



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



CARTA PATENTE N.º PI 0412060-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0412060-4

(22) Data do Depósito : 30/06/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 27/01/2005

(51) Classificação Internacional : C08J 9/00

(30) Prioridade Unionista : 07/07/2003 US 60/485,292

(54) Título : FOLHA DE POLIOLEFINA ESPUMADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA FOLHA ESPUMADA FINA E PRODUTOS DE FOLHA ESPUMADA.

(73) Titular : Dow Global Technologies Inc.. Endereço: Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Felipe Martinez, Químico(a). Endereço: 3206 Loblolly Pines Way, Houston, TX 77082, Estados Unidos. Cidadania: Colombiana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 30/06/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 22 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



"FOLHA DE POLIOLEFINA ESPUMADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA FOLHA ESPUMADA FINA E PRODUTOS DE FOLHA ESPUMADA".

[001] A presente invenção relaciona-se com folhas finas espumadas de polietileno, particularmente aquelas bitolas entre 25,4 μm (1) e 254 μm (10 mils). Estas folhas têm resistência ao corte DM comparável às folhas não espumadas da mesma bitola e composição. A invenção também se relaciona com o processo para produzir tais folhas espumadas.

[002] As folhas ou películas finas da presente invenção são usadas em muitas aplicações, particularmente em aplicações de película soprada incluindo sacos de lixo para consumidores, sacolas para legumes, sacolas para produtos, envoltório de palete, envoltório de alimentos, revestimentos, sacos para serviço pesado, sacos industriais, sacolas para consumidores, películas de encolher, rótulos, bolsas para embalagem de FFS, fitas, bolsas verticais, películas de laminação, películas protetoras, aplicações de películas para saúde e higiene. Películas finas espumadas similares podem ser produzidas usando linhas de película fundida e de extrusão de folha, mas estas exibem orientação preferencial na direção da máquina [DM] e portanto propriedades mais fracas. Películas espumadas podem ser produzidas na forma de películas monocamada ou co-extrudadas com múltiplas camadas, onde uma ou mais das camadas são espumadas. Estas películas finas espumadas podem ser adicionalmente laminadas a outros substratos incluindo, folha, papel, outros plásticos, ou elas podem ser pós-esticadas em uma ou duas direções para obter efeitos superficiais de casca enrugada. Na indústria de poliolefinas, há uma tendência geral em produzir novas resinas poliméricas de alta resistência. Estas resinas têm

permitido produtores de películas reduzirem a bitola de seu produto sem sacrificar a resistência ou tenacidade da película. Estes produtos mais finos não tem sido universalmente aceitos entretanto, com a percepção das películas terem uma sensação flácida ou frágil. Consequentemente, é desejado produzir películas de espessura maior. Não é eficiente em custos simplesmente produzir mais resina para produzir uma folha mais espessa entretanto, por causa do custo de matéria-prima adicional. É geralmente sabido que resinas de poliolefina podem ser espumadas para produzir uma película mais espessa com a mesma quantidade de resina. É geralmente entendido, entretanto, que propriedades tais como resistência à tração, resistência ao impacto e alongamento estão relacionadas com densidade, e que o processo de espumação resulta em um produto tendo menos densidade e potencial para pontos de falha por fraqueza. Portanto, as películas anteriores ou folhas finas produzidas a partir de material de poliolefina espumado carecem de resistência adequada.

[003] Resinas de PEBD de alta pressão têm sido usadas em aplicações de espumação devido a sua resistência fundida relativamente alta, comportamento de endurecimento sob tensão e fácil processamento. Entretanto, quando produzindo uma folha espumada em bitolas entre 1 e 8 mils usando processos de película soprada convencionais com estas resinas, orientação excessiva resulta, a qual por sua vez leva a resultados muito fracos em resistência ao corte na DM (direção da máquina). Consequentemente há uma necessidade de películas finas de densidade reduzida as quais exibam propriedades físicas aceitáveis, particularmente resistência

ao corte na DM.

[004] Algumas soluções relatadas para o problema de aumentar propriedades físicas em folhas finas espumadas incluem US 4.657.811 e US 4.533.578 as quais provêm a co-extrusão de camadas de casca não espumada ao redor da camada espumada. Este método consegue o aumento em resistência ao corte às custas de complexidade da estrutura da película e densidade global mais baixa.

[005] Também é geralmente sabido a partir de trabalho com folhas de espuma mais espessas que a reticulação provê ligações moleculares e que estas ligações moleculares intensificam propriedades físicas/mecânicas tais como resistência à tração, resistência ao corte, resistência a temperaturas mais altas, etc. Como discutido em "Foamed Films Find New Niches" [Películas espumadas encontram novos nichos], *Plastics Technology Online* [Tecnologia dos Plásticos on-line], Jan H. Schut, Fev. 2002), reticulação também está sendo investigada como um modo para melhorar suporte mecânico de películas finas espumadas. A reticulação acrescenta custo e complexidade ao processo, e resulta em material que não pode ser facilmente reciclado, e é portanto uma solução abaixo da ideal.

[006] Ainda uma outra solução para melhorar propriedades físicas é a bi-orientação. Como discutido no artigo de Schut mencionado acima, a orientação bi-axial de estrutura de estendedouro para películas fundidas é tipicamente feita na fase semi-sólida usando um processo de duas etapas (orientação na direção da máquina e transversal), usualmente terminando no colapso das células de espuma. O processo de película soprada tradicional pode conseguir orientação

simultânea tanto na direção da máquina quanto na direção transversal, sendo capaz de aplicar níveis de orientação na DM até 3:1 e na DT 4:1, enquanto o polímero está no estado semi-fundido. Alguns novos métodos de orientação relatados no artigo de Schut reivindicam ser capazes de ter a aplicação de uma orientação bi-axial de 3,5:1 na DM e 4,5:1 na DT enquanto o polímero está no estado sólido, o que proporciona uma resistência ainda mais alta. Em extrusão de película convencional (não espumada) é sabido que o uso de resinas de Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL), especialmente aquelas tendo um Índice de Fusão (MI) fracionário e densidade mais baixa, auxilia a melhorar as propriedades de corte na DM. É geralmente acreditado que resinas com densidade inferior e MI inferior (peso molecular mais alto) produzem melhor tenacidade física. Também é sabido que para películas convencionais o uso de razão de sopro alta (BUR) ao processar a resina provê orientação equilibrada na direção da máquina/direção cruzada (ou "transversal") o que melhora a tenacidade global da película.

[007] Para aplicações espumadas, um agente de sopro é adicionado, o qual pode ser quer um agente de sopro físico tal como isobutano dissolvido, CO₂, ou um agente de sopro químico (CBA), ou ambos, como é geralmente conhecido na técnica. CBA é geralmente usado quando reduções de densidade abaixo de 50 por cento são desejadas. Quando redução de densidade de mais que 50 por cento é desejada, agentes de sopro são preferivelmente injetados na extrusora, enquanto CBAs ainda são usados em quantidades menores como nucleadores de bolhas. CBAs requerem temperatura mais alta para ativar o CBA e garantir mistura adequada. À medida que o CBA é

ativado, pequenas bolhas gasosas são formadas e misturadas através de toda a matriz do polímero, mas o gás produzido ao redor desta bolhas permanece em solução no fundido polimérico desde que a pressão do fundido polimérico permaneça alta. À medida que o fundido sai da matriz sua pressão cai rapidamente permitindo o gás dissolvido sair da solução e fazendo as bolhas pequenas crescerem. O crescimento de bolha cessará gradualmente à medida que o polímero se cristaliza à medida que a película se resfria. Se o polímero tiver uma viscosidade que é muito baixa, devido às altas temperaturas de fundido ou devido ao alto índice de fluxo de fundido do polímero, ou se ele não tiver resistência do fundido suficiente, as células formadas têm uma tendência a coalescer e eventualmente estourar tal que o fundido polimérico não reterá todas as bolhas, resultando em fraca espumação. Portanto, níveis de viscosidade e resistência do fundido são considerações importantes para aplicações espumadas. Embora pareça que usar resinas de índice de fusão baixo (alto peso molecular) também vá ser útil para tornar o fundido mais viscoso, foi observado que tais resinas geraram aquecimento por cisalhamento indesejado, fazendo a temperatura de fusão subir muito tornando a espumação difícil. Em geral, estas temperaturas mais altas agem para diminuir a viscosidade, e este efeito age contra o benefício obtido de iniciar com resina mais viscosa.

[008] Resinas de PEBDL são sabidas a ter fraca resistência de fundido e esta propriedade é adicionalmente reduzida à medida que o índice de Fusão do polímero é aumentado (isto é, o peso molecular é reduzido). Por esta razão o uso destas resinas em aplicações de espumação não

reticuladas tem sido limitado a misturas homogêneas em pequenas quantidades onde o componente principal é um polímero de alta resistência de fundido como Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).

[009] Consequentemente, os métodos para aumentar a resistência ao corte na DM tradicionalmente usados para películas convencionais, (tais como o uso de resinas de PEBDL de baixo índice de Fusão ou uso de misturas homogêneas puras ou ricas de PEBDL em geral) não são necessariamente aplicáveis para películas espumadas e, portanto nenhuma folha espumada tendo uma espessura de 25,4 μm (1) a 254 μm (10 mils) é conhecida a possuir resistência adequada ao corte, particularmente resistência ao corte na DM.

[010] Surpreendentemente, foi descoberto que usando misturas particulares de PEBDL e PEBD entre si com condições específicas de fabricação, folhas espumadas de bitola fina podem ser produzidas com propriedades de corte na DM similares a uma folha não espumada de bitola equivalente da mesma composição. Em particular, misturas que combinam uma alta fração rica de PEBDL de MI [índice de fusão] alto com uma fração menor de PEBD ramificado de baixo MI provêm o equilíbrio adequado de resistência mecânica da base polimérica com sua resistência de fundido, extensibilidade e relaxamento de tensão, permitindo uma película fina de espuma com resistência ao corte na DM que é comparável com contrapartes não espumadas de bitola e composição similares. Quanto mais baixa a densidade desta resina de PEBDL de MI alto melhor o corte na DM mas às custas do módulo de película. Assim, as películas espumadas da presente invenção são finas (geralmente de 25,4 μm (1) a 254 μm (10 mils) de

espessura), e têm uma resistência ao corte na DM de pelo menos 160 gramas para uma película de 76,2 μm (3 mils) como medida pela ASTM D 1922. As películas espumadas da presente invenção são preferivelmente produzidas pelo menos em parte de misturas que compreendem de 10 a 95 por cento em peso de PEBDL tendo um MI relativamente alto (1,5 a 6) e de 5 a 90 por cento de uma resina de PEBDL tendo um MI relativamente baixo (0,5 a 2,0).

[011] As condições de fabricação devem ser escolhidas para minimizar o tamanho de célula e minimizar áreas de tensão concentrada. Tais condições incluem coisas tais como otimizar o tipo de matriz, extensão da parte plana, folgas de matriz, BUR, perfis de pressão e temperatura, velocidade da linha e produção.

[012] Para propósitos da presente invenção "folhas espumadas" ou "películas espumadas" devem ser entendidas a incluir uma camada única em uma estrutura multicamada onde as outras camadas podem ou não ser folhas espumadas da presente invenção, ou uma película monocamada, onde a folha espumada da presente invenção é a única camada presente.

[013] A folha espumada da presente invenção tem preferivelmente pelo menos 25,4 microns [1 mil] de espessura. Embora as folhas espumadas possam teoricamente ser produzidas ainda mais finas do que isto, a resistência ao corte diminui rapidamente à medida que o tamanho das bolhas que proporciona à folha sua característica espumada, se aproxima ou excede o tamanho da espessura da própria folha. As folhas espumadas da presente invenção têm preferivelmente não mais que 254 microns [10 mils] de espessura, uma vez que folhas mais grossas tipicamente não necessitam a resistência ao corte

adicionada alcançada pela presente invenção. Se resistência adicional for necessária para uma particular aplicação entretanto, folhas mais espessas podem ser produzidas de acordo com os ensinamentos da presente invenção. Mais preferivelmente, as folhas espumadas têm menor ou igual a 203 microns [8 mils], ainda mais preferivelmente 127 microns [5 mils] ou menor, e ainda o mais preferivelmente têm 50,8 a 76,2 microns [2-3 mils] de espessura.

[014] Para propósitos desta invenção a folha deve ser considerada a ser espumada se ela exibir uma redução de densidade de pelo menos 10 por cento, como determinada por um método baseado em Arquimedes, ou aproximada pela equação densidade = volume da película/peso da película. Deve ser prontamente entendido que reduções maiores em densidade são possíveis, particularmente em películas mais grossas. Deve ser notado, entretanto, que a resistência ao corte geralmente cai com reduções maiores em densidade, e então pode ser um fator limitante para uma particular película. Em geral reduções em densidade entre 20 e 50 por cento são as mais preferidas para as películas finas da presente invenção. Mais preferivelmente, as películas exibem uma redução de densidade de pelo menos 25 por cento, e o mais preferivelmente pelo menos 30 por cento, com um máximo mais preferível de 40 por cento, e uma redução de densidade a mais preferida de não mais que 35 por cento.

[015] As folhas espumadas da presente invenção têm propriedades físicas aumentadas comparadas com folhas espumadas anteriores de similar espessura. Por exemplo as folhas espumadas da presente invenção têm uma resistência ao corte na direção da máquina de pelo menos 160 gramas para uma

folha de 76,2 μm (3 mils) de espessura, como medido pelo método de corte Elmendorf tipo B da ASTM D 1922. Preferivelmente, a resistência ao corte na DM desta película espumada de 76,2 μm (3 mils) é pelo menos 250 g, mais preferivelmente 360 g e o mais preferivelmente acima de 525 g, o que é similar à resistência ao corte na DM de películas não espumadas da mesma composição. Uma folha espumada da presente invenção tendo uma espessura de aproximadamente 76,2 μm (3 mils) também preferivelmente tem uma resistência ao corte na direção DT [direção transversal] de pelo menos 650 g, mais preferivelmente 800 g e o mais preferivelmente acima de 1000 g. Em uma espessura de 76,2 μm (3 mils) e acima, foi observado que o relacionamento entre espessura de película e resistência ao corte foi geralmente linear. Portanto, é preferido que a resistência ao corte na DM da película espumada seja maior que 1,25 g/mm (50 gramas/mil), mais preferivelmente maior que 2,5 g/mm (100 gramas/mil), ainda mais preferivelmente maior que 5 g/mm (200 gramas/mil) e o mais preferivelmente maior que 8,75 g/mm (350 gramas/mil). As películas com uma espessura menor que aproximadamente 76,2 μm (3 mils) mostram resistência ao corte na DM ligeiramente reduzida, entretanto uma película com uma espessura menor que 76,2 μm (3 mil) deve exibir uma resistência ao corte na DM de pelo menos 0,625 g/mm (25 gramas/mil), mais preferivelmente maior que 1,25 g/mm (50 gramas/mil), ainda mais preferivelmente maior que 1,875 g/mm (75 gramas/mil) e o mais preferivelmente maior que 2,5 g/mm (100 gramas/mil).

[016] AS películas espumadas da presente invenção também preferivelmente exibem propriedades de transmissão gasosa

aumentadas. Surpreendentemente, foi observado que as propriedades de transmissão gasosa destas películas tipicamente aumentam mais do que esperado quando considerando somente a redução em densidade. Preferivelmente as películas da presente invenção exibem uma taxa de transmissão de vapor d'água de pelo menos $7,75 \text{ g/m}^2/\text{dia}$ em $75 \mu\text{m}$ ($0,5 \text{ g}/100 \text{ in}^2/\text{dia}$ em bitola de 3 mils) ($23,25 \text{ g/m}^2/\text{dia}$ em $25 \mu\text{m}$ ($1,5 \text{ g}\cdot\text{mil}/100 \text{ in}^2/\text{dia}$ normalizado) se medido de acordo com a ASTM F1249-90, mais preferivelmente maior que $10,07 \text{ g/m}^2/\text{dia}$ em $75\mu\text{m}$ ($0,65 \text{ g}/100 \text{ in}^2/\text{dia}$) ($30,22 \text{ g/m}^2/\text{dia}$ em $25\mu\text{m}$ ($1,95 \text{ g}\cdot\text{mil}/100 \text{ in}^2/\text{dia}$ normalizado)). Similarmente, as folhas espumadas da presente invenção preferivelmente exibem uma transmissão de vapor de oxigênio de pelo menos $3100 \text{ cc/m}^2/\text{dia}/\text{atm}$ em $75\mu\text{m}$ ($200 \text{ cm}^3/100 \text{ in}^2/\text{dia}$) ($9300 \text{ cc/m}^2/\text{dia}/\text{atm}$ em $25\mu\text{m}$ ($600 \text{ cm}^3\cdot\text{mil}/100 \text{ in}^2/\text{dia}$ normalizado como medido pelo método D3985-81 da ASTM), mais preferivelmente maior que $4185 \text{ cc/m}^2/\text{dia}/\text{atm}$ em $75\mu\text{m}$ ($270 \text{ cm}^3/100 \text{ in}^2/\text{dia}$) ($13601,2 \text{ cc/m}^2/\text{dia}/\text{atm}$ em $25\mu\text{m}$ ($877,5 \text{ cm}^3\cdot\text{mil}/100 \text{ in}^2/\text{dia}$ normalizado)).

[017] As películas da presente invenção exibem bloqueio equivalente a inferior quando processadas em equipamentos de película soprada, se comparado com folhas não espumadas da mesma composição e bitola. Elas tem uma aparência de perolescência e um toque têxtil macio e sedoso com apelo a vários mercados de consumidores, de higiene e embalagem. Devido a sua natureza espumada, menos quantidade de resina é requerida para prover uma espessura percebida equivalente. Ou, a mesma quantidade de material proporciona uma espessura percebida como maior, proporcional a sua redução de densidade. Também sua natureza espumada provê propriedades

percebidas de isolação sonora e de temperatura bem como propriedades adicionadas de alcochoamento quando comparadas com películas não espumadas da mesma composição. As películas da presente invenção também exibem redução de aderência estática e bloqueio reduzido, então podem ser usadas em aplicações de película protetora sem a necessidade de aditivos antideslizamento ou antibloqueio.

[018] As películas da presente invenção podem ser facilmente impressas com níveis reduzidos ou até mesmo eliminação de tratamento corona devido a sua rugosidade superficial que provê e intensifica a ligação mecânica à tinta.

[019] Embora não pretendendo ser limitado por teoria, é hipotetizado que as propriedades de corte aumentadas e rugosidade superficial podem estar relacionadas com as folhas espumadas da presente invenção terem uma estrutura de célula muito fina com bolhas homogeneamente dispersas. As misturas de PEBDL preferivelmente ricas da presente invenção podem produzir uma estrutura de célula muito pequena e homogênea exibindo entre 60 a 100 células por 2,54 cm (polegada) na direção da máquina, e 90 a 120 células por 2,54 cm (polegada) na direção transversal. As películas mais espessas (203,2 μm) (8 mils) proporcionarão as células menores quando vistas na direção DM (39,4 células/cm) (100 células/polegada), enquanto as películas finas (50,8 μm) (2 mils) proporcionam células maiores (23,6 células/cm) (60 células/polegada) uma vez que as células são gradualmente alongadas na direção da máquina e estreitadas na direção transversal à medida que a película é afinada. Consequentemente, quando vista na direção transversal ela terá bolhas alongadas mais finas que exibirão

uma contagem de células mais alta (35,4 células/cm em uma película de 50,8 μm e 47,2 células/cm em uma película de 203,2 μm) (90 células/polegada em uma película de 2 mils e 120 células/polegada em uma película de 8 mils). Também é teorizado que as folhas espumadas da presente invenção exibem orientação cristalina mais baixa quando comparadas com contrapartes de mistura rica em ambos PEBD, e até mesmo em algumas misturas de PEBDL muito ricas (> 80 por cento). A orientação cristalina mais baixa então contribuiria para explicar o corte na DM e tenacidade vistos nas misturas únicas usadas nas películas espumadas da presente invenção.

[020] Uma outra variável nas folhas espumadas da presente invenção é a quantidade de células destruídas e/ou coalescência de bolhas observadas nas folhas espumadas. As células grandes resultantes de coalescência podem provocar um ponto fraco na folha e, portanto, devem ser evitadas. Similarmente, as células destruídas podem enfraquecer as propriedades globais das folhas sem prover qualquer benefício de redução de densidade.

[021] As folhas espumadas da presente invenção podem vantajosamente ser produzidas a partir de misturas de poliolefinas de PEBDL tendo um índice de fusão relativamente alto (se comparado com resinas de PEBDL normalmente usadas em aplicações de película soprada) e PEBD com um MI fracionário. As misturas preferidas da presente invenção têm um componente de PEBDL com uma faixa de densidade de 0,912 a 0,925 g/cm^3 (se medida pela ASTM D-792), e um índice de fundido (I_2) de 1,5 a 6 (se medido pela ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg). Mais preferivelmente o PEBDL tem um MI na faixa de 2,0 a 4,5. O PEBDL adequado para uso na presente invenção é geralmente

como descrito para o componente A no pedido de patente U.S. 2003/0032731, aqui incorporado por referência em sua totalidade. Consequentemente eles podem ser polímeros homogêneos ou heterogêneos e podem ser produzidos de acordo com quaisquer meios conhecidos na técnica.

[022] O PEBDL adequado para uso na presente invenção pode ser um interpolímero de etileno com pelo menos uma alfaolefina C_3-C_{20} , como registrado em U.S. 2003/0032731. Preferivelmente o PEBDL é um copolímero de etileno com buteno, hexeno, ou octeno, com octeno sendo o mais preferido. O PEBDL pode ser linear (isto é, com nenhuma ramificação de cadeia longa) ou substancialmente linear. O PEBDL pode vantajosamente ser produzido usando um processo de fase gasosa ou um processo de solução como é conhecido na técnica. Similarmente, o catalisador usado para produzir o PEBDL não é limitado e inclui catalisadores tipo ziegler-natta bem como metallocenos.

[023] Em geral, tem sido observado que usar resinas de PEBDL com MI inferior foi observado a provocar mais aquecimento de cisalhamento tornando difícil manter a temperatura de fusão baixa o suficiente para boa espumabilidade. Adicionalmente resinas de MI baixo provocam orientação excessiva na película espumada final, provocando propriedades fracas de corte na DM. Por outro lado, também foi observado que usar PEBDL com MI mais alto leva a dificuldades na espumação devido à perda na resistência de fundido. O uso de resinas de PEBDL de densidade mais baixa contribui para melhores propriedades de corte na DM, mas ele reduz o módulo Secante da película o que pode ser indesejável em algumas aplicações de embalagens, resistência de fundido,

extensibilidade de fundido e relaxamento de tensão para produzir uma estrutura de película espumada microcelular com propriedades de corte na DM/DT balanceadas para um particular sistema de fabricação.

[024] O componente de PEBD das misturas preferidas para uso na presente invenção tem uma faixa de densidade de 0,917 a 0,925 g/cm³ (como medida pela ASTM D-792), e um índice de fundido (I₂) de 0,2 a 7,0, mais preferivelmente menor que 2, e o mais preferivelmente menor que 1,0 (como medido pela ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg)). Preferivelmente, o MI é menor que 3, mais preferivelmente menor que 2 e é maior que 0,5.

[025] A resina de PEBD usada é um homopolímero ou interpolímero ramificado produzido em reatores tubulares ou autoclave em pressões acima de 100 Mpa (14.500 PSI) com o uso de iniciadores de radical livre. O PEBD adequado para uso na presente invenção pode ser selecionado da ampla classe de compostos descritos como componente B na US 2003/0032731. Consequentemente, o PEBD é preferivelmente um homopolímero de etileno mas pode ser um interpolímero com um ou mais comonômeros alfa ou beta etilenicamente insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila. Similarmente, o catalisador usado para produzir o PEBD não está limitado e inclui catalisadores tipo ziegler-natta bem como metalocenos.

[026] O componente de PEBD também pode ser otimizado para um particular sistema, seguindo as mesmas tendências gerais que para o componente PEBDL. Portanto, um PEBD com um μ M inferior está associado com resistência de fundido aumentada mas também provoca aquecimento por cisalhamento tornando difícil manter a temperatura de fusão baixa o suficiente para

boa espumabilidade. Adicionalmente resinas de baixo MI têm sido associadas com orientação excessiva na película espumada final, causando fracas propriedades de corte na DM. Por outro lado, também foi observado que usar resinas de MI mais alto leva a dificuldades na espumação devido à perda na resistência de fundido. O uso de resinas de PEBD de densidade mais baixa contribui para melhores propriedades de corte na DM, mas ele reduz o módulo Secante da película o que pode ser indesejável em algumas aplicações de embalagens.

[027] Preferivelmente a mistura compreende pelo menos 10 por cento em peso de PEBDL, mais preferivelmente pelo menos 30 por cento em peso do PEBDL e mais preferivelmente menos que 80 por cento, embora quantidades mais altas possam ser possíveis. A mistura preferivelmente compreende pelo menos 10 por cento em peso do PEBD, mais preferivelmente pelo menos 18 por cento em peso e o mais preferivelmente 30 por cento. A mistura idealmente compreende menos que 70 por cento em peso do PEBD e mais preferivelmente menos que 30 por cento. Deve ser prontamente entendido que a mistura pode ser otimizada, dependendo do particular sistema. Em geral a porção de PEBDL contribui mais para as propriedades de resistência ao corte, enquanto a porção de PEBD auxilia em processabilidade e espumabilidade. Portanto, por exemplo, se um PEBDL de MI relativamente alto é usado, então a processabilidade pode não ser tão alta para preocupar e portanto a porção de PEBDL pode compreender uma proporção maior da mistura. Similarmente, um PEBD de MI alto (por exemplo, até MI de 6) pode ser usado mas pode requerer carga mais alta dele (por exemplo 30 a 70 por cento em peso de PEBD) para conseguir uma mistura com propriedades superiores de resistência de fundido. A mistura

também pode compreender um agente de sopro químico (CBA), o qual pode ser adicionado por quaisquer meios conhecidos na técnica. O uso de CBA e outros agentes de espumação é exemplificado pelos ensinamentos de processos para produção de estruturas de espuma de polímero etilênico e processamento das mesmas no Capítulo 9 do "Handbook of polymeric Foams and Technology" [Manual de espumas e tecnologia poliméricas], intitulado "Polyolefin Foam" [Espuma de poliolefina], escrito por C.P. Park, editado por D. Klempner e K.C. Frisch, Hanser Publishers, Munich, Viena, Nova York Barcelona (1991), que é aqui incorporado por referência. Um método preferido é adicionar CBA endotérmico baseado em bicarbonato de sódio e ácido cítrico em uma batelada mestra de PEBD de 20 por cento a 50 por cento. O CBA deve ser adicionado tal que a quantidade de CBA ativo na mistura seja pelo menos 0,25 por cento em peso, mais preferivelmente 0,4 por cento e o mais preferivelmente 0,6 por cento. O CBA preferivelmente não é adicionado em quantidade tal que ele exceda 1,0 por cento, mais preferivelmente 0,6 por cento.

[028] Quantidades menores de outros materiais também podem ser vantajosamente usadas para produzir as folhas espumadas da presente invenção. Estes incluem outro polímero para prover resistência de fundido adicionada, espumabilidade, rigidez como PS, SBR, PP, aditivos de deslizamento SBS para prover coeficiente de atrito (COF) necessário e pigmentos para prover coloração. Aditivos tipo PIB podem ser adicionados para prover características adesivas às películas. Auxiliares de processo também podem ser adicionados para ajudar a reduzir aquecimento de cisalhamento, particularmente quando usando misturas de MIS

inferiores. Outros aditivos tais como estabilizantes de UV, antiestática ou retardantes de chama podem ser necessários para prover funcionabilidade requerida para aplicações específicas, como é geralmente conhecido na técnica. Estes outros materiais não devem ser adicionados em uma quantidade maior que 2 por cento, mais preferivelmente 0,5 por cento e o mais preferivelmente 0,1 por cento, dependendo do aditivo.

[029] As condições de fabricação para produzir as folhas espumadas da presente invenção também desempenham um papel na obtenção de folhas finas com alta resistência ao corte. Tipicamente, um fuso de barreira de médio cisalhamento é usado mas também é possível usar outros designs de fuso incluindo fusos duplos, e fusos de polietileno, PP e PS, de uso geral. O fuso deve ser capaz de ter boa capacidade de mistura para dispersar eficientemente o CBA e homogeneizar a mistura, ser capaz de processar misturas ricas de PEBDL sem gerar cisalhamento excessivo. Ele deve ser capaz de formar e manter pressão através da extrusora para fornecer um fundido homogêneo em altas pressões (21 a 42 MPa) (3000 a 6000) PSI ao adaptador e matriz. Pressão através de toda a matriz deve ser mantida alta até os lábios da matriz onde uma súbita queda de pressão ocorre para minimizar pré-espumação antes de sair da matriz. O tipo de matriz de extrusão usada pode ser uma matriz tipo aranha monocamada comum projetada para operação em alta ou baixa pressão. Matrizes de baixa pressão, tipicamente usadas para extrusão de película de PEBDL têm demonstrado prover menos potenciais variações de pressão, que podem levar à espumação prematura (pré-espumação dentro da matriz). A folga da matriz não deve ser maior que 2032 µm (80 mils) (milésimos de uma polegada), preferivelmente não maior

do que 1270 μm (50 mils) e o mais preferivelmente não maior que 508 μm (20 mils). Em geral folgas de matriz maiores foram observadas a estarem relacionadas com estrutura de bolha de espuma maior no processo de espumação, o que é acreditado a ser provocado por pré-espumação e coalescência de bolha dentro da matriz. Folgas de matriz maiores são sabidas a provocar mais orientação indesejada na DM. Quando bolhas maiores de espuma são obtidas a película não tem o efeito de perolescência e toque macio visto em películas espumadas de tipo de célula microcelular menor que foram obtidas com folgas mais estreitas.

[030] O comprimento base da matriz (o comprimento da seção paralela aos lábios da matriz) tem um efeito importante para garantir uma rápida queda de pressão nos lábios da matriz, com mínima orientação das moléculas e baixo aquecimento de cisalhamento minimizando espumação indesejada dentro da matriz. As razões do *comprimento base / folga de matriz* devem estar abaixo de 25, mais preferivelmente abaixo de 15 e o mais preferivelmente abaixo de 12. Estas razões menores são preferidas para obter espuma microcelular pequena responsável pela estética da perolescência.

[031] A extrusora deve usar um perfil de temperatura reversa com uma temperatura de pico de 232,2°C (450°F), para ativar completamente o CBA. Também há idealmente uma diminuição gradual para uma temperatura de lábio de matriz de 171,1°C (340°F). O processo deve ter uma alta RPM (60 a 80 por cento da RPM máxima), por exemplo 90 a 110 RPM para uma extrusora de 6,35 cm (2 ½ polegadas), com alta produção (tempos de residência baixos), por exemplo 6-10 lb/h/rpm. Alta produção é equivalente a baixo tempo de residência e uma

rápida queda de pressão 35 MPa (5000 +PSI) no pacote da tela para baixo até 8,4 MPa (1200 psi (ou mais alta) na matriz por uns poucos segundos antes da folga de matriz e para baixo até pressão atmosférica na saída da matriz quando crescimento de espuma ocorre. Pressões ideais na extrusora podem variar de 21 a 45,5 MPa (3000 a 6500 psi), enquanto pressões na matriz são idealmente em ou acima de 5,6 MPa (800 psi). Se a pressão na matriz cai abaixo de 4,2 a 4,9 MPa (600 a 700 psi), a pré-espumação dentro da matriz é provável de resultar, levando a poucas e maiores bolhas e estética pobre. Ter pressão acima de 35 MPa (5000 psi) no pacote de tela auxilia a manter uma pressão resultante na matriz acima de 8,4 MPa (1200 psi) após a queda de pressão inicial, o que auxilia a garantir que o polímero alcance os lábios da matriz com quantidades mínimas de espumação ocorrendo até a saída da matriz.

[032] Uma BUR alta também foi vista a ser benéfica para formar as folhas espumadas finas da presente invenção. É preferido que a razão BUR seja de 2,2 a 4,0, mais preferivelmente de 2,5 a 3,5:1. BURs acima desta faixa tenderam a provocar problemas na formação de uma bolha estável enquanto BURs abaixo desta faixa tenderam a estar associadas com uma película tendo propriedades muito desbalanceadas, particularmente valores de corte na DM muito baixos. O uso de resfriamento interno de bolha (IBC) pode prover resfriamento adicional e auxiliar a estabilidade do processo de espumação.

[033] Deve ser prontamente apreciado por alguém experiente na técnica, que os componentes da mistura e condições de fabricação podem ser escolhidos para otimizar a chance de produzir com sucesso uma folha espumada fina da

presente invenção.

[034] Os exemplos seguintes são ilustrativos da invenção, mas não são intencionados a limitar o escopo da invenção de qualquer modo.

Exemplos

[035] Folhas finas foram formadas de resinas de PEBD e PEBDL indicadas na Tabela 1. A resina A foi PEBD com um Índice de Fusão (MI) (a 190°C/2,16 kg) de 2,3 e uma densidade de 0,920. A resina B foi PEBD com um MI de 0,47 g/10 min e uma densidade de 0,920. A resina C foi PEBDL com um MI de 0,5 e uma densidade de 0,920. A resina D foi PEBDL com um MI de 1,0 e uma densidade de 0,920. A resina E foi PEBDL com um MI de 2,3 e uma densidade de 0,917. A resina F foi um PEUBD com MI de 4 e densidade de 0,904 g/cm³. O Agente de Sopro Químico ou CBA usado foi SAFOAM FPE-50 que contém 50 por cento de ingrediente ativo de sais de sódio encapsulados de ácidos carbônico e policarboxílico, em um portador de polietileno. Películas de bitola de 76,2 µm (3 mils) foram produzidas usando uma extrusora de 6,35 cm (2,5 polegadas) equipada com uma matriz de baixa pressão de 20,32 cm (8 polegadas) e fuso de barreira de médio cisalhamento. Um lábio de matriz de 1016 µm (40 mil) com comprimento base de 1,27 cm (½ polegada) foi usado. A linha operou em taxa de 99,8 kg.h (220 lb.h.) A resistência de corte na DM foi então medida de acordo com o método Elmendor tipo B da ASTM D 1922. Corte por Propagação de Perfuração (PPT) foi determinado de acordo com a ASTM D-2582-93.

TABELA 1

Nº.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ção da resina												
	68	69	68,5	68,5	68,5	30	30					
								30	8,5	68,5	30	30
	30	30	30	30								
					30	68,5						
							68,5	68,5	30			68,5
										30	68,5	
PE-50 (%)	2	0,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
sopro	2,5	2,5	2,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
ades da película												
mils)	78,7 (3,1)	73,7 (2,9)	78,5 (3,09)	74,7 (2,94)	76,2 (3)	72,9 (2,87)	72,9 (2,87)	77,0 (3,03)	78,5 (3,09)	61,5 (2 ,42)	71,9 (2,83)	76,2 (3,03)
de densidade (%)	31,6	4,5	30,1	21,1	18,3	18,5	23	26,4	21,7	6,2	14,1	22,2
lmendorf na DM	41	234	99,6	200	144	212	381	520	216	198	578	400
T (cm)	12,4	4,76	0	6,46	7,24	8,74	8,14	6,86	4,94	5,16	6,1	8,1
s de mento												
		73,1	73,1	73,1	73,1	73,1	73,1	73,1	73,1	73,1	73,1	104
(lbs/h)		68,5 (151)	66,7 (147)	65,3 (144)	65,8 (145)	70,3 (155)	71,7 (158)	72,1 (159)	68,0 (150)	76,2 (168)	69,9 (154)	101 (224)
ura de fusão °F		185 (365)	186 (366)	187 (368)	186 (366)	195 (383)	191 (375)	194 (381)	191 (376)	190 (374)	189 (372)	200 (390)
1 (PSI)		19,74 (2820)	20,51 (2930)	21,77 (3110)	21,42 (3060)	24,01 (3430)	25,41 (3630)	27,85 (3980)	28,14 (4020)	27,86 (3980)	25,9 (3700)	31,1 (440)

[036] Películas espumadas com bitolas variando de 50,8 a 203,2 μm (2 a 8 mils) foram produzidas usando a Amostra N° 8 (veja a tabela acima) com 2,5 por cento em peso de uma batelada mestra contendo eurucamida como um deslizante (o ingrediente ativo total era somente 1,25 por cento de eurucamida). A Amostra 13 não foi espumada e serve como uma comparação. Estas películas foram analisadas para determinar corte na DM e DT, alongamento, rendimento e carga de pico, e os valores estão relatados na Tabela 2, e um gráfico da resistência ao corte vs. bitola da película foi representado na figura 1. O corte na DM foi feito usando a ASTM D 1922, e propriedades de tração (Alongamento, escoamento e carga a 2 por cento (lb) foram feitos usando ASTM D882).

Tabela II

	13	14	15	16	17	18
Corte na DM	778,3	192,6	699,6	1272	2086,6	2684
Corte na CD	1323	1054	1089	1612	2307	2944
Bitola média	3,32	1,68	2,85	4,12	5,66	7,17
Carga na DM	0,67	0,298	0,484	0,757	1,118	1,448
Média @ 2 % (lb)	(1,47)	(0,634)	(1,068)	(1,668)	(2,464)	(3,192)
Carga na DT	0,742	0,319	0,546	0,723	1,113	1,405
média @ 2 % (lb)	(1,636)	(0,704)	(1,204)	(1,594)	(2,454)	(3,098)
Alongamento na DM médio	435,27	425,042	589,037	584,623	648,101	513,239
Alongamento na DT médio	810,308	268,076	388,962	512,047	616,32	587,857
Escoamento	2,230	0,872	1,778	2,322	3,529	4,213

na DM (lbs)	(4,917)	(0,922)	(3,92)	(5,12)	(7,78)	(9,289)
Escoamento	2,067	0,662	1,260	1,991	3,066	4,114
na DT (lbs)	(4,556)	(1,46)	(2,778)	(4,389)	(6,76)	(9,07)

[037] Uma série de películas de bitola de 76,2 μm (3 mils) foram preparadas de modo idêntico, variando somente o teor de PEBD e PEBDL (tal que a quantidade total fosse 100 por cento). O PEBD usado foi Resina B e o PEBDL usado foi Resina E. A Resina G foi um PEUBD com um MI de 5,5 e uma densidade de 0,918. A resistência de fundido e extensibilidade foram medidas e as plotagens resultantes aparecem na figura 2, a qual claramente mostra a sinergia alcançada pelas misturas da presente invenção. Para esta figura, a resistência de fundido foi determinada usando uma unidade Gottfert Rheotens a 190°C. As medições foram conduzidas puxando tiras de polímeros ou misturas fundidos em aceleração constante até que ruptura ocorresse. O conjunto experimental consistiu de um reômetro de capilaridade e um aparelho Rheotens como dispositivo de remoção. A força requerida para estender axialmente as tiras foi registrada como uma função da velocidade de remoção. A força máxima atingida antes de ressonância ou ruptura de extração foi registrada como a resistência de fundido em cN. A velocidade em mm/s na qual esta força máxima foi registrada foi definida como extensibilidade de fundido. Os testes foram feitos sob as seguintes condições: Temperatura = 190°C, Extensão/Diâmetro da capilaridade de 41,9 mm/2,1 mm, diâmetro do pistão 9,54 mm, velocidade do pistão 0,423 mm/s, taxa de cisalhamento 33 s.sup-1. Distância de extração 100 mm (saída da matriz até as rodas de remoção). Condições de resfriamento em ar ambiente, e aceleração de 2,4 mm/s.sup.2.

REIVINDICAÇÕES

1. Folha de poliolefina espumada, caracterizada pelo fato de ter de 76,2 a 203,2 μm (3 a 8 mils) de espessura tendo uma resistência ao corte na DM de pelo menos 3,75g/mm (150 g/mil).
2. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter 76,2 μm (3 mils) de espessura.
3. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resistência ao corte na DM ser maior que 8,75 g/mm (350 g/mil).
4. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a transmissão de vapor de oxigênio ser 33,78 g/m²/dia em 25 μm (2,18 g.mil/100 in²*24 h).
5. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a transmissão de vapor d'água ser 4185 cc/m²/dia/atm em 75 μm (270 cm³.mil/100 in²*24 h).
6. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a folha ter uma redução de densidade de pelo menos 20 por cento comparada com uma folha não espumada da mesma composição.
7. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a folha ser produzida de uma mistura compreendendo 10-90 por cento em peso de PEBDL e 90-10 por cento de PEBD.
8. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a mistura compreender 50 por cento ou mais em peso de PEBDL.
9. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a mistura compreender 70 por cento em peso de PEBDL.

10. Folha, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o PEBDL ter uma densidade na faixa de 0,900 a 0,930 e um MI na faixa de 2 a 6.
11. Folha, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o PEBD ter uma densidade na faixa de 0,917 g/cm³ a 0,923 g/cm³ e um MI na faixa de 0,2 a 6.
12. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a folha ter sido produzida usando uma razão de comprimento base para folga da matriz menor que 25.
13. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a folha ter sido produzida usando uma razão de sopro de 2,2 a 4,0.
14. Folha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a poliolefina não ter reticulação substancialmente.
15. Processo para produzir uma folha espumada fina, no qual o material polimérico é espumado e soprado fundido, caracterizado pelo fato de compreender selecionar, como o material polimérico, uma mistura compreendendo um PEBDL tendo uma densidade na faixa de 0,905 a 0,925 e um MI na faixa de 0,5 e 6, e um PEBD ter uma densidade na faixa de 0,917 a 0,923 e um MI na faixa de 0,2 a 6.
16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de a película ter uma espessura de 76,2 a 203,2 μm (3 a 8 mils) e ter uma resistência de corte na DM maior que 6,25 g/mm (250 g/mil) e quando a película tiver uma espessura menor que 76,2 μm (3 mils), então ela ter uma resistência ao corte na DM maior que 1,875 g/mm (75 g/mil).
17. Folha de poliolefina espumada, caracterizada pelo fato

de ter menos que 76,2 μ m (3 mils) de espessura tendo uma resistência ao corte na DM de pelo menos 1,25 g/mm (50 g/mil).

18. Folha, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de a folha ter uma redução de densidade de pelo menos 20 por cento comparada com uma folha não espumada da mesma composição.

19. Folha, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de a folha ser produzida de uma mistura compreendendo 10-90 por cento em peso de PEBDL e 90-10 por cento de PEBD.

20. Folha, de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de a mistura conter 70 por cento de PEBDL.

21. Folha, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de a folha ter sido produzida usando uma razão de comprimento base para folga da matriz menor que 25.

22. Folha, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de ter sido produzida usando uma razão de sopro de 2,2 a 4,0.

23. Produtos de folha espumada na forma de saco de lixo de consumidor, sacola para legumes, sacola para produtos, envoltório de palete, envoltório de alimentos, revestimento, sacola de serviço pesado, sacola de consumidor, película de encolher, rótulo, bolsas para embalagem de FFS, fita, bolsas verticais, película laminada ou película protetora, ditos produtos sendo caracterizados pelo fato de compreenderem a folha espumada identificada na reivindicação 17.

1/1

PELÍCULAS ESPUMADAS @ 20 POR CENTO DE REDUÇÃO DE DENSIDADE
CORTE ELMENDORF vs. BITOLA

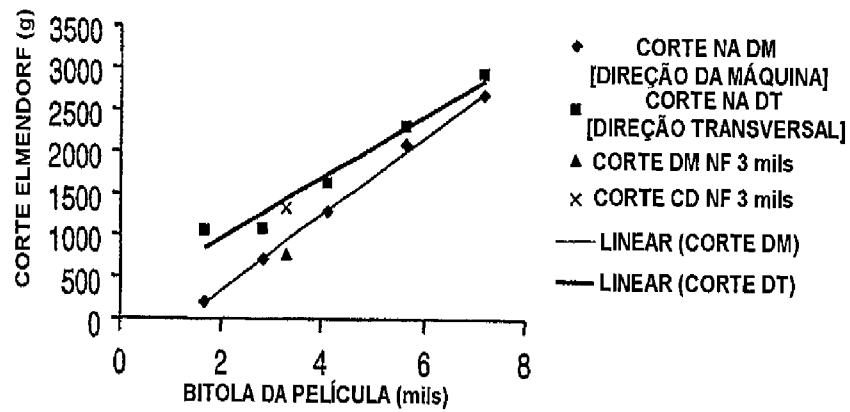


FIG.1

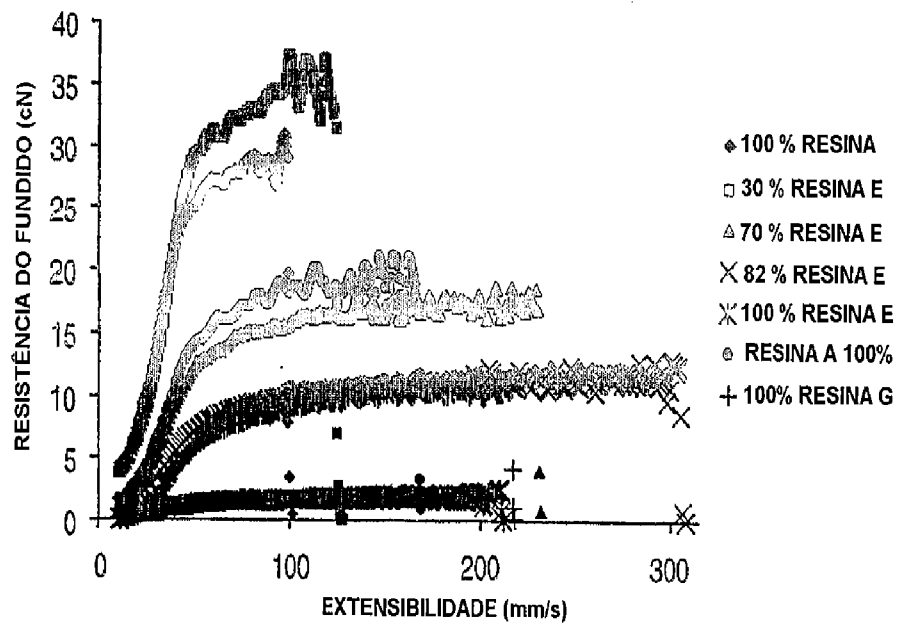


FIG.2

RESUMO

"FOLHA DE POLIOLEFINA ESPUMADA, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA FOLHA ESPUMADA FINA E PRODUTOS DE FOLHA ESPUMADA".

A presente invenção relaciona-se com o uso de misturas particulares de PEBDL e PDBD entre si com condições específicas de fabricação para produzir folhas espumadas de bitola fina com propriedades de corte na DM similares a uma folha não espumada equivalente da mesma composição. Em particular, misturas que combinam uma fração rica em PEBDL de alto MI com uma fração menor de PEBD ramificado de baixo MI provêem o equilíbrio adequado de resistência mecânica da base polimérica com sua resistência de fundido, extensibilidade e relaxamento de tensão, permitindo uma película de espuma fina com resistência ao corte na DM que é comparável com contrapartes não espumadas de bitola e composição similares. As películas espumadas da presente invenção são finas (geralmente de cerca de 25,4 μm a 254 μm (1 a 10 mils) de espessura), e têm uma resistência ao corte na DM de pelo menos cerca de 160 gramas para uma película de 76,2 μm (3 mils) se medida pela ASTM D 1922. As películas espumadas da presente invenção são preferivelmente produzidas pelo menos em parte de misturas que compreendem de 10 a 95 por cento em peso de PEBDL tendo um MI relativamente alto (1,5 a 6) e de 5 a 90 por cento de uma resina de PEBD tendo um MI relativamente baixo (0,5 a 2,0).