente invenção fornecer uma composição de polímero que apresenta resistência à vedação alta após ser submetida a um tratamento de esterilização, ao mesmo tempo simultaneamente tendo valores de turvação bons, isto é, inferior a 15% (após esterilização) em filmes tendo uma espessura de 100 μm ou menos. Além disso, a composição final pode manter a dureza, em particular a dureza de filme em termos de energia de falha, em um nível alto.

[0012] A descoberta da presente invenção é que a composição de polímero apresenta que compreender um copolímero de propileno heterofásico e um elastômero à base em blocos estirênicos tendo um te-

or de estireno bastante baixo. Ambos os componentes também na composição de polímero devem preferivelmente ter taxas de fluxo de fundição similares.

[0013] Consequentemente a presente invenção é direcionada a uma composição de polímero compreendendo:

[0014] (a) um copolímero de propileno heterofásico (A) compreendendo, preferivelmente consistindo em,

[0015] (a-1) uma matriz de polipropileno (A-1) e

[0016] (a-2) um copolímero de propileno elastomérico (A-2) compreendendo pelo menos um comonômero selecionado do grupo que consiste em etileno e C₄ a C₂₀ α -olefina,

e

[0017] (b) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B),

em que

[0018] (i) o teor de estireno em cada elastômero à base em blocos estirênicos (B) é igual ou inferior a 15% em peso., e

[0019] (ii) a quantidade total do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) com base na quantidade total de polímeros presentes na composição de polímero é de 16,0 a 46,0% em peso.

[0020] Preferivelmente o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) é/são preferivelmente um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou uma borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0021] Consequentemente a presente invenção é preferivelmente direcionada a uma composição de polímero compreendendo:

[0022] (a) um copolímero de propileno heterofásico (A) compreendendo, preferivelmente consistindo em,

[0023] (a-1) uma matriz de polipropileno (A-1) e

[0024] (a-2) um copolímero de propileno elastomérico (A-2) compreendendo pelo menos um comonômero selecionado do grupo que

consiste em etileno e C₄ a C₂₀ α -olefina,

e

[0025] (b) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) sendo um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou uma borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2)

em que

[0026] (i) o teor de estireno em cada elastômero à base em blocos estirênicos (B) é igual ou inferior a 15% em peso., e

[0027] (ii) a quantidade total do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) com base na quantidade total de polímeros presentes na composição de polímero é de 16,0 a 46,0% em peso .

[0028] Mais preferivelmente a composição de polímero compreende como(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) apenas um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou uma borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2). Desse modo é apreciado em particular que a composição de polímero compreende como elastômeros à base em blocos estirênicos (B) ou um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) ou uma borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0029] Também é apreciado que o copolímero de propileno heterofásico (A) e o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) são os únicos componentes de polímero na composição de polímero.

[0030] Consequentemente é preferido em particular que a composição de polímero de acordo com esta invenção compreende como os únicos componentes de polímero dentro da composição:

[0031] (i) o copolímero de propileno heterofásico (A) e

[0032] (ii) o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-

estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0033] Surpreendentemente foi descoberto que os filmes com base na composição de polímero inventiva apresentam resistência à vedação excelente após esterilização mantendo a turvação em níveis baixos. Também a dureza, em particular em termos de energia de falha, dos ditos filmes é melhorada comparados aos polipropilenos heterofásicos clássicos (vide Tabela 3).

[0034] No seguinte, a presente invenção é descrita em mais detalhes.

[0035] Como declarado acima, a composição de polímero inventiva é definida pela mistura de um copolímero de propileno heterofásico (A) e elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), isto é, preferivelmente um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou uma borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0036] Um copolímero de propileno heterofásico (A) de acordo com esta invenção contém além do propileno outra(s) α -olefina(s), por exemplo etileno. Além disso, um tal copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta preferivelmente uma estrutura de multifase com uma matriz de polipropileno e inclusões compreendendo pelo menos, preferivelmente consistindo em, uma fase elastomérica, isto é, um copolímero de propileno amorfo ("borracha"), e opcionalmente um polietileno cristalino. Normalmente um tal copolímero de propileno heterofásico (A) é obtido levando a cabo um processo de multiestágio, como pelo menos um processo de dois estágios, preferivelmente um processo de três estágios, resultando em tal sistema heterofásico.

[0037] Preferivelmente a matriz de polipropileno (A-1) é isotática. Consequentemente é apreciado que a matriz de polipropileno (A-1) apresenta uma concentração de pentad bastante alta, isto é, mais alta que 90%, mais preferivelmente mais alta que 92%, ainda mais preferi-

velmente mais alta que 93% e ainda mais preferivelmente mais alta que 95%.

[0038] Adicionalmente é apreciado que a matriz de polipropileno (A-1) não é quimicamente modificada como é, por exemplo, conhecido de polímeros de resistência à fundição alta (polímero de HMS). Desse modo o copolímero de propileno (A) não é reticulado. O comportamento de impacto pode normalmente também ser melhorado usando polipropilenos ramificados por exemplo como descrito em EP 0 787 750, isto é, tipos de polipropileno ramificado simples (polipropilenos Y tendo uma cadeia principal com uma cadeia lateral longa simples e uma arquitetura se assemelhando a um "Y"). Tais polipropilenos são caracterizados por resistência à fundição bastante alta. Um parâmetro do grau de ramificação é o índice de ramificação g' . O índice de ramificação g' correlata com a quantidade de ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [\text{IV}]_{\text{br}} / [\text{IV}]_{\text{lin}}$ em que g' é o índice de ramificação, $[\text{IV}]_{\text{br}}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado e $[\text{IV}]_{\text{lin}}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular médio em peso (dentro de uma faixa de $\pm 10\%$) que o polipropileno ramificado. Assim, um valor g' baixo é um indicador para um polímero ramificado alto. Em outras palavras, se o valor g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. Referência é feita neste contexto a B. H. Zimm e W. H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluso por referência. Desse modo, pse refere que o índice de ramificação g' da matriz de polipropileno (A-1) seja pelo menos 0,85, mais preferivelmente pelo menos 0,90, ainda mais preferivelmente pelo menos 0,95, como 1,00.

[0039] Também, a matriz de polipropileno (A-1) do copolímero de propileno heterofásico (A) pode ser um copolímero de propileno (A-1') ou um homopolímero de propileno (A-1''). Porém pse refere que a matriz de polipropileno (A-1) seja um copolímero de propileno (A-1').

[0040] A expressão homopolímero de propileno usada na invenção imediata diz respeito a um polipropileno consistindo substancialmente em, isto é, pelo menos 97% em peso, preferivelmente pelo menos 98% em peso, mais preferivelmente pelo menos 99% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 99,8% em peso de unidades de propileno. Em uma modalidade preferida apenas unidades de propileno no homopolímero de propileno são detectáveis. O teor de comonômero pode ser determinado com espectroscopia infravermelho de FT, como descrito abaixo nos exemplos.

[0041] Onde a matriz de polipropileno (A-1) for um copolímero de propileno (A-1') que é em particular preferido, o copolímero de propileno (A-1') compreende pelo menos um comonômero selecionado do grupo que consiste em etileno e C₄ a C₂₀ α -olefina, preferivelmente pelo menos um comonômero selecionado do grupo que consiste em etileno e C₄ a C₁₀ α -olefina, por exemplo 1-butenos ou 1-hexenos. O mais preferivelmente o copolímero de propileno (A-1') é um copolímero de propileno etileno. O teor de comonômero, como teor de etileno, na matriz de polipropileno (A-1) é em um tal caso de preferência relativamente baixo, isto é, até 5,0% em peso, mais preferivelmente 0,2 a 5,0% em peso, ainda mais preferivelmente 0,5 a 5,0% em peso, ainda mais preferivelmente 1,5 a 5,0% em peso.

[0042] A matriz de polipropileno (A) pode ser unimodal ou multimodal, como bimodal em vista da distribuição de peso molecular e/ou da distribuição de teor do comonômero. Porém, pse refere que a matriz de propileno (A) seja multimodal, em particular bimodal, em vista do teor de comonômero.

[0043] A expressão "multimodal" ou "bimodal" aqui usada se refere à modalidade do polímero, isto é,

- a forma de sua curva de distribuição de peso molecular que é o gráfico da fração de peso molecular como uma função de seu

peso molecular,

ou mais preferivelmente

- a forma de sua curva de distribuição de teor de comonômero que é o gráfico do teor de comonômero como uma função do peso molecular das frações de polímero.

[0044] Como será explicado abaixo, os componentes de polímero da matriz de polipropileno (A) podem ser produzidos em um processo em etapas sequenciais, usando reatores em configuração serial e operando em condições de reação diferentes. Como uma consequência, cada fração preparada em um reator específico terá sua própria distribuição de peso molecular e/ou distribuição de teor de comonômero.

[0045] Quando as curvas de distribuição (peso molecular ou teor de comonômero) destas frações forem sobrepostas para obter a curva de distribuição de peso molecular ou a curva de distribuição de teor de comonômero do polímero final, estas curvas podem mostrar dois ou mais máximos ou pelo menos ser distintamente alargadas quando comparadas com as curvas para as frações individuais. Um tal polímero, produzido em duas ou mais etapas seriais, é chamado bimodal ou multimodal, dependendo do número de etapas.

[0046] Consequentemente o homopolímero de propileno (A-1'') pode ser multimodal ou bimodal em vista do peso molecular. Por sua vez o copolímero de propileno (A-1') pode ser multimodal, como bimodal, em vista do teor de comonômero e/ou peso molecular. É apreciado, em particular, que o copolímero de propileno (A-1') é multimodal, como bimodal, em vista do teor de comonômero.

[0047] Também no caso de a matriz de polipropileno (A-1) ser de caráter multimodal, como bimodal, em particular multimodal, como bimodal, em vista do teor de comonômero, é apreciado que as frações individuais estão presentes em quantidades que influenciam as propriedades do material. Consequentemente é apreciado que cada uma

destas frações está pelo menos presente na quantidade de 10% em peso com base na matriz de polipropileno (A-1). Consequentemente em particular em vista do teor de comonômero, no caso de um sistema bimodal, a divisão das duas frações é aproximadamente 50:50. Desse modo em uma modalidade preferida a matriz de polipropileno (A-1) compreende duas frações que diferem em seu teor de comonômero, como teor de etileno, em que a primeira fração está presente de 40 a 60% em peso e a segunda fração de 60 a 40% em peso

[0048] A diferença do teor de comonômero entre as duas frações está de certo modo definida de uma modalidade preferida no parágrafo seguinte.

[0049] Portanto é preferido que a matriz de polipropileno (A) seja um copolímero de propileno (A-1') com pelo menos duas frações tendo teors de comonômero diferentes. Até mesmo mais preferido o copolímero de propileno (A-1') compreende pelo menos duas frações, mais preferivelmente consiste em duas frações tendo um teor de comonômero como teor de etileno que difere pelo menos 2,0% em peso, mais preferivelmente difere pelo menos 2,5% em peso Surpreendentemente foi descoberto que tal distribuição bimodal de teor de comonômero melhora o comportamento de turvação do produto esterilizado. Por outro lado a diferença no teor de comonômero nas duas frações não deve ser muito alta, isto é, não mais alta que 6,0% em peso, preferivelmente não mais alta que 5,0% em peso, para evitar qualquer tendência de separação. Desse modo é apreciado que o copolímero de propileno (A-1') compreende pelo menos duas frações, mais preferivelmente consiste em duas frações tendo teors de comonômero que diferem de 2,0 a 6,0% em peso, mais preferivelmente de 2,5 a 5,0% em peso Consequentemente em uma modalidade o copolímero de propileno (A-1') consiste em uma primeira fração sendo um homopolímero de propileno e uma segunda fração sendo um copolímero de propileno tendo

um teor de comonômero, preferivelmente teor de etileno, de pelo menos 2,0% em peso, mais preferivelmente de pelo menos 3,0% em peso, como pelo menos 3,5% em peso, por exemplo 4,0% em peso

[0050] É também apreciado que a matriz de polipropileno (A-1) apresenta uma taxa de fluxo de fundição bastante baixa (MFR), isto é, um peso molecular bastante alto. A taxa de fluxo de fundição depende principalmente do peso molecular médio. Isto é devido ao fato que as moléculas longas dão ao material uma tendência de fluxo mais baixa que as moléculas curtas. Um aumento no peso molecular significa uma diminuição no valor de MFR. A taxa de fluxo de fundição (MFR) é medida em g/10 min. do polímero descarregado através de uma matriz definida sob condições de temperatura e pressão especificadas e a medida da viscosidade do polímero que, por sua vez, para cada tipo de polímero é principalmente influenciada por seu peso molecular, mas também por seu grau de ramificação. A taxa de fluxo de fundição medida sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) é denotada como MFR₂ (230°C). Consequentemente, pse refere que na presente invenção a matriz de propileno (A) tenha uma MFR₂ (230°C) inferior a 10,0 g/10, mais preferivelmente inferior a 8,0 g/10 min., ainda mais preferivelmente inferior a 6,0 g/10 min.

[0051] Como um outro requerimento da presente invenção o copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta que compreender um copolímero de propileno elastomérico (A-2).

[0052] De acordo com a presente invenção a quantidade de copolímero de propileno elastomérico (A-2) é definida pela quantidade de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico total (A) menos a quantidade de fração solúvel em xileno à temperatura ambiente da matriz de polipropileno (A-1) [Borracha = XCS(Total)-XCS (Matriz)].

[0053] Desse modo é apreciado que a fração solúvel em xileno à

temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A) é de 8,0 a 30,0, mais preferivelmente de 9,0 a 25,0% em peso, ainda mais preferivelmente de 10,0 a 20,0% em peso.

[0054] Também o copolímero de propileno elastomérico (A-2) estará presente no copolímero de propileno heterofásico (A) de 3,0 a 25,0% em peso, mais preferivelmente de 4,0 a 20,0% em peso, ainda mais preferivelmente de 5,0 a 15,0% em peso.

[0055] Preferivelmente o copolímero de propileno elastomérico (A-2) apresenta que compreender propileno e pelo menos uma outra C₂ a C₂₀ α-olefina, mais preferivelmente propileno e pelo menos uma outra C₂ a C₁₀ α-olefina. Preferivelmente o copolímero de propileno elastomérico (A-2) compreende, preferivelmente consiste em, propileno e pelo menos um comonômero de α-olefina selecionado do grupo que consiste em etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno e 1-octeno. Preferivelmente o copolímero de propileno elastomérico (A-2) compreende pelo menos propileno e etileno e pode compreender uma outra α-olefina como definido neste parágrafo. Porém, pse refere em particular que o copolímero de propileno elastomérico (A-2) compreenda, mais preferivelmente consista em, propileno e etileno como as únicas unidades polimerizáveis. Desse modo, uma borracha de etileno-propileno (EPR) como copolímero de propileno elastomérico (A-2) é mais preferida.

[0056] Como a matriz de polipropileno (A-1) o copolímero de propileno elastomérico (A-2) pode ser unimodal ou multimodal, como bimodal. Porém, pse refere que o copolímero de propileno elastomérico (A-2) seja unimodal. Com relação à definição de unimodal e multimodal, como bimodal, a definição é referida acima.

[0057] O copolímero de propileno elastomérico (A-2) é em particular caracterizado por uma quantidade relativamente alta de unidades derivadas de propileno. Quantidades relativamente altas de unidades

de propileno são apreciadas como níveis similares de propileno na matriz como também no suporte de fase elastomérica o comportamento de vedação do material final. Como a fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A) é dominada pelo copolímero de propileno elastomérico (A-2) (a fração solúvel em xileno à temperatura ambiente da matriz de polipropileno (A-1) não é mais de 10% em peso, preferivelmente não mais de 8,0% em peso), é apreciado que a quantidade de propileno na fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A), é pelo menos 52% em peso, mais preferivelmente pelo menos 58% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 63% em peso. Consequentemente a quantidade da(s) outra(s) C_2 a C_{20} α -olefina(s), isto é, excluindo propileno, na fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A), é inferior a 48% em peso, mais preferivelmente inferior a 42% em peso, ainda mais preferivelmente inferior a 37% em peso. Faixas preferidas para a(s) outra(s) C_2 a C_{20} α -olefina(s), isto é, excluindo propileno, na fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A), é 48 a 10% em peso, mais preferivelmente 40 a 15% em peso. Os valores de comonômero mencionados aplicam-se em particular no caso de um copolímero de propileno elastomérico (A-2) ser usado em que etileno como um comonômero está presente. Preferivelmente, o copolímero de propileno elastomérico (A-2) é uma borracha de etileno-propileno (EPR), em particular com um teor de propileno e/ou de teor de etileno como definido neste parágrafo.

[0058] Uma característica importante também do copolímero de propileno elastomérico (A-2) é sua viscosidade intrínseca bastante baixa. Como declarado acima, a fração solúvel em xileno à temperatura ambiente é dominada pelo copolímero de propileno elastomérico (A-2). Consequentemente, no caso de o copolímero de propileno elasto-

mérico (A-2) ser caracterizado por uma viscosidade intrínseca bastante baixa, este é refletido pela viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico total (A). Desse modo, η_{sp}/c refere que a fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A), XCS IV seja igual ou inferior a 4,0 dl/g, ainda mais preferivelmente inferior a 3,0 dl/g, ainda mais preferivelmente inferior a 2,5 dl/g, mais ainda preferivelmente inferior a 2,0 dl/g. Em uma modalidade preferida, a viscosidade intrínseca é na faixa de 1,0 a 3,0 dl/g, ainda mais preferido na faixa de 1,5 a 2,5 dl/g. A viscosidade intrínseca é medida de acordo com a ISO 1628 em decalina a 135°C. Tais viscosidades intrínsecas baixas suportam também a transparência do material final.

[0059] Porém, não é apenas apreciado que a viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente seja bastante baixa, mas é também buscado alcançar uma razão de viscosidade específica entre a fração solúvel em xileno à temperatura ambiente e a fração insolúvel fria de xileno do copolímero de propileno heterofásico (A). Esta razão reflete em uma primeira aproximação a razão de viscosidade intrínseca da matriz de polipropileno (A-1) e do copolímero de propileno elastomérico (A-2) do copolímero de propileno heterofásico (A). A viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente e fração insolúvel do xileno é medida de acordo com a ISO 1628 em decalina a 135°C.

[0060] Consequentemente é apreciado que a razão de viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente e da fração insolúvel fria de xileno (η_{sp}/c de XCS_{sol} / η_{sp}/c de XCS_{insol}) é igual ou inferior a 1,0, preferivelmente igual ou inferior a 0,8. Por outro lado as diferenças na viscosidade não devem ser muito altas. Desse modo uma faixa preferida para a razão de viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente e da fração insolúvel fria de

xileno (IV de XCS_{sol} / XCIV de XCS_{insol}) é de 0,5 a 1,0, mais preferido de 0,6 a 0,9.

[0061] Além disso, não só a matriz de propileno (A-1) como definida acima terá uma taxa de fluxo de fundição bastante baixa, mas também o copolímero de propileno heterofásico (A). Consequentemente é apreciado que o copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta uma MFR_2 (230°C) inferior a 10,0 g/10 min., ainda mais preferivelmente inferior a 8,0 g/10 min., ainda mais preferivelmente inferior a 6,0 g/10 min. e ainda mais preferivelmente inferior a 4,0 g/10 min. Um limite inferior preferido é 0,1 g/10 min., 0,5 g/10 min. mais preferido. Desse modo em modalidades preferidas o copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta uma MFR_2 (230°C) de 0,1 a 6,0 g/10 min., mais preferido de 0,5 a 4,0 g/10 min.

[0062] O componente requerido adicional na presente invenção é um elastômero termoplástico estirênico. Este componente adicional pode ser disperso no copolímero de propileno heterofásico (A). Foi descoberto que nem todo elastômero termoplástico estirênico é adequado para a presente invenção, mas apenas uma classe específica de tais elastômeros. Consequentemente para a presente invenção (a) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) com um teor de estireno bastante baixo, isto é, sendo igual ou inferior a 15% em peso, deve(m) ser usado(s).

[0063] Preferivelmente o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) pode(m) ser um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou uma borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0064] Consequentemente é apreciado que o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), apresen-

ta(am)um teor de estireno igual ou inferior a 15% em peso, mais preferivelmente igual ou inferior a 14% em peso, ainda mais preferivelmente igual ou inferior a 13% em peso Por outro lado o teor de estireno no(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente no copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou na borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), não cairá inferior a 10% em peso. Desse modo uma faixa preferida é de 10 a 15% em peso, mais preferido de 11 a 14% em peso e ainda mais preferido de 11 a 13% em peso.

[0065] Também é apreciado que o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), apresenta(am)uma taxa de fluxo de fundição moderada MFR₂ (230°C), isto é, não mais de 20,0 g/10 min., mais preferivelmente não mais de 10,0 g/10 min., ainda mais preferivelmente não mais de 6,0 g/10 min. Por outro lado a taxa de fluxo de fundição do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), não cairá inferior a 1,0 g/10 min. Consequentemente, uma faixa preferida é de 1,0 a 20,0 g/10 min., mais preferido de 3,0 a 10,0 g/10 min., ainda mais preferido de 3,0 a 6,0 g/10 min.

[0066] Também o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), pode(m) ser definido(s) por sua densidade. Desse modo é apreciado que o elastômero à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borra-

cha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), têm uma densidade igual ou inferior a $0,900 \text{ g/cm}^3$, mais preferido cerca de $0,890 \text{ g/cm}^3$.

[0067] Um requerimento obrigatório adicional da presente invenção é a quantidade do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) na presente invenção. Como declarado acima, elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) estará(ão) presente(s) na composição de polímero de 16 a 46% em peso, mais preferivelmente de 20 a 45% em peso, ainda mais preferivelmente de 26 a 45% em peso, com base na quantidade total de polímeros presentes na invenção, mais preferivelmente com base na quantidade do copolímero de propileno heterofásico (A) e do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) juntos. No caso de o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2) serem os únicos elastômeros à base em blocos estirênicos (B) dentro da composição de polímero, as faixas dadas neste parágrafo referem-se ao copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou à borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2) apenas.

[0068] Foi também descoberto que as propriedades podem ser também intensificadas no caso de ambos os componentes principais, isto é, o copolímero de propileno heterofásico (A) e elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2) terem taxas de fluxo de fundição combinadas. Consequentemente é apreciado que a razão de MFR_2 (230°C) do copolímero de propileno heterofásico (A) e elastômero à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado

(SIS) (B-2), (MFR(A) / MFR(B)) é igual ou inferior a 1,0, mais preferivelmente igual ou inferior a 0,9. Por outro lado as diferenças na viscosidade não devem ser muito altas. Desse modo uma razão preferida de MFR(A) / MFR(B) é de 0,3 a 0,9, mais preferido de 0,4 a 0,8.

[0069] A presente invenção pode compreender ao lado dos componentes de polímero na composição de polímero aditivos adicionais como conhecido na técnica, por exemplo antioxidantes. Porém os aditivos não serão mais de 10,0% em peso, preferivelmente não mais de 8,0% em peso, mais preferivelmente não mais de 5,0% em peso, ainda mais preferivelmente não mais de 4,0% em peso, ainda mais preferivelmente não mais de 3,0% em peso, na composição de polímero total. Também a composição de polímero presente pode compreender componentes de polímero adicionais diferentes do copolímero de propileno heterofásico (A) e elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente do copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou da borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2). Porém, pse refere em particular que a composição de polímero da presente invenção contenha menos de 1,4% em peso, mais preferivelmente menos de 1,0% em peso, ainda mais preferivelmente menos de 0,5% em peso, de cera de polietileno. Em uma modalidade especialmente preferida nenhuma cera é detectável, por exemplo, não presente. Uma cera de polietileno de acordo com esta invenção é qualquer polietileno tendo um ponto de fundição igual ou inferior a 140°C e/ou tendo um peso molecular médio em número Mn igual ou inferior a 100.000. Em particular uma cera de polietileno de acordo com esta invenção é uma cera de polietileno (oxidada) tendo valor ácido de 5 a 35 mg de KOH/g, um peso molecular médio em número Mn de 1.000 a 100.000, e um ponto de fundição de 92 a 140°C.

[0070] Especialmente preferido, como declarado acima, a presente

invenção é direcionada em particular a uma composição de polímero que compreende o copolímero de propileno heterofásico (A) e elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2), como os únicos componentes de polímero na composição de polímero.

[0071] Desse modo é apreciado que o copolímero de propileno heterofásico (A) e o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2) juntos constituem pelo menos 60,0% em peso, mais preferivelmente pelo menos 70,0% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 80,0% em peso, ainda mais preferivelmente 90,0% em peso, por exemplo, 92,0% em peso, mais ainda preferivelmente 95,0% em peso, como 97,0% em peso, da composição de polímero inventiva.

[0072] Foi descoberto que a composição de polímero inventiva como definida aqui é em particular adequada como um filme vedável. Desse modo a presente invenção é também direcionada ao uso da composição de polímero como definida na invenção imediata para a preparação de filmes, em particular filmes esterilizáveis ou esterilizados, e/ou recipientes, como bolsas, em particular recipientes esterilizáveis ou esterilizados, como bolsas.

[0073] Também a presente invenção é direcionada a um filme compreendendo a composição de polímero como definida na invenção imediata. Mais preferivelmente a composição de polímero é o único componente de polímero no filme. Também a presente invenção é direcionada a um recipiente, compreendendo o filme e/ou a composição de polímero como definida em aqui. O recipiente é em particular uma

bolsa. Outro dito recipiente, isto é, bolsa, foi preferivelmente submetido a um tratamento de esterilização.

[0074] Adicionalmente a presente invenção é direcionada a um processo para a fabricação da composição de polímero inventiva como definida aqui compreendendo as etapas seguintes:

[0075] - preparar uma matriz de polipropileno (A-1), preferivelmente um homopolímero de propileno (A-1") ou copolímero de propileno (A-1') constituindo a matriz,

[0076] - preparar o copolímero de propileno elastomérico (A-2) e dispersar o copolímero elastomérico (A-2) na matriz de polipropileno (A-1) para obter o copolímero de propileno heterofásico (A), preferivelmente o copolímero elastomérico (A-2) é preparado na presença da matriz de polipropileno (A-1) constituindo a matriz e é disperso *in situ* na matriz (A-1), e subsequentemente

[0077] - misturar o dito copolímero de propileno heterofásico (A) com o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0078] De acordo com a presente invenção, é também provido um processo para a fabricação do copolímero de propileno heterofásico (A) discutido acima. O copolímero de propileno elastomérico (A-2) pode ser misturado com a matriz de polipropileno (A-1) após suas polymerizações e é subsequentemente misturado com o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2). Porém, mais desejavelmente, o copolímero de propileno heterofásico (A) é produzido em um processo de multiestágio e subsequentemente misturado com o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B),

preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2). Em uma modalidade preferida particular a matriz de polipropileno (A-1) é produzida pelo menos em um reator de pasta ou uma pasta e um reator de fase gasosa e subsequentemente o copolímero de propileno elastomérico (A-2) é produzido pelo menos em um reator de fase gasosa. Consequentemente o copolímero de propileno heterofásico (A) da invenção imediata pode ser tipicamente produzido em uma cascata de até 4 reatores onde o primeiro reator é um reator de volume líquido preferivelmente de projeto de alça, o segundo reator é ou um reator de volume líquido preferivelmente de projeto com alça ou um reator de fase gasosa e todos os reatores subsequentes são reatores de fase gasosa preferivelmente de projeto de leito fluidizado. Os componentes produzidos nos dois primeiros reatores são homopolímeros ou copolímeros de propileno cristalizáveis com uma quantidade secundária de etileno e/ou outras alfa-olefinas (max. 8% em peso) (obtendo a matriz), enquanto o componente produzido no terceiro reator é um copolímero grandemente amorfo com quantidades mais altas de comonômero e o componente produzido no quarto reator é um também um copolímero grandemente amorfo ou um homo- ou copolímero de etileno cristalino. De acordo com uma modalidade específica, apenas três reatores podem ser utilizados com o segundo reator sendo desviado ou o quarto reator não sendo utilizado. De acordo com outra modalidade específica, apenas o primeiro e o terceiro reator são utilizados.

[0079] No seguinte um processo preferido é descrito em mais detalhe: tal processo para a fabricação da presente invenção compreende as etapas seguintes:

[0080] (i) polimerizar propileno e opcionalmente outra(s) α -olefina(s) em um primeiro sistema de reator, preferivelmente compre-

endendo um reator de alça de volume e opcionalmente um reator de fase gasosa, para obter uma matriz de polipropileno (A-1)

[0081] (ii) transferir a matriz de propileno obtida (A-1) em um segundo sistema de reator, preferivelmente compreendendo pelo menos um reator de fase gasosa,

[0082] (iii) polimerizar propileno e pelo menos uma outra C_2 a C_{20} α -olefina no dito segundo sistema de reator na presença da matriz de polipropileno (A-1) para obter um copolímero de propileno elastomérico (A-2), e

[0083] (iv) misturar, em particular mistura por fundição, o material obtido com elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

[0084] A sequência (i) e (iii) pode ser operada invertida, isto é, o copolímero de propileno elastomérico (A-2) pode ser produzido primeiro e subsequentemente a matriz de polipropileno (A-1). Porém, preferiu-se ter a sequência (i) a (iii) como declarado acima.

[0085] O comonômero alimentado para dentro dos vários reatores pode ser adaptado para produzir o copolímero de propileno heterofásico (A) com as propriedades desejadas e as quantidades de comonômero serão determinadas facilmente pela pessoa versada na técnica.

[0086] Usando - como declarado acima - um reator de alça e pelo menos um reator de fase gasosa em configuração serial e trabalhando em condições diferentes, uma matriz multimodal (por exemplo bimodal) de propileno (A-1), em particular em vista do teor de comonômero, isto é, em vista do teor de etileno, pode ser obtida.

[0087] Mais detalhes relativos à fabricação dos copolímeros de propileno heterofásicos (HECO) podem ser derivados de WO 97/40080.

[0088] Em um tal procedimento, o sistema de catalisador usado pode ser variado entre estágios mas é preferivelmente o mesmo para todos os estágios. Em especial preferivelmente um catalisador heterogêneo pré-polimerizado é usado.

[0089] Como um catalisador para a preparação do copolímero de propileno heterofásico (A) preferivelmente um sistema de catalisador de Ziegler-Natta é usado. Tais sistemas de catalisadores de Ziegler-Natta são conhecidos na técnica e compreendem um componente de catalisador, um componente de cocatalisador e um doador externo. O componente de catalisador do sistema de catalisador primariamente contendo magnésio, titânio, halogênio e um doador interno. Doadores de elétron controlam as propriedades estereoespecíficas e/ou melhoram a atividade do sistema de catalisador. Vários doadores de elétron incluindo éteres, ésteres, polissilanos, polissiloxanos, e alcoxissilanos são conhecidos na técnica.

[0090] O catalisador preferivelmente contém um composto de metal de transição como um componente de pró-catalisador. O composto de metal de transição é selecionado do grupo que consiste em compostos de titânio tendo um grau de oxidação de 3 ou 4, compostos de vanádio, compostos de zircônio, compostos de cobalto, compostos de níquel, compostos de tungstênio e compostos de metal terroso raro, tricloreto de titânio e tetracloreto de titânio que é particularmente preferido.

[0091] Preferiu-se usar catalisadores que possam suportar as temperaturas altas que prevalecem no reator de alça. Os catalisadores de Ziegler-Natta convencionais para polimerização isotática de propileno em geral têm um limite de temperatura operacional por volta de 80°C, acima da qual eles são desativados ou perdem sua estereosseletividade. Esta temperatura de polimerização baixa pode pôr um limite prático na eficiência de remoção de calor do reator de alça.

[0092] Componentes de catalisador sólido especialmente úteis são aqueles descritos em WO 2004/029112. Desse modo, em uma modalidade especialmente preferida da presente invenção, o componente de catalisador sólido é preparado por um processo que compreende: preparar uma solução de complexo de magnésio reagindo um composto de magnésio de alcóxi e um doador de elétron ou precursor do mesmo em um meio de reação líquido de C₆ a C₁₀ aromático: reagir o dito complexo de magnésio com um composto de pelo menos um metal do grupo 4 quadrivalente em uma temperatura superior a 10°C e inferior a 60°C para produzir uma emulsão de uma fase dispersa em óleo mais densa, insolúvel em TiCl₄/tolueno tendo razão molar de metal do grupo 4 / Mg de 0,1 a 10 em uma fase dispersa em óleo tendo razão molar de metal do grupo 4 / Mg de 10 a 100, agitando a emulsão, opcionalmente na presença de um estabilizante de emulsão e/ou um agente de minimização de turbulência para manter as gotículas da dita fase dispersa dentro de uma faixa de tamanho médio de 5 a 200 µm. As partículas do catalisador são obtidas após solidificar as ditas partículas da fase dispersa mediante aquecimento. No dito processo, um composto de alquila de alumínio da fórmula AlR_{3-n}X_n em que R é um grupo alquila de 1 a 20, preferivelmente 1 a 10 átomos de carbono, X é um halogênio e n é 0, 1, 2 ou 3, é adicionado e colocado em contato com as gotículas da fase dispersa da emulsão agitada antes de restabelecer as partículas solidificadas.

[0093] O componente de catalisador sólido usado nesta invenção é de outro modo preparado de acordo com o exemplo 8 de WO 2004/029112, exceto que cloreto de dietilalumínio foi usado como um composto de alumínio em vez de trietilalumínio.

[0094] Como descrito acima, após a fabricação do copolímero de propileno heterofásico (A) a mistura com elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) segue.

[0095] Os filmes terminados da composição de polímero podem ser produzidos da maneira conhecida na técnica. Por exemplo os filmes são produzidos em uma extrusora de filme obtendo os filmes de fundição. Mais especificamente a pressão de fundição da extrusora é preferivelmente de 4 a 8 mPa (40 a 80 bar), a velocidade rotacional do parafuso de extrusora é preferivelmente de cerca de 50 rpm e a temperatura do rolo frio de cerca de 15°C.

[0096] A presente invenção será agora ilustrada em mais detalhes pelos exemplos seguintes.

EXEMPLOS

MÉTODOS DE MEDIÇÃO

1. Mw, Mn, MWD

[0097] Mw/Mn/MWD são medidos através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) de acordo com o método seguinte:

[0098] O peso molecular médio em peso (Mw) e a distribuição de peso molecular (MWD = Mw/Mn em que Mn é o peso molecular médio em número e Mw é o peso molecular médio em peso) são medidos por um método com base na ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Um instrumento de GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado com detector de índice refrativo e viscosímetro em linha é usado com colunas de 3 x TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas e 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado com 200 mg/L de 2,6-Di terc-butil-4-metil-fenol) como solvente a 145°C e a uma taxa de fluxo constante de 1 mL/min. 216,5 µL de solução de amostra são injetados por análise. O conjunto de coluna é calibrado usando calibração relativa com 19 padrões de poliestireno (PS) de MWD estreitos na faixa de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol e um conjunto de padrões de polipropileno vastos bem caracterizados. Todas as amostras são preparadas dissolvendo 5 a 10 mg de polímero em 10 mL (às 160°C) de TCB estabilizado (mesmo como fase móvel) e mantendo para 3 horas com amostragem anterior agitando contínua

em no instrumento de GPC.

2. TAXA DE FLUXO DE FUNDIÇÃO (MFR)

[0099] As taxas de fluxo de fundição são medidas com uma carga de 2,16 kg (MFR_2) a 230°C. A taxa de fluxo de fundição é aquela quantidade de polímero em gramas que o aparelho de teste padronizou para a extrusados da ISO 1133 dentro de 10 minutos em uma temperatura de 230°C sob uma carga de 2,16 kg.

3. TEOR DO COMONÔMERO

[00100] Teor do comonômero (% em peso) é determinado de uma maneira conhecida com base na determinação de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) calibrada com C^{13} -RMN.

4. FRAÇÃO SOLÚVEL EM XILENO À TEMPERATURA AMBIENTE (% em peso de XCS)

[00101] A fração solúvel em xileno à temperatura ambiente (XCS) é determinada a 23°C de acordo com a ISO 6427.

5. VISCOSIDADE INTRÍNSECA

[00102] A viscosidade intrínseca (IV) é determinada de acordo com a ISO 1628-1 a 135°C com decalina como solvente.

6. DYNATEST, MEDIDO A 23°C

[00103] O Dynatest mede a dureza e capacidade de extensão do material. A energia de falha normalizada W_F/d [J/mm] pode ser considerada como a energia total por espessura em mm que um filme pode absorver antes de quebrar. Quanto mais alto este valor, mais duro o material é. A energia de falha normalizada W_F/d [J/mm] é medida de acordo com a ISO 7765-2.

7. MEDIÇÕES DA RESISTÊNCIA DA COSTURA

[00104] A resistência da costura é medida rasgando a costura com velocidade definida até romper. O procedimento de medição é como segue:

dois filmes PP idênticos são soldados juntos aplicando uma temperatura definida e uma pressão definida durante um tempo definido. No caso presente esta solda é feita em duas temperaturas diferentes (180°C e 220°C) com uma força de 300 N durante 0,5 segundo.

[00105] A resistência da dita junta de soldadura é depois medida por uma Prova de Ruptura por Tração seguindo a ISO 527: em uma temperatura de 23°C, a junta de soldadura é fixada com braçadeiras. As braçadeiras começam a mover-se pra longe uma da outra e fazendo assim aplica-se tensão ao filme / junta de soldadura. O movimento das braçadeiras vai até um dos eventos seguintes:

(a) o filme quebra próximo à junta de soldadura (modo de falha desejado neste caso) ou

(b) a junta de soldadura se abre (chamado "efeito de descascamento", este modo de falha não é desejado para os materiais descritos na presente invenção)

[00106] Durante esta medição, os parâmetros seguintes são continuamente medidos:

[00107] (1) a força que o filme resiste como uma função do alongamento atual do filme. Esta é registrada continuamente, em qualquer hora da medição obtém-se o alongamento atual e a tensão que o filme opôs-se a este alongamento.

[00108] O parâmetro " $\epsilon_{fratura}$ " (= alongamento à fratura) representa o comprimento do filme relacionado ao comprimento original no momento que o filme ou junta de soldadura se rompe. É dado em% com o comprimento original do espécime antes da medição sendo 100%.

[00109] O parâmetro " $W_{fratura}$ " (= trabalho na fratura) representa a energia total que o filme / junta de soldadura consumiu até o momento que o filme / junta de soldadura se rompe (área abaixo da curva de tensão-alongamento no intervalo entre o alongamento = 10% (= comprimento original) e $\epsilon_{fratura}$).

[00110] (2) Toda medição é feita em 10 juntas de soldadura. Após as medições os espécimes quebrados são avaliados para o modo de falha (a) ou (b). Em nossa folha de exemplo também demos valores para "descascamento": isto significa quantos fora 10 espécimes mostram o modo de falha indesejado (b): Este valor é desejado ser tão baixo quanto possível, idealmente 0.

8. TEMPERATURA DE FUNIÇÃO

[00111] Temperatura de fundição T_m é medida com calorímetro de varredura diferencial de Mettler TA820 (DSC) em 5 a 10 mg, tipicamente $8 \pm 0,5$ mg das amostras. As curvas de fundição são obtidas durante $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ de varreduras de aquecimento entre 30°C e 225°C . As amostras são aquecidas - esfriadas - e novamente aquecidas. Temperatura de fundição é tirada como o pico do segundo processo de aquecimento.

9. DENSIDADE

[00112] Densidade é determinada de acordo com a ISO 1183.

10. TEOR DE ESTIRENO

[00113] O teor de estireno é medido por espectroscopia de infravermelho da transformada de Fourier (FTIR). Um filme fino de $300\ \mu\text{m}$ de espessura é preparado de material peletizado comprimido a quente (190°C , $10\ \text{mPa}$ (100 bars), 1 minuto). Por amostra, dois filmes são preparados. As amostras de filme assim preparadas são medidas por um Sistema de Espectrofotômetro de IR 2000FTIR de Perkin Elmer. O pico a $1602\ \text{cm}^{-1}$ (Absorção de Fenila) é integrado e avaliado usando uma curva de calibração internamente estabelecida. A média aritmética de duas medições é dada como resultado.

[00114] Calibração: Vários compostos de polipropileno consistindo em PP e um elastômero contendo estireno (de teor de estireno conhecido) são preparados e medidos de acordo com o método descrito acima.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TESTE

a) Preparação de um complexo de Mg solúvel

[00115] Uma solução de complexo de magnésio é preparada adicionando, com agitação, 78,0 kg de uma solução a 20% em tolueno de BOMAG ($\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$) a 27,0 kg de 2-etilexanol em um reator de aço de 150 l. Durante a adição, o teor do reator é mantido inferior a 40°C. Após 30 minutos de agitação, em cujo tempo a reação é concluída, são adicionados 7,8 kg de 1,2 dicloreto de ftaloíla. Após adição, agitação da mistura de reação é continuada durante 60 minutos. Após esfriar para temperatura ambiente uma solução amarelada clara é obtida.

b) Síntese do catalisador

[00116] 24,0 kg de tetracloreto de titânio são colocados em um reator de aço de 90 l. 21,0 kg do complexo de MG são depois acrescentados à mistura de reação agitada em um período de 2 horas. Durante a adição do complexo de MG, o teor do reator é mantido inferior a 35°C.

[00117] 4,5 kg de n-heptano e 1,05 l de Viscoplex 1-254 de RohMax Additives GmbH (um metacrilato de polialquila com uma viscosidade a 100°C de 90 mm²/s e uma densidade a 15°C de 0,90 g/ml) são depois acrescentados à mistura de reação em temperatura ambiente e agitação é mantida naquela temperatura por mais 60 minutos.

[00118] A temperatura da mistura de reação é depois elevada para 90°C em um período de 60 minutos e mantida naquele nível durante 40 minutos com agitação. Após repousar e submeter ao sifão, os sólidos sofrem lavagem com uma mistura de 0,244 l de uma solução a 30% em tolueno de cloreto de alumínio e 50 kg de tolueno durante 110 minutos a 90°C, 50 kg de n-heptano durante 50 minutos a 50°C, e 50 kg de n-heptano durante 50 minutos a 25°C. A síntese é realizada sob condições inertes usando cerca de 0,1 mPa (um bar) em pressão.

[00119] Por fim, 4,0 kg de óleo branco (Primol 352; viscosidade a 100°C de 8,5 mm²/s; densidade a 15°C de 0,87 g/ml) são acrescentados ao reator. A pasta de óleo obtida é agitada durante mais 5 minutos em temperatura ambiente antes do produto ser transferido para um recipiente de armazenamento.

[00120] Da pasta de óleo um teor de sólidos de 22,2% em peso é analisado. O catalisador sólido contém 0,23% em peso de alumínio, 15,4% em peso de magnésio, 4,5% em peso de titânio e 24,5% em peso de DOP.

[00121] O copolímero de propileno heterofásico (A) é produzido em uma planta tendo um reator de pré-polimerização, um reator de alça e dois reatores de fase gasosa de leito fluidizado conectados em série. O catalisador como descrito acima, trietilalumínio (TEA) como o cocatalisador e dicitlopentil dimetóxi silano (Doador D) como um doador externo é usado.

[00122] Após uma primeira etapa de pré-polimerização, o catalisador modificado é alimentado ao reator de pasta onde a polimerização do homopolímero de polipropileno da fase de matriz é iniciada. O reator de alça de fase pastosa é depois seguido por um primeiro reator de fase gasosa em série, em que a parte do copolímero da fase de matriz é feita. A temperatura de polimerização no reator de alça de fase pastosa é 75,0°C, no primeiro reator de fase gasosa 80,0°C. Após transferência para um segundo reator de fase gasosa, a fase de borracha elastomérica dispersa é produzida por copolimerização de propileno com monômero de etileno. A temperatura operacional no segundo reator de fase gasosa é 70°C.

[00123] A divisão entre a alça / 1º GPR / 2º GPR é 47% / 42% / 11%.

[00124] O copolímero de propileno heterofásico (A) contém uma borracha unimodal.

c) Condições da reação

PRÉ-POLIMERIZAÇÃO:

T [°C]	30
TEA/Doador [mol/mol]	8
TEA/Ti [mol/mol]	60
TEA/C ₃ [g/kg]	0,18

REATOR DE ALÇA:

T [°C]	75
Pressão [mPa][bar]	5,5 (55)
Densidade [kg/m ³]	515
H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	1,2
XCS [% em peso]	2,1

1º REATOR DE FASE GASOSA:

T [°C]	85
Pressão [mPa][bar]	2,2 (22)
H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	12
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	23
XCS (laço+1º GPR) [% p]	7,0
IV (laço + 1º GPR) [dl/g]	2,9
C ₂ (laço + 1º GPR) [% em peso]	2,0
MFR (2,16/230) (alça + 1º GPR) [g/10 min.]	2,2

2º REATOR DE FASE GASOSA:

T [°C]	75
Pressão [mPa][barg]	2,2 (22)
H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	450
C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	250
XCS (total) [% p]	13,3
IV (XCS - total) [dl/g]	1,7
C ₂ (total) [% em peso]	4,3
MFR (2,16/230) (total) [g/10 min.]	2,3

[00125] A mistura do copolímero de polipropileno heterofásico (A) e o elastômero à base em blocos estirênicos (B) é feita em uma extrusora de parafuso duplo ZSK-57 no estado fundido.

[00126] De cada uma das composições de polímero de acordo com E1-E5 e CE1-CE3, dois filmes de fundição de 100 µm de espessura foram preparados em uma extrusora de filme (Extrusora PM 30) com uma temperatura de fundição de 240 - 280°C, uma pressão de fundição de 4 - 8 mPa (40 - 80 bar), uma velocidade rotacional do parafuso da extrusora de 50 rpm e uma temperatura do rolo frio de 15°C, que foram unidos soldando como descrito acima sob o subtítulo "Medições da Resistência da Costura". Subsequentemente, dureza de costura, resistência da costura, e consumo de trabalho da costura na fratura foram medidas antes e após esterilização. Com os filmes como obtidos neste parágrafo também as medições de Dynatest são conduzidas. Os resultados estão fornecidos abaixo.

TABELA 1: Propriedades do copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) e da borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS)

		SEBS-1	SIS-1
tipo		Kraton MD 6945	Hybrar 7311
estireno	[% em peso]	13	12
MFR₂ (230°C)	[g/10 min.]	3,5	5,7
densidade	[g/cm ³]	0,890	0,890

Kraton MD é fornecido por Kraton Polymers LLC

Hybrar 7311 é fornecido por Kuraray Co, LTD

TABELA 2: Propriedades do copolímero de propileno heterofásico (HECO)

		Matriz	Matriz	Matriz	XCS	PP
		(1. fr)	(2. fr)	(total)	(total)	total
Tipo		PP-homo	PP-copo	PP-copo	-	HECO
propileno	[% em peso]	100	95,6	98	64	95,7

etileno	[% em peso]	0	4,4	2	36	4,3
XCS	[% em peso]	2,1	-	7,0	-	13,3
IV	[dl/g]	-	-	2,9*	1,73**	-
MFR₂ (230°C)	[g/10 min.]	2,0		2,2		2,3
Tm	[°C]	-	-	-	-	164

TABELA 3: Propriedades dos exemplos

		CE 1	CE 2	CE 3	E 1	E 2	E 4	E 5
HECO	[% em peso]	100	85	85	70	55	75	60
SEBS-1	[% em peso]	-	15	-	30	45	-	-
SIS-1	[% em peso]	-	-	15	-		25	40
turvação	[%]	13,2	8,9	10,1	6,0	3,3	7,6	5,2
turvação, esterilizado	[%]	16,2	13,2	15,1	10,1	6,1	13,3	14,5
alongamento da costura à fratura	[%]	380	423	477	434	505	505	580
alongamento da costura à fratura, este- rilizado	[%]	68	42	95	156	284	163	227
dureza do filme	[J/mm]	24,9	32,9	35,4	31,8	35,5	35,7	35,1
Tm	[°C]	163,8	164,4		163,3	162,3		
Δ Hm	[J/g]	109,1	75,0		63,8	51,9		

fr: fração

PP-homo: homopolímero de propileno

PP-copo: copolímero de propileno etileno aleatório

HECO: copolímero de propileno heterofásico

XCS (total): fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de HECO

*: viscosidade intrínseca da fração insolúvel fria de xileno

**: viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) um copolímero de propileno heterofásico (A) compreendendo:

(a-1) uma matriz de polipropileno (A-1), e

(a-2) um copolímero de propileno elastomérico (A-2) compreendendo pelo menos um comonômero selecionado do grupo que consiste em etileno e C₄ a C₂₀ α-olefina; e

(b) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), sendo que

(i) o teor de estireno em cada elastômero à base em blocos estirênicos (B) é igual ou inferior a 15% em peso, e

(ii) a quantidade total do(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), com base na quantidade total de polímeros presentes na composição de polímero é de 16,0 a 46,0% em peso

2. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) é(são) (a) copolímero(s) em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou (a) borracha(s) em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS) hidrogenado (B-2).

3. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que compreende como(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) apenas (a) copolímero(s) em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou (a) borracha(s) em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS) hidrogenado (B-2).

4. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a razão do fluxo de fundição MFR₂ (230°C) do copolímero de propileno heterofásico (a) para o fluxo de fundição MFR₂ (230°C) do elastômero à base

em blocos estirênicos (B) (MFR_2 (230°C) (A) / MFR_2 (230°C) (B)) é $\leq 1,0$.

5. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta uma fração solúvel em xileno à temperatura ambiente de 8 a 30% em peso.

6. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta uma quantidade de unidades derivadas de propileno de pelo menos 52% em peso.

7. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A) é igual ou inferior a 4,0 dl/g.

8. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a razão da viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno à temperatura ambiente do copolímero de propileno heterofásico (A) para a viscosidade intrínseca da fração insolúvel fria de xileno do copolímero de propileno heterofásico (A) ($\text{IV de XCS}_{\text{sol}} / \text{IV de XCS}_{\text{insol}}$) é $\leq 1,0$.

9. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a matriz de polipropileno (A-1) é pelo menos bimodal no teor de comonômero.

10. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a matriz de polipropileno (A-1) é um copolímero de propileno (A-1') compreendendo pelo menos um comonômero selecionado do grupo que consiste em etileno e C_4 a C_{20} α -olefina.

11. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma

das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o teor de comonômero no copolímero de propileno (A-1') não é mais que 5,0% em peso.

12. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizada pelo fato de que a matriz de propileno (A-1) compreende:

- (i) 40 a 60% em peso de uma primeira fração sendo um polímero de propileno, preferivelmente um homopolímero de propileno, e
- (ii) 60 a 40% em peso de uma segunda fração sendo um copolímero aleatório de propileno,

sendo que o teor de comonômero entre a primeira fração e a segunda fração difere pelo menos de 2,0% em peso.

13. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes 1 a 12, caracterizada pelo fato de que a matriz de polipropileno (A-1) é um homopolímero de propileno (A-1").

14. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que o copolímero de propileno heterofásico (A) apresenta uma taxa de fluxo de fundição MFR₂ (230°C) de inferior a 4,0 g/10 min.

15. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que o elastômero à base em blocos estirênicos (B) apresenta uma taxa de fluxo de fundição MFR₂ (230°C) de inferior a 6,0 g/10 min.

16. Composição de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizada pelo fato de que o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B) apresenta(am) uma densidade de inferior a 0,900 g/m³.

17. Filme, caracterizado pelo fato de que compreende a composição de polímero, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

18. Recipiente, caracterizado pelo fato de que compreende o filme, como definido na reivindicação 17, e/ou a composição de polímero, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

19. Recipiente, de acordo com a reivindicação 18, ou filme, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o recipiente ou o filme foi submetido a um tratamento de esterilização.

20. Processo para produção da composição de polímero, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- preparar uma matriz de polipropileno (A-1) constituindo a matriz,

- preparar o copolímero de propileno elastomérico (A-2) e dispersar o copolímero elastomérico (A-2) na matriz de copolímero de propileno (A-1) para obter o copolímero de propileno heterofásico (A), e subsequentemente, e

- misturar o dito copolímero de propileno heterofásico (A) com o(s) elastômero(s) à base em blocos estirênicos (B), preferivelmente com o copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) e/ou com a borracha em bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado (SIS) (B-2).

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o copolímero elastomérico (A-2) é preparado na presença da matriz de polipropileno (A-1) constituindo a matriz e é disperso *in situ* na matriz.

22. Uso da composição de polímero, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que é para preparação de filmes e/ou recipientes esterilizáveis ou esterilizados.