



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

(21) PI 0913824-2 A2



(22) Data do Depósito: 29/09/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 13/10/2020

(54) Título: PELÍCULA, PELÍCULA DE MULTICAMADAS E MÉTODO PARA PRODUZIR FORRAGEM EM FARDOS

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

(30) Prioridade Unionista: 01/10/2008 EP 08382039.9.

(71) Depositante(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): JESUS NIETO; ANGELS DOMENECH; ANTONIO MANRIQUE.

(86) Pedido PCT: PCT US2009058742 de 29/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/039687 de 08/04/2010

(85) Data da Fase Nacional: 31/03/2011

(57) Resumo: PELÍCULA, PELÍCULA DE MULTICAMADAS E MÉTODO PARA PRODUZIR FORRAGEM EM FARDOS. Provêm-se películas de uma camada e de múltiplas camadas tendo propriedades de barreira melhoradas. A película de uma só camada é uma mistura de dois componentes: (1) um polietileno de baixa densidade linear e (2) um polímero a base de propileno, um polietileno de alta densidade, e combinações dos mesmos. O polímero a base de propileno pode ser um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/a-olefina, um interpolímero de propileno/etileno, ou um copolímero de propileno/etileno. A película de multicamadas tem uma camada interna localizada entre duas camadas externas. A camada interna é composta de um ou mais dos seguintes: polietileno de alta densidade, e/ou qualquer um dos polímeros a base de propileno anteriores. As camadas externas podem ser as mesmas ou diferentes e são compostas de um ou mais dos seguintes: polietileno de baixa densidade linear, polietileno de alta densidade, e qualquer um dos polímeros a base de propileno anteriores. As presentes películas exibem propriedades de barreira melhoradas, particularmente para aplicações de ensilagem de forragem picada em silo hermético.

"PELÍCULA, PELÍCULA DE MULTICAMADAS E MÉTODO PARA PRODUZIR FORRAGEM EM FARDOS"

Histórico da invenção

- As películas poliméricas têm ampla aplicação em embalagens porque as propriedades de películas poliméricas podem ser adaptadas para um uso final desejado. Por exemplo, usam-se películas de envolvimento total para embalar mercadorias, gêneros alimentícios, forragem de ervas e ensilagem de forragem picada em silo hermético. Em tais aplicações, é importante a película de envolvimento ter boas propriedades de barreira, boas propriedades mecânicas, de aderência e de estiramento, boa tenacidade, e forte resistência à perfuração, impacto e ruptura.
- A técnica mantém um interesse contínuo e necessidade de películas de embalagem com melhores propriedades de barreira, tenacidade, e resistência à ruptura, à perfuração, e ao impacto provendo simultaneamente flexibilidade e resiliência para uso com máquinas de embalagem e envolvimento.

Sumário da invenção

- A presente divulgação refere-se a películas de uma e de múltiplas camadas com propriedades de barreira melhoradas. As presentes películas têm também propriedades mecânicas, de ruptura, de impacto, de perfuração e de processabilidade apropriadas para aplicações em embalagens e embalagens estiradas em particular. Numa incorporação, provê-se uma película. A película inclui uma mistura de um primeiro componente e de um segundo componente. O primeiro componente é um polietileno linear de baixa densidade. O segundo componente pe um polímero a base de propileno, um polietileno de alta densidade, e combinações dos mesmos. O polímero a base de propileno pode ser um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/ α -olefina, um interpolímero de propileno/etileno, um copolímero de propileno/etileno, e combinações dos mesmos. A película

tem uma espessura de cerca de 1 micron a cerca de 100 microns. Noutra incorporação, a película tem uma taxa de transmissão de oxigênio menor que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ medida de acordo com ASTM D 3985-05.

- 5 A presente divulgação provê outra película. Numa incorporação, provê-se uma película de multicamadas. A película de multicamadas tem uma camada interna localizada entre uma primeira camada externa e uma segunda camada externa. A camada interna é composta de
- 10 polietileno de alta densidade, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, copolímero de propileno/etileno e combinações dos mesmos. A primeira camada externa e segunda camada externa podem ser as mesmas ou diferentes.
- 15 Cada camada externa é composta de um polietileno linear de baixa densidade, polietileno de alta densidade, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, copolímero de propileno/etileno e combinações dos mesmos. A espessura de pelo menos uma camada externa
- 20 é maior que a espessura da camada interna. Noutra incorporação, a película de multicamadas tem uma taxa de transmissão de oxigênio menor que cerca de $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$.

- Numa incorporação, provê-se um método para produzir
- 25 silagem em fardos. O método inclui envolver uma película de envolvimento em torno de um fardo de forragem de ervas e formar, com a película de acondicionamento, uma barreira hermeticamente fechada em torno do fardo. O método inclui impedir, com a barreira que menos que
- 30 $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ de oxigênio através da barreira.

- A película de envolvimento pode ser qualquer incorporação da película de uma só camada ou qualquer incorporação da película de multicamadas, estirada ou não-estirada. Numa incorporação, o método inclui estirar a película durante
- 35 o envolvimento.

Numa incorporação, o método inclui formar uma barreira hermética com menos que de cerca de 1% em peso a cerca de

40% em peso de película, com base no peso de uma barreira hermética formada por meio de um procedimento de envolvimento silagem em fardo convencional usando uma película composta de LLDPE.

- 5 Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma película de uma só camada e/ou de uma película de multicamadas com propriedades de barreira melhoradas.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma película de uma só camada e/ou de uma película de
10 multicamadas com propriedades de barreira melhoradas e resistência ao impacto, ruptura e perfuração apropriadas para aplicações em ensilagem de forragem picada em silo hermético.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma
15 película de envolvimento para ensilagem de forragem picada em silo hermético de uma só camada e/ou de uma película de envolvimento para ensilagem de forragem picada em silo hermético de multicamadas com propriedades de barreira melhoradas que podem ser usadas em
20 equipamento convencional de envolvimento de ensilagem de forragem picada em silo hermético.

Descrição detalhada da invenção

A presente divulgação refere-se a películas de uma e de múltiplas camadas com propriedades de barreira
25 melhoradas. As presentes películas provêm propriedades desejáveis de estiramento e aderência para aplicações em embalagens e provêm, ainda, baixas taxas de transmissão de oxigênio.

Numa incorporação, provê-se uma película. A película
30 inclui uma mistura de um primeiro componente e um segundo componente. O primeiro componente é um polietileno linear de baixa densidade. O segundo componente é um polímero a base de propileno, um polietileno de alta densidade (HDPE), e combinações dos mesmos. O polímero a base de
35 propileno pode ser um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/ α -olefina, um interpolímero de propileno/etileno, e combinações dos mesmos. A película

tem uma espessura de cerca de 1 micron a cerca de 100 microns. A película tem uma taxa de transmissão de oxigênio ("OTR") menor que cerca de 10.800 cm³/m²/24 h medida de acordo com ASTM D 3985-05. A OTR pode ser de
5 cerca de 4000 cm³/m²/24 h a cerca de 10.000 cm³/m²/24 h, de cerca de 5.000 cm³/m²/24 h a cerca de 9.000 cm³/m²/24 h.

A película pode ser uma película de uma só camada ou uma película de multicamadas. A película pode ser estirada ou
10 não-estirada. A película tem uma espessura de cerca de 1 µm a cerca de 100 µm ou de cerca de 20 µm a cerca de 90 µm, ou de cerca de 30 µm a cerca de 80 µm.

Numa incorporação, a película é uma película não-estirada de uma só camada tendo uma espessura de cerca de 1 micron
15 a cerca de 100 microns, ou de cerca de 10 microns a cerca de 50 microns, ou de cerca de 20 a cerca de 40 microns, ou de cerca de 25 microns.

Numa incorporação, a película é uma película não-estirada de uma só camada tendo uma espessura de cerca de 1 micron
20 a cerca de 100 microns, ou de cerca de 5 microns a cerca de 50 microns, ou de cerca de 10 microns a cerca de 30 microns. A película é estirada de cerca de 1% a cerca de 200%, ou de cerca de 10% a cerca de 100% (com base no comprimento da película pré-estirada).

25 A mistura pode ser uma mistura de dois polímeros incluindo o primeiro componente (isto é, o polietileno linear de baixa densidade) e somente um membro do segundo componente (isto é, um de HDPE, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/α-olefina, ou
30 interpolímero de propileno/etileno). A mistura também pode ser uma mistura de três ou quatro polímeros incluindo o primeiro componente e dois ou três membros do segundo componente. Numa incorporação, a mistura é uma mistura de dois componentes (isto é, o primeiro
35 componente mais um único polímero do segundo componente). O primeiro componente é um polietileno linear de baixa densidade. O polietileno linear de baixa densidade

- ("LLDPE") compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de etileno com base no peso total do LLDPE. Numa incorporação, o LLDPE é um polímero de etileno e pelo menos um comonômero insaturado etilenicamente. Numa incorporação, o comonômero é uma α -olefina de C_3 - C_{20} . Noutra incorporação, o comonômero é uma α -olefina de C_3 - C_8 . Noutra incorporação, a α -olefina de C_3 - C_8 é selecionada de propileno, 1-butenos, 1-hexeno, ou 1-octeno. Numa incorporação, o LLDPE é selecionado dos seguintes copolímeros: copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/butenos, copolímero de etileno/hexeno, e copolímero de etileno/octeno. Numa incorporação adicional, o LLDPE é um copolímero de etileno/octeno.
- 15 O LLDPE tem uma densidade na faixa de cerca de 0,890 g/cm³ a cerca de 0,940 g/cm³, ou de cerca de 0,91 g/cm³ a cerca de 0,94 g/cm³. O LLDPE tem um índice de fusão (MI) de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 5 g/10 min.
- 20 O LLDPE pode ser produzido com catalisadores Ziegler-Natta, ou com catalisadores de sítio único, tais como catalisadores de vanádio e catalisadores metalocênicos. Numa incorporação, o LLDPE é produzido com um catalisador do tipo Ziegler-Natta. LLDPE é linear de não contém ramificação de cadeia longa e é diferente de polietileno de baixa densidade ("LDPE") que é um polietileno ramificado ou ramificado heterogeneamente. LDPE tem um número relativamente grande de ramificações de cadeias longas estendendo-se da cadeia polimérica principal. LDPE
- 25 pode ser preparado em alta pressão usando iniciadores via radicais livres, e tipicamente tem uma densidade de 0,915 g/cm³ a 0,940 g/cm³.
- 30 Numa incorporação, o LLDPE é um copolímero de etileno/octeno catalisado por Ziegler-Natta e tem uma densidade de cerca de 0,91 g/cm³ a cerca de 0,91 g/cm³, ou de cerca de 0,92 g/cm³. O LLDPE tem uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 50%, ou de cerca de 47%.
- 35

Exemplos não-limitativos de LLDPE catalisado por Ziegler-Natta são polímeros vendidos com a denominação comercial DOWLEX, obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Numa incorporação adicional, o LLDPE é DOWLEX
5 2045 S.

Numa incorporação, o LLDPE é um LLDPE catalisado em sítio único ("sLLDPE"). Quando aqui usado, "sLLDPE" é um LLDPE polimerizado usando um catalisador de sítio único tal como um catalisador metalocênico ou um catalisador de
10 geometria constrita. Um "catalisador metalocênico" é uma composição catalítica contendo uma ou mais parcelas ciclopentadienila substituída ou não-substituída em combinação com um metal de transição de Grupo 4, 5, ou 6. Exemplos não-limitativos de catalisadores metalocênicos
15 apropriados são divulgados na patente U.S. nº 5.324.800, cujo conteúdo inteiro aqui se incorpora por referência. Um "catalisador de geometria constrita" compreende um complexo de coordenação de metal compreendendo um metal dos Grupos 3-10 ou da série dos Lantanídeos da Tabela
20 Periódica, o dito complexo tendo uma geometria constrita em volta do átomo de metal tal que o ângulo no metal entre o centróide da parcela ligada por ligação pi substituída, deslocalizada e o centro de pelo menos um substituinte restante é menor que tal ângulo num complexo
25 similar contendo parcela ligada por ligação pi semelhante desprovida de tal substituinte constrição-indução, e desde que ainda tais complexos compreendendo mais que uma parcela ligada por ligação pi substituída, deslocalizada, somente uma delas para cada átomo de metal do complexo
30 seja uma parcela ligada por ligação pi substituída, deslocalizada. O catalisador de geometria constrita compreende ainda um co-catalisador ativador. Exemplos não-limitativos de catalisadores de geometria constrita são divulgados na patente U.S. nº 5.132.380, o conteúdo
35 inteiro da qual aqui se incorpora por referência.

Numa incorporação, o sLLDPE tem uma densidade menor que 0,940 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³ a cerca de 0,94

g/cm³. Numa incorporação, o sLLDPE tem um índice de fusão de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 3 g/10 min, ou de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 2 g/10 min. O sLLDPE pode ser unimodal ou multimodal (isto é, bimodal). Um

5 "sLLDPE unimodal" é um polímero de LLDPE preparado a partir de um catalisador de sítio único sob um conjunto de condições de polimerização. Exemplos não-limitativos de sLLDPE unimodal incluem aqueles vendidos com as denominações comerciais EXXACT e EXCEED, obteníveis de

10 ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas; e AFFINITY obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Numa incorporação, o sLLDPE é multimodal. Um "sLLDPE multimodal" é um polímero de LLDPE preparado a partir de dois ou mais catalisadores diferentes e/ou sob duas ou

15 mais condições de polimerização diferentes. Um "sLLDPE multimodal" compreende pelo menos um componente de menor peso molecular (LMW) e um componente de maior peso molecular (HMW). Prepara-se cada componente com um catalisador diferente e/ou em diferentes condições de

20 polimerização. O prefixo "multi" refere-se ao número de diferente componentes poliméricos presentes no polímero. Apresenta-se um exemplo não-limitativo de sLLDPE multimodal na patente U.S. nº 5.047.468, o conteúdo inteiro da qual aqui se incorpora por referência.

25 Exemplos não-limitativos adicionais de sLLDPE multimodal apropriado incluem aqueles vendidos com as denominações comerciais ENHACED POLYETHYLENE e ELITE obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Não desejando estar ligado a qualquer teoria particular,

30 acredita-se que LLDPE catalisado em sítio único é ramificado homogeneamente enquanto que LLDPE catalisador por Ziegler-Natta é ramificado heterogeneamente. Com LLDPE ramificado homogeneamente, o comonômero está aleatoriamente distribuído dentro de uma dada molécula de

35 interpolímero e substancialmente todas as moléculas de interpolímero têm a mesma razão de etileno/comonômero dentro daquele interpolímero. Por outro lado, LLDPE

ramificado heterogeneamente tem uma distribuição de ramificações, incluindo uma porção ramificada (semelhante a um polietileno de muito baixa densidade), e uma porção substancialmente linear (semelhante a um polietileno de homopolímero linear).

Por exemplo, um LLDPE catalisado por Ziegler-Natta, tal como DOWLEX 2045 (um copolímero de etileno/octeno tendo um índice de fusão (I_2) de cerca de 1 g/10 min, uma densidade de cerca de 0,92 g/cm³, uma razão de fluxo de fundido (I_{10}/I_2) de cerca de 7,93 e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 3,34), contém ramificação de cadeia curta heterogênea igual ao número de carbonos do comonômero insaturado etilenicamente menos dois. O comonômero é distribuído intermolecularmente num modo característico, por meio da qual uma fração das moléculas está livre, ou diferentemente desprovida de comonômero. A fração livre de comonômero se caracteriza ainda por ter um peso molecular elevado comparada à fração ramificada da amostra. Em resposta à cristalização, a fração livre de comonômero forma cristais grandes devido à ausência de defeitos de cadeia que interferem com o processo de dobragem de cadeia. Os cristais grandes são desejáveis para propriedades de barreira, uma vez que as moléculas de gás (tal como por exemplo, oxigênio) não podem penetrar nos cristais grandes. Conseqüentemente, numa dada cristalinidade, uma distribuição heterogênea de tamanho de cristal provê maior capacidade de barreira de gás comparado com polietileno ramificado homogeneamente.

Por outro lado, LLDPE ramificado homogeneamente pode ou não ter uma fração livre de comonômero. Na falta de uma fração livre de comonômero, o LLDPE ramificado homogeneamente exhibe uma distribuição homogênea de tamanho de cristal. Quando a fração livre de comonômero estiver presente, o peso molecular da fração livre de comonômero será baixo comparado com a fração ramificada, resultando num tamanho pequeno de cristal.

Conseqüentemente, os cristais num LLDPE ramificado homogeneamente são substancialmente de mesmo tamanho, os cristais sendo menores que os cristais encontrados num LLDPE ramificado heterogeneamente com o mesmo copolímero e mesmo conteúdo de copolímero. Os cristais menores distribuídos homogeneamente provêm menor capacidade de barreira a gás quando comparados com os cristais maiores do LLDPE ramificado heterogeneamente. Conseqüentemente, o LLDPE ramificado heterogeneamente (isto é, o LLDPE catalisado por Ziegler-Natta) tem maior capacidade de barreira a gás quando comparado com o LLDPE ramificado homogeneamente (isto é, LLDPE catalisado por sítio único).

A mistura da película inclui um segundo componente. O segundo componente é um polímero a base de propileno, um polietileno de alta densidade, e combinações dos mesmos. O polímero a base de propileno pode ser um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, e qualquer combinação dos anteriores. O homopolímero de propileno (também referido como polipropileno) pode ser isotático, atático, ou sindiotático. Numa incorporação, o homopolímero de propileno é isotático. O homopolímero de propileno tem uma densidade de cerca de 0,88 g/cm³ a cerca de 0,92 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³. Numa incorporação, o homopolímero de propileno tem uma taxa de fluxo de fundido (MFR) de cerca de 1,0 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 2,0 g/10 min a cerca de 8 g/10 min. Numa incorporação, o homopolímero de propileno tem uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 60%, ou de cerca de 50%.

Numa incorporação, o homopolímero de propileno é isotático e tem uma densidade de cerca de 0,88 g/cm³ a cerca de 0,92 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³, uma taxa de fluxo de fundido (MFR) de cerca de 1,0 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 2,1 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 60%, ou de

cerca de 49%.

5 Numa incorporação, o polímero a base de propileno do segundo componente é um interpolímero de propileno/ α -olefina sozinho ou em combinação com o homopolímero de propileno, o interpolímero de propileno/etileno, e/ou o HDPE. O interpolímero de propileno/ α -olefina compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de propileno com base no peso do interpolímero, e pelo menos uma α -olefina, ou pelo menos
10 uma α -olefina de C_4 - C_{20} , ou pelo menos uma α -olefina de C_4 - C_8 . Numa incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina é um interpolímero aleatório. Noutra incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina é um interpolímero em blocos. Numa incorporação, o
15 interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma densidade de cerca de $0,85 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,95^\circ\text{C}$, ou de cerca de $0,9 \text{ g/cm}^3$. Numa incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma MFR de cerca de $0,1 \text{ g/10 min}$ a cerca de 10 g/10 min , ou de cerca de $0,5 \text{ g/10 min}$ a
20 cerca de $5,0 \text{ g/10 min}$. Numa incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou de cerca de 30%. O interpolímero de propileno/ α -olefina pode ser formado usando catalisadores de sítio único (metallocênicos ou de geometria constrita), catalisadores Ziegler-Natta, ou catalisadores de ligante heteroarila centrados em metal não metallocênicos. Os comonômeros apropriados para polimerizar com propileno incluem, mas não se limitam a,
25 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, bem como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, e
30 vinil-ciclo hexano.

Numa incorporação, a α -olefina do interpolímero de propileno/ α -olefina é selecionada de 1-buteno, 1-hexeno,
35 ou 1-octeno. Numa incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma densidade de cerca de $0,85 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,95 \text{ g/cm}^3$, ou de cerca de $0,90 \text{ g/cm}^3$,

uma taxa de fluxo de fundido de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou de cerca de 30%.

Outros exemplos não-limitativos de interpolímeros de propileno/ α -olefina apropriados incluem propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno, e propileno/etileno/estireno.

Numa incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina contém mais que 50 por cento molar (com base nos mols totais de monômeros polimerizáveis) de propileno polimerizado. Tais polímeros a base de propileno incluem polímeros VERSIFY (The Dow Chemical Company) e polímeros VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Company), polímeros LICOCENE (Clariant), polímeros EASTOFLEX (Eastman Chemical Company), polímeros REXTAC (Hunstman), polímeros VESTOPLAST (Degussa), polímeros PROFAX PF-611 e PROFAX PF-814 (Montell).

Numa incorporação, o polímero a base de propileno do segundo componente é um interpolímero de propileno/etileno sozinho ou em combinação com o homopolímero de propileno, o interpolímero de propileno/ α -olefina, e/ou o HDPE. O interpolímero de propileno/etileno compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de propileno com base no peso do interpolímero, etileno, e opcionalmente pelo menos uma α -olefina, ou pelo menos uma α -olefina de C_4 - C_{20} , ou pelo menos uma α -olefina de C_4 - C_8 . Numa incorporação, o interpolímero de propileno/etileno é um interpolímero aleatório. Noutra incorporação, o interpolímero de propileno/etileno é um interpolímero em blocos. Numa incorporação, o interpolímero de propileno/etileno tem uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³. Numa incorporação, o interpolímero de propileno/etileno

- tem uma MFR de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 5,0 g/10 min. Numa incorporação, o interpolímero de propileno/etileno tem uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou
- 5 de cerca de 30%. O interpolímero de propileno/etileno pode ser formado usando catalisadores de sítio único (metalocênicos ou de geometria constrita), catalisadores Ziegler-Natta, ou catalisadores de ligante heteroarila centrados em metal não metalocênicos. Os comonômeros
- 10 apropriados para polimerizar com propileno e etileno incluem, mas não se limitam a, 1-butenos, 1-pentenos, 1-hexenos, 1-heptenos, 1-octenos, 1-nonenos, 1-decenos, 1-undecenos, 1-dodecenos, bem como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, e vinil-ciclo hexano.
- 15 Numa incorporação, a α -olefina do interpolímero de propileno/etileno é selecionada de 1-butenos, 1-hexenos, ou 1-octenos.
- Numa incorporação, o interpolímero de propileno/etileno tem uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³, uma taxa de fluxo de fundido de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou
- 20 de cerca de 30%.
- Numa incorporação, o interpolímero de propileno/etileno é
- 25 um copolímero de propileno/etileno. O copolímero de propileno/etileno compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de propileno, com base no peso do copolímero, e etileno. Numa incorporação, o copolímero de propileno/etileno é um copolímero
- 30 aleatório. Noutra incorporação, o copolímero de propileno/etileno é um copolímero em blocos. Numa incorporação, o copolímero de propileno/etileno tem uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³. Numa incorporação, o
- 35 copolímero de propileno/etileno tem uma MFR de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 5,0 g/10 min. Numa incorporação, o

copolímero de propileno/etileno tem uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou de cerca de 30%. O copolímero de propileno/etileno pode ser formado usando catalisadores de sítio único (metallocênicos ou de geometria constrita), catalisadores Ziegler-Natta, ou catalisadores de ligante heteroarila centrados em metal não metallocênicos. Numa incorporação, o copolímero de propileno/etileno é um copolímero catalisado por Ziegler-Natta. Numa incorporação, o copolímero de propileno/etileno contém menos que 20% em peso de comonômero de etileno, ou de cerca de 0,1% em peso a cerca de 20% em peso, ou de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, ou de cerca de 2% em peso a cerca de 5% em peso de comonômero de etileno, com base no peso total do copolímero.

Numa incorporação, o copolímero de propileno/etileno tem uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³, uma taxa de fluxo de fundido de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 2,0 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou de cerca de 30%.

Numa incorporação, o interpolímero de propileno/ α -olefina compreende, em forma polimerizada, propileno, uma α -olefina ou etileno, e opcionalmente um ou mais comonômeros insaturados e o interpolímero de propileno/ α -olefina caracteriza-se por ter pelo menos uma, ou mais que uma, das seguintes propriedades: (I) picos de NMR de ¹³C correspondentes a um regio-erro em cerca de 14,6 ppm e 15,7 ppm, os picos sendo de aproximadamente igual intensidade, (II) um índice de assimetria, S_{ix}, maior que cerca de -1,20, (III) uma curva de DSC com uma T_{me} que permanece essencialmente a mesma, e uma T_{máx} que diminui quando a quantidade de comonômero (isto é, unidades derivadas da α -olefina ou etileno e opcionalmente os comonômeros insaturados) no interpolímero aumenta, e (IV) um padrão de difração de raios-X que registra mais cristais de forma gama que um interpolímero comparável

preparado com catalisador Ziegler-Natta. Note-se que na propriedade (I), a distância entre os dois picos de NMR de ^{13}C é de cerca de 1,1 ppm. Numa incorporação o interpolímero de propileno/ α -olefina é um polímero VERSIFY obtenível de The Dow Chemical Company. Prepara-se este interpolímero de propileno/ α -olefina usando um catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênicos. Tipicamente, os interpolímeros de propileno/ α -olefina desta incorporação caracterizam-se por pelo menos uma, ou pelo menos duas, ou pelo menos três, ou por todas as quatro propriedades descritas no parágrafo anterior.

O segundo componente pode ser HDPE sozinho ou em combinação com qualquer um dos polímeros anteriores a base de propileno. O HDPE é um homopolímero de etileno ou um interpolímero a base de etileno. O interpolímero a base de etileno compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de etileno com base no peso do interpolímero, e um ou mais comonômeros. O HDPE tem uma densidade maior que $0,940 \text{ g/cm}^3$. Numa incorporação, o HDPE tem uma densidade de cerca de $0,940 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,970 \text{ g/cm}^3$, ou de cerca de $0,950 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,960 \text{ g/cm}^3$, ou de cerca de $0,956 \text{ g/cm}^3$. Numa incorporação, o HDPE tem um índice de fusão de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min ou de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 5 g/10 min. O HDPE pode incluir etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$. Os comonômeros podem ser lineares ou ramificados. Exemplos não-limitativos de comonômeros apropriados incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, e 1-octeno. O HDPE pode ser preparado com catalisadores Ziegler-Natta, a base de cromo, de geometria constrita ou catalisadores metalocênicos em reatores de pasta semifluida (lama), reatores de fase gasosa ou reatores em solução. Numa incorporação, o HDPE tem uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 60%, ou de cerca de 50%.

Numa incorporação, o HDPE é um copolímero de etileno/buteno com uma densidade de cerca de $0,95 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,96 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão de cerca de $1,5 \text{ g/10 min}$ a cerca de $2,5 \text{ g/10 min}$, e uma cristalinidade de 48% a cerca de 54%, ou de cerca de 52%.

O HDPE pode compreender duas ou mais das incorporações anteriores.

Numa incorporação, o HDPE é um copolímero de etileno/octeno com uma densidade de cerca de $0,940 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,970 \text{ g/cm}^3$, ou de cerca de $0,956 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão de cerca de $0,1 \text{ g/10 min}$ a cerca de 10 g/10 min , ou de cerca de $2,0 \text{ g/10 min}$ e uma cristalinidade de 40% a cerca de 60%, ou de cerca de 52%.

Numa incorporação, a película contém de cerca de 60% em peso a cerca de 99% em peso do primeiro componente e de cerca de 40% em peso a cerca de 1% em peso do segundo componente, com base no peso-soma do primeiro e segundo componentes. Noutra incorporação, o primeiro componente está presente numa quantidade de cerca de 80% em peso a cerca de 95% em peso, ou de cerca de 90% em peso da película, e o segundo componente está presente numa quantidade de cerca de 20% em peso a cerca de 5% em peso, ou de cerca de 10% em peso da película.

Numa incorporação, a película contém de cerca de 60% em peso a cerca de 99% em peso, ou de cerca de 80% em peso a cerca de 95% em peso do primeiro componente e de cerca de 40% em peso a cerca de 1% em peso, ou de cerca de 20% em peso a cerca de 5% em peso do segundo componente, com base no peso-soma do primeiro e segundo componentes.

Noutra incorporação, a película contém cerca de 90% em peso de polietileno linear de baixa densidade e cerca de 10% em peso de homopolímero de propileno. O polímero a base de propileno pode ser homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, a película contém cerca de 90% em peso de polietileno linear de baixa densidade e cerca de 10%

em peso de polietileno de alta densidade. A porcentagem em peso tem como base o peso-soma do primeiro e segundo componentes.

5 Numa incorporação, a película é uma película de uma só camada e tem um valor de ruptura Elmendorf na direção transversal (CD) de cerca de 400 g a cerca de 900 g, ou de cerca de 500 g a cerca de 800 g. Numa incorporação adicional, a película tem um valor de ruptura Elmendorf na direção de máquina (MD) de cerca de 100 g a cerca de 10 500 g, ou de cerca de 200 g a cerca de 400 g. Mede-se o valor de ruptura Elmendorf de acordo com ASTM D-1922-06 (tipo A).

15 Numa incorporação, a película é uma película de uma só camada e tem uma resistência ao impacto de dardo de cerca de 50 g a cerca de 400 g, ou de cerca de 100 g a cerca de 300 g. Mede-se a resistência ao impacto de dardo de acordo com ISO 7765-1-88 método A.

20 Numa incorporação, a película é uma película de uma só camada e tem uma força de perfuração de cerca de 5 g a cerca de 25 g, ou de cerca de 10 g a cerca de 20 g. Mede-se a força de perfuração de acordo com ASTM D-5748-95.

A presente película de uma só camada pode ser preparada por duas ou mais incorporações aqui divulgadas. A mistura da película de uma só camada pode ser compreendida de 25 dois ou mais componentes aqui divulgados. O primeiro componente pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas. O segundo componente pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas.

30 Numa incorporação, provê-se uma película de multicamadas, A película de multicamadas pode incluir 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou mais camadas. As camadas individuais da película de multicamadas podem ser as mesmas ou diferentes.

35 Numa incorporação, a película de multicamadas inclui uma camada interna, uma primeira camada externa e uma segunda camada externa. A camada interna localiza-se entre a primeira camada externa e a segunda camada externa. Noutra incorporação, a camada interna é adjacente à

primeira camada externa numa superfície, e à segunda
camada externa na superfície oposta, numa configuração de
camada "externa/interna/externa". A espessura de uma ou
de cada uma das camadas externas é maior que a espessura
5 da camada interna.

Numa incorporação, a espessura da camada interna, da
primeira camada externa e da segunda camada externa pode
ser a mesma ou diferente. Numa incorporação, a espessura
da primeira camada externa e da segunda camada externa
10 pode ser a mesma ou diferente.

Numa incorporação, a espessura de uma ou de ambas camadas
externas pode ser pelo menos duas vezes, ou quatro vezes
maior que a espessura da camada interna. Numa
incorporação adicional, a espessura da primeira camada
15 externa e da segunda camada externa pode ser a mesma ou
diferente.

Numa incorporação, a espessura combinada da primeira
camada externa e da segunda camada externa pode ser de
cerca de 70% a cerca de 99,5% da espessura total da
20 película de multicamadas. Numa incorporação, a espessura
da camada interna é menor ou igual a cerca de 30%, ou de
cerca de 0,5 a menor ou igual a 20% da espessura total da
película de multicamadas.

Numa incorporação, a primeira camada externa tem a mesma
25 espessura da segunda camada externa.

Numa incorporação, uma ou ambas camadas externas têm uma
espessura que é maior que a espessura da camada interna.

Numa incorporação, a espessura de cada uma das camadas
externas é de cerca de 35% a cerca de 45% da espessura
30 total da película de multicamadas, e a espessura da
camada interna é de cerca de 30% a cerca de 0,5% da
espessura total da película de multicamadas. Numa
incorporação, a película de multicamadas tem uma
distribuição de espessuras de camadas (em porcentagem) de
35 45/10/45 (externa/interna/externa) com base na espessura
total da película de multicamadas. Noutra incorporação, a
película de multicamadas tem uma distribuição de

espessuras de camadas (em porcentagem) de 40/20/40 (externa/interna/externa) com base na espessura total da película de multicamadas.

5 Numa incorporação, a camada interna tem uma espessura que é menor ou igual a 20%, ou de cerca de 0,5% a cerca de 20% da espessura total da película de multicamadas. Numa incorporação adicional, a primeira e segunda camadas externas têm a mesma espessura.

10 A película de multicamadas pode ser estirada ou não-estirada. Numa incorporação, a película de multicamadas tem uma espessura de cerca de 1 μm a cerca de 100 μm ou de cerca de 20 μm a cerca de 90 μm , ou de cerca de 30 μm a cerca de 80 μm .

15 Numa incorporação, a película de multicamadas é uma película não-estirada e tem uma espessura de cerca de 1 micron a cerca de 100 microns, ou de cerca de 10 microns a cerca de 50 microns, ou de cerca de 20 microns a cerca de 40 microns, ou de cerca de 25 microns.

20 Numa incorporação, a película de multicamadas é uma película estirada e tem uma espessura de cerca de 1 micron a cerca de 100 microns, ou de cerca de 5 microns a cerca de 50 microns, ou de cerca de 10 microns a cerca de 30 microns, ou de cerca de 25 microns. A película é estirada de cerca de 1% a cerca de 200%, ou de cerca de 25 10% a cerca de 100% do comprimento da película pré-estirada.

A película de multicamadas tem uma taxa de transmissão de oxigênio (OTR) menor que 10.800 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ medida de acordo com ASTM D 3985-05. Numa incorporação, a OTR é de 30 cerca de 2000 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ a cerca de 10.000 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$, ou de cerca de 5.000 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ a cerca de 9.000 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$, ou de cerca de 6.000 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ a cerca de 8.000 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$.

35 Numa incorporação, a camada interna inclui um ou mais dos seguintes componentes: um polietileno de alta densidade (HDPE), polímero a base de propileno (isto é, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -

- olefina, interpolímero de propileno/etileno, e/ou um copolímero de propileno/etileno). O HDPE, o homopolímero de propileno, o interpolímero de propileno/ α -olefina, o interpolímero de propileno/etileno, e o copolímero de propileno/etileno podem incluir qualquer respectivo HDPE, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, ou copolímero de propileno/etileno discutido anteriormente para cada componente. Numa incorporação, a camada interna consiste de um único componente. Por exemplo, a camada interna é composta somente de um HDPE, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, ou copolímero de propileno/etileno.
- 15 A película de multicamadas inclui também a primeira camada externa e a segunda camada externa. A composição e/ou a espessura da primeira camada externa e da segunda camada externa pode ser a mesma ou diferente. Numa incorporação, cada uma da primeira camada externa e da segunda camada externa são compostas de um ou mais dos seguintes componentes: LLDPE, HDPE, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, e/ou copolímero de propileno/etileno. O LLDPE, o HDPE, o homopolímero de propileno, o interpolímero de propileno/ α -olefina, o interpolímero de propileno/etileno, e o copolímero de propileno/etileno podem ser qualquer polímero respectivo divulgado anteriormente acima. O LLDPE pode ser um sLLDPE acima divulgado.
- 30 Numa incorporação, a camada interna, e/ou uma ou ambas camadas externas da película de multicamadas pode ser qualquer mistura aqui divulgada para a película de uma só camada.
- 35 Numa incorporação, pelo menos uma das camadas externas consiste de um único componente. Portanto, pelo menos uma camada externa é composta somente de um dos seguintes: LLDPE, HDPE, homopolímero de propileno, interpolímero de

- propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, e/ou copolímero de propileno/etileno. Numa incorporação adicional, a primeira camada externa é composta de um único componente e a segunda camada externa é composta de um único componente. Em cada camada externa, o único componente pode ser o mesmo ou diferente.
- 5 Numa incorporação, cada camada é de um único componente. Portanto, cada camada externa é composta somente de um dos seguintes: LLDPE, HDPE, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno, e/ou copolímero de propileno/etileno.
- 10 A camada interna é composta somente de um dos seguintes: o HDPE, o homopolímero de propileno, ou o interpolímero de propileno/ α -olefina.
- 15 Numa incorporação, a camada interna contata diretamente pelo menos uma das camadas externas. Quando aqui usado, "contato" é o ato ou a condição de toque, interface, e/ou união. Portanto, quando uma camada está em "contato direto com" ou "contata diretamente" uma outra (ou outra)
- 20 camada, a uma camada está imediatamente adjacente a, e toca, interliga, e/ou une a outra camada tal que nenhuma camada intermediária e/ou nenhuma estrutura intermediária esteja presente entre uma camada e a outra camada.
- Numa incorporação adicional, a camada interna é co-
- 25 extensiva ou substancialmente extensiva, com a primeira camada externa e a segunda camada externa e a camada interna contata diretamente a primeira camada externa e a camada interna contata diretamente a segunda camada externa. Portanto, a película de multicamadas não inclui
- 30 nenhuma camada de amarração (ou camada intermediária) entre a segunda camada externa e a camada interna.
- Numa incorporação, pelo menos uma camada externa é uma camada mais externa. Quando aqui usada, "camada mais externa" é uma camada mais distante da camada interna.
- 35 Frequentemente, refere-se à camada mais externa como uma camada de revestimento ou uma camada superficial. Noutra incorporação, a pelo menos uma camada mais externa está

em contato direto com a camada interna.

Numa incorporação, tanto a primeira camada externa como a segunda camada externa são camadas mais externas. Noutra incorporação, a primeira camada mais externa e a segunda

5 camada mais externa estão em contato direto com a camada interna.

A película de multicamadas pode ser uma película laminada ou uma película co-extrudada. Numa incorporação, a película de multicamadas é uma película co-extrudada

10 através da qual pelo menos uma das camadas externas é co-extrudada à camada interna. Numa incorporação adicional, a primeira camada externa é co-extrudada à camada interna e a segunda camada externa é co-extrudada à camada interna. Numa incorporação adicional ainda, a primeira e

15 segunda camadas externas são camadas mais externas co-extrudadas à camada interna.

Numa incorporação, a camada interna é um HDPE e pelo menos uma ou ambas as camadas externas são de LLDPE. O HDPE/LLDPE pode ser qualquer HDPE/LLDPE aqui divulgado. O

20 LLDPE pode ser qualquer LLDPE ou sLLDPE aqui divulgado. Numa incorporação adicional, o HDPE tem uma densidade de cerca de $0,956 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão de cerca de $2,0 \text{ g/10 min}$, e uma cristalinidade de cerca de 52%. O LLDPE tem uma densidade de cerca de $0,92 \text{ g/cm}^3$, um índice de

25 fusão de cerca de $1,0 \text{ g/10 min}$, e uma cristalinidade de cerca de 47%. Numa incorporação adicional, a estrutura de camadas de LLDPE/HDPE/LLDPE prove uma película de multicamadas com uma OTR de cerca de $5.000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ a cerca de $7.000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$.

30 Numa incorporação, a camada interna é um homopolímero de propileno e pelo menos uma ou ambas as camadas externa são de um LLDPE ou de um sLLDPE. O homopolímero de propileno pode ser qualquer homopolímero de propileno aqui divulgado. O LLDPE pode ser qualquer LLDPE aqui

35 divulgado. Numa incorporação, o homopolímero de propileno tem uma densidade de cerca de $0,90 \text{ g/cm}^3$, uma taxa de fluxo de fundido de cerca de $2,1 \text{ g/10 min}$, e uma

cristalinidade de cerca de 49%. A estrutura de camadas de LLDPE/PP/LLDPE provê uma película de multicamadas com uma OTR de cerca de 6.000 cm³/m²/24 h a cerca de 8.000 cm³/m²/24 h.

- 5 Numa incorporação, a camada externa é um polietileno de alta densidade que é um copolímero de etileno/buteno tendo uma densidade de cerca de 0,940 g/cm³ a cerca de 0,970 g/cm³, ou de cerca de 0,956 g/cm³, um índice de fusão de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou
- 10 de cerca de 2,0 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 60%, ou de cerca de 52%. Cada camada externa é um polietileno linear de baixa densidade que é um copolímero de etileno/octeno tendo uma densidade de cerca de 0,91 g/cm³ a cerca de 0,93 g/cm³, ou de cerca de
- 15 0,92 g/cm³, um índice de fusão de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 1,0 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 50%, ou de cerca de 47%.

- Numa incorporação, a camada interna é um homopolímero de propileno tendo uma densidade de cerca de 0,88 g/cm³ a
- 20 cerca de 0,92 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³, uma taxa de fluxo de fundido de cerca de 1,0 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 2,1 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 60%, ou de
- 25 cerca de 49%. Cada camada externa é um polietileno linear de baixa densidade que é um copolímero de etileno/octeno tendo uma densidade de cerca de 0,91 g/cm³ a cerca de 0,93 g/cm³, ou de cerca de 0,92 g/cm³, um índice de fusão de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de
- 30 cerca de 1,0 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 50%, ou de cerca de 47%.

- Numa incorporação, a camada interna é um copolímero de propileno/etileno tendo uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³, ou de cerca de 0,90 g/cm³,
- 35 uma taxa de fluxo de fundido de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 2,0 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 20% a cerca de 40%, ou de

cerca de 30%. Cada camada externa é um polietileno linear de baixa densidade que é um copolímero de etileno/octeno tendo uma densidade de cerca de 0,91 g/cm³ a cerca de 0,93 g/cm³, ou de cerca de 0,92 g/cm³, um índice de fusão de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 1,0 g/10 min, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 50%, ou de cerca de 47%.

Numa incorporação, a película de multicamadas tem uma resistência ao impacto de queda de dardo de cerca de 100 g a cerca de 300 g, ou de cerca de 140 g a cerca de 210 g.

Numa incorporação, a película de multicamadas tem uma força de perfuração de cerca de 5 N a cerca de 25 N, ou de cerca de 6 N a cerca de 20 N.

Numa incorporação, a película de multicamadas tem um valor de ruptura Elmendorf (CD) de cerca de 500 g a cerca de 700 g, ou de cerca de 550 g a cerca de 680 g. Noutra incorporação, a película de multicamadas tem um valor de ruptura Elmendorf (MD) de cerca de 200 g a cerca de 400 g, ou de cerca de 250 g a cerca de 350 g.

Numa incorporação, uma ou ambas camadas externas podem ser uma mistura. Por exemplo, uma ou ambas camadas externas podem ser qualquer mistura aqui divulgada para a película de uma só camada. Numa incorporação, uma ou ambas as camadas externas contêm cerca de 90% em peso de polietileno linear de baixa densidade e cerca de 10% em peso de homopolímero de propileno. Noutra incorporação, uma ou ambas as camadas externas contêm cerca de 90% em peso de polietileno linear de baixa densidade e cerca de 10% em peso de polietileno de alta densidade.

Numa incorporação, ambas camadas externas podem ser uma mistura. Por exemplo, cada camada externa pode ser qualquer mistura aqui divulgada para a película de uma só camada. Numa incorporação, cada camada externa contém cerca de 90% em peso de polietileno linear de baixa densidade e cerca de 10% em peso de homopolímero de propileno. Noutra incorporação, cada camada externa

contém cerca de 90% em peso de polietileno linear de baixa densidade e cerca de 10% em peso de polietileno de alta densidade.

5 Numa incorporação, provê-se uma película de multicamadas com cinco camadas. As camadas individuais podem ser as mesmas ou diferentes. As camadas individuais podem ser qualquer composição ou mistura para qualquer camada aqui divulgada anteriormente. A película de multicamadas pode incluir também sete camadas.

10 Numa incorporação, uma película de 5 camadas inclui duas camadas mais externas, cada camada mais externa sendo de LLDPE. As camadas internas podem ser qualquer composição ou mistura para qualquer camada aqui divulgada anteriormente.

15 Numa incorporação, a película de multicamadas com 5 camadas tem uma taxa de transmissão de oxigênio de cerca de $1000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$ a cerca de $4000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$, ou de cerca de $2000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$ a cerca de $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$.

A presente película de multicamadas pode ser preparada
20 por duas ou mais incorporações aqui divulgadas. Quando a camada interna e/ou camadas externas forem uma mistura, a mistura poderá compreender dois ou mais componentes aqui divulgados. A camada interna pode compreender dois ou mais componentes aqui divulgados. A camada externa pode
25 compreender dois ou mais componentes aqui divulgados.

Qualquer uma das películas anteriores de uma só camada e/ou de multicamadas (ou camadas individuais das mesmas) pode compreender um ou mais aditivos. Os aditivos apropriados incluem, mas não se limitam a, promotores de
30 aderência, antioxidantes, agentes antiaderentes, agentes antiestáticos, aditivos bloqueadores de luz (pigmentos), corantes, tinturas, cargas (sílica, talco), retardadores de chama, estabilizadores de calor, lubrificantes, auxiliares de processamento, agentes de liberação,
35 agentes de deslizamento, inibidores de fumaça, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz UV, agentes controladores de viscosidade, ceras, e qualquer

combinação dos mesmos.

Numa incorporação, a película de uma só camada e/ou a película de multicamadas da presente divulgação é uma película aderente. Quando aqui usada, uma "película aderente" é uma película que adere a si própria, particularmente quando a película é envolvida ou sobreposta a si própria ou contata diferentemente a si própria. Noutra incorporação, qualquer uma das presentes películas pode ser uma película estirada.

- 10 Surpreendentemente, descobriu-se que as presentes películas de uma ou de multicamadas provêm propriedades de barreira a gás (oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono) e de barreira a água em combinação com propriedades desejáveis de impacto, perfuração, e
- 15 ruptura. Vantajosamente, as presentes películas provêm propriedades de barreira melhoradas comparadas com películas convencionais de espessura similar. A película de uma só camada e/ou película de multicamadas pode ser produzida por meio de técnicas não-limitativas tais como
- 20 (co-)extrusão de película expandida, (co-)extrusão de bolha, (co-)extrusão vazada ou (co-)extrusão de película de envolvimento e laminação. No caso da película de multicamadas, uma ou ambas as camadas externas podem ser co-extrudadas à camada interna. Qualquer processo de
- 25 produção pode incluir estirar a película formada numa direção (de máquina ou transversal), ou em duas direções (de máquina e transversal).

- Numa incorporação, a película de uma só camada e/ou película de multicamadas é uma película expandida. Quando
- 30 aqui usada, "película expandida" é uma película produzida extrudando (ou co-extrudando) fundido(s) polimérico(s) de uma matriz anular num tubo que é simultaneamente afastado da matriz, e sobre uma bolha de ar aprisionado entre a matriz e o dispositivo de colapso, tal como um ou mais
- 35 cilindros de laminação, enquanto o ar expande em torno na superfície de tubo de película externa para estabilizar e resfriar rapidamente o tubo.

No processo de película expandida, o contato da superfície de película externa e opcionalmente também da superfície de tubo de película interna com temperatura ambiente ou ar mais frio resfria o fundido polimérico tubular expandido radialmente quando ele deixa a matriz e se desloca sobre a bolha aprisionada fazendo assim com que ele solidifique. O ponto de transição de fundido polimérico para sólido é comumente conhecido como nível de congelação. Acima do nível de congelação, o tubo expandido ou inflado colapsa e é alimentado através dos cilindros de laminação quem aprisiona ar dentro do tubo para manter uma bolha expandida de fluido (tipicamente ar). Opcionalmente, esta bolha de ar pode ser usada para resfriar internamente o tubo de película expandida liberando continuamente ar frio (por exemplo, a cerca de 7-13°C (45-55°F)) enquanto simultaneamente se remove ar quente de dentro da bolha via a matriz. Esta troca de ar é usualmente executada numa taxa constante para produzir uma película expandida final de tamanho uniforme. O resfriamento interno de bolha auxilia o rápido resfriamento da película e pode produzir também uma película tendo propriedades ópticas melhoradas (isto é menor opacidade e maior brilho). A razão de explosão (ou arrebentamento) é a razão da circunferência de película após expansão radial e resfriamento para a circunferência de abertura de matriz e pode ser determinada a partir das dimensões de abertura de matriz anular conhecidas e medindo a largura transversal da película tubular expandida e resfriada, achatada. As razões de explosão típicas variam de 2:1 a 5:1. As dimensões e propriedades da película expandida podem ser ajustadas alterando a razão de explosão e/ou a velocidade final (ou de saída) da película quando ela é retirada da matriz na direção de máquina, por exemplo, por cilindros de laminação acionados.

A película de uma só camada e/ou película de multicamadas pode ser submetida a técnicas de pós-processamento.

Exemplos não-limitativos de técnicas de pós-processamento incluem tratamento por radiação, tratamento de coroa, cura por silano, e/ou enxertio de polímero. Técnicas de vedação às quais se pode expor a película de uma/multicamadas incluem vedação térmica, vedação adesiva, vedação por barra aquecida, aquecimento de impulso, soldagem lateral, e/ou soldagem ultra-sônica.

5 Numa incorporação, a película de uma só camada e/ou película de multicamadas pode ser estirada. O estiramento pode ocorrer numa única direção (de máquina ou transversal) ou em duas direções (de máquina e transversal). A película de uma só camada e/ou película de multicamadas pode ser estirada de 1% a cerca de 200% do comprimento da película pré-estirada, ou de cerca de

10 10% a cerca de 100% do comprimento da película pré-estirada. Noutra incorporação, a película de uma só camada e/ou película de multicamadas é uma película 100% estirada na direção de máquina.

Na produção de películas de uma só camada e de multicamadas desta divulgação, descobriu-se

20 surpreendentemente que o resfriamento gradual, incremental e medido do extrudado aumenta vantajosamente a cristalinidade da película de um só camada e/ou de uma ou mais camadas da película de multicamadas. A propriedade de barreira da película e/ou da camada de

25 película aumenta quando aumenta a cristalinidade.

Numa incorporação, provê-se um método para produzir silagem em fardos. O método inclui acondicionar uma película de embalagem em torno de um fardo de forragem de ervas e formar uma barreira em torno do fardo. Quando

30 aqui usada, "película de embalagem" (ou "película de acondicionamento") é qualquer película de uma só camada ou qualquer película de multicamadas aqui divulgada. A película de acondicionamento é acondicionada em torno do fardo para produzir uma barreira que é composta de uma,

35 duas, três, quatro, ou mais camadas da película de embalagem. Quando aqui usada, "barreira" é um

revestimento impermeável ao ar ou envolvimento impermeável ao ar que reduz a permeação de oxigênio. Conseqüentemente, a barreira pode ser uma única camada da película de acondicionamento ou múltiplas camadas da película de acondicionamento. O método inclui ainda impedir, com a barreira que menos que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ de oxigênio contatem o fardo.

Quando aqui usado, "silagem em fardos" é um ou mais forragens de ervas formadas num fardo e coberta com uma embalagem (tipicamente uma película polimérica) para excluir oxigênio. Uma "forragem de ervas" é qualquer planta que se cultiva para alimentar gado. Exemplos não-limitativos de forragens de ervas apropriadas para silagem em fardos incluem feijões e favas, trevo, milho, talo de trigo ou milho, grama, grãos (cevada, aveia, arroz, trigo, centeio, painço), feno, legumes (alfafa, trevo violeta (ou trevo dos prados), trevo branco, trevo híbrido, trifólio (ou trevo aquático), vences, trevo-de-cheiro), sorgo, soja, vegetais, e qualquer combinação dos anteriores.

O fardo pode ser acondicionado como é conhecido na técnica. Numa incorporação, um dispositivo para acondicionar fardos acondiciona a película de embalagem em torno do fardo para formar a barreira. O dispositivo para acondicionar fardos inclui um braço de carga que ergue o fardo colocando-o sobre uma mesa de acondicionamento. A mesa de acondicionamento inclui cilindros e correias que giram o fardo enquanto a própria mesa gira. Um distribuidor provê um ou mais cilindros da película de acondicionamento. Quando o fardo gira, a película de acondicionamento é tipicamente estirada quando ela é puxada através do distribuidor e envolve firmemente o fardo para remover oxigênio do fardo. Quando a mesa girou um número predeterminado de vezes, um sustentador inclina a mesa de acondicionamento para despejar o fardo acondicionado da mesa de acondicionamento. O distribuidor corta a película de

acondicionamento antes do fardo acondicionado cair da mesa de acondicionamento. A operação do dispositivo de acondicionamento de fardo pode ser controlada automaticamente (através de um computador ou lógica similar) ou manualmente. Os procedimentos convencionais de acondicionamento de fardos tipicamente embrulham os fardos com cerca de quatro a cerca de seis camadas de película de acondicionamento para produzir silagem em fardos.

Uma vez acondicionados, a forragem de ervas sofre um processo de ensilagem através do qual microorganismos anaeróbicos fermentam carboidratos presentes na forragem de ervas em ácido láctico formando a silagem. Este processo de fermentação inibe o crescimento de outros microorganismos prejudiciais. Tipicamente, a silagem em fardos tem um conteúdo de umidade de cerca de 40% em peso a cerca de 60% em peso.

Dano à barreira que cobre, envolve, ou reveste diferentemente a silagem em fardos é desfavorecido. Orifícios ou rasgos na barreira, por exemplo, permitem que o oxigênio entre na silagem em fardos. O oxigênio na silagem em fardos leva à deterioração aeróbica da silagem resultando em deterioração do alimento. As presentes películas de uma e de multicamadas impedem a deterioração aeróbica da silagem em fardos com a provisão de propriedades melhoradas de barreira e melhor resistência ao impacto, à ruptura, e à perfuração. As presentes películas exibem ainda propriedades de aderência apropriadas para manter intacta a barreira impermeável ao ar por extensos períodos - de cerca de um dia a cerca de um ano, ou mais tempo.

Numa incorporação, a produção de silagem em fardos inclui envolver a película de acondicionamento em torno do fardo e formar uma barreira impermeável ao ar com cerca de duas camadas a cerca de seis camadas, ou duas camadas a cerca de quatro camadas de película de acondicionamento. Noutra incorporação, o método de produção de silagem em fardos

inclui formar uma barreira impermeável ao ar com duas camadas de película de acondicionamento até um número menor ou igual a quatro camadas de película de acondicionamento. A capacidade melhorada de barreira ao oxigênio das presentes películas permite a formação de barreira impermeável ao ar com menos camadas de película de acondicionamento provendo simultaneamente a mesma ou melhor resistência ao oxigênio para o fardo quando comparada com películas convencionais de silagem em fardos. Numa incorporação adicional, a película de acondicionamento é estirada quando ela envolve o fardo. As presentes películas têm propriedades melhoradas de barreira ao oxigênio, comparadas com películas de silagem convencionais. Numa incorporação, o método de produção de silagem em fardos inclui embrulhar o fardo com qualquer uma das presentes películas e formar a barreira impermeável ao ar (com uma OTR menor que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$) com de cerca de 1% em peso a cerca de 40% em peso, ou de cerca de 5% em peso a cerca de 30% em peso, ou de cerca de 10% em peso com cerca de 20% em peso menos de película com base no peso de uma barreira impermeável ao ar formada por meio de um procedimento convencional de acondicionamento de silagem em fardos usando uma película composta de LLDPE. Noutra incorporação, o método de produção de silagem em fardos inclui embrulhar o fardo com qualquer uma das presentes películas e formar a barreira impermeável ao ar (com uma OTR menor que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$) com de cerca de 1% em peso a cerca de 40% em peso, ou de cerca de 5% em peso a cerca de 30% em peso, ou de cerca de 10% em peso com cerca de 20% em peso menos de película que o peso de uma barreira impermeável ao ar composta de película de DOWLEX 2045 e formada por meio de um procedimento convencional de acondicionamento em fardos.

Outra vantagem das presentes películas é a capacidade de impedir deterioração aeróbica da silagem em fardos (1) com uma película de acondicionamento mais fina que a

convencional e/ou (2) com menos envolvimento total de película de acondicionamento do fardo. Assim, as presentes películas requerem menos película de acondicionamento provendo, simultaneamente, a mesma ou maior proteção de barreira ao oxigênio ao fardo.

5 Numa incorporação, o método de produção de silagem em fardos inclui estirar a película. O estiramento pode ocorrer antes ou durante o acondicionamento. A película pode ser estirada de 1% a cerca de 200% do comprimento da película pré-estirada, ou de cerca de 10% a cerca de 100% do comprimento da película pré-estirada.

10 Numa incorporação, a barreira tem uma espessura de cerca de 1 μm a cerca de 100 μm , ou de cerca de 2 μm a cerca de 50 μm , ou de cerca de 5 μm a cerca de 30 μm .

15 As presentes películas provêm vantajosamente uma camada de barreira para silagem em fardos que requer menos material de película para impedir deterioração aeróbica da silagem comparadas com películas convencionais de silagem em fardos.

20 Numa incorporação, provê-se um método para embalar um item sensível ao ar. O método inclui envolver uma película de acondicionamento em torno do item sensível ao ar e formar uma barreira em torno do item sensível ao ar. A película de acondicionamento acondicionada em torno do item sensível ao ar para produzir uma barreira que é composta de uma, duas, três, quatro, ou mais camadas da película de acondicionamento. O método inclui ainda impedir, com a barreira, que menos que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ de oxigênio contatem o item sensível ao ar.

25 30 Quando aqui usado, "item sensível ao ar" é um item que degrada com exposição ao ar. Exemplos de itens sensíveis ao ar incluem produtos alimentícios, artigos domésticos, substâncias químicas, e remédios. A película de acondicionamento pode envolver o item sensível ao ar para formar a barreira diretamente em torno ou diretamente sobre o item sensível ao ar.

35 Numa incorporação, provê-se o item sensível ao ar num

recipiente. Exemplos não-limitativos de recipientes incluem garrafas, caixas, latas, pacotes, engradados, tambores e pequenos frascos. O recipiente é subsequente-mente embrulhado com a película de acondicionamento. O método inclui impedir, com a barreira, que menos que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ de oxigênio contatem o recipiente.

Definições

Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos aqui dirão respeito à Tabela Periódica dos Elementos publicada e registrada, por CRC Press, Inc., 2003. Igualmente, quaisquer referências a um Grupo ou Grupos serão a um Grupo ou Grupos mostrados nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar grupos. Salvo se declarado ao contrário, implícito do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso. Para propósitos de prática de patente dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação aqui referida, pela presente se incorporam por referência em sua totalidade (ou a versão U.S. equivalente da mesma também se incorpora por referência) especialmente com respeito à divulgação de técnicas sintéticas, definições (na extensão não inconsistente com quaisquer definições aqui providas) e conhecimento geral na técnica.

O termo "compreendendo" e derivados do mesmo não têm a intenção de excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo seja ou não divulgado aqui. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" pode incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional quer polimérico ou diferente, salvo se declarado ao contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer recitação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de"

exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado. O termo "ou", salvo se declarado contrariamente, refere-se aos membros listados individualmente assim como em qualquer
5 combinação.

Qualquer faixa numérica aqui mencionada, inclui todos os valores do valor inferior ao valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor
10 inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for declarado que a quantidade de um componente, ou um valor de uma propriedade de composição ou propriedade física, tal como, por exemplo, quantidade de um componente de mistura, temperatura de amolecimento,
15 índice de fusão, etc., está entre 1 e 100, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 1, 2, 3, etc., e subfaixas, tais como, 1 a 20, 55 a 70, 97 a 100, etc., estejam expressamente enumerados neste relatório. Para valores que sejam menores que um, considera-se uma
20 unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, quando apropriado. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumeradas serão consideradas como estando expressamente
25 declaradas neste pedido de patente. Em outras palavras, qualquer faixa numérica aqui mencionada inclui qualquer valor ou subfaixa dentro da faixa declarada. Faixas numéricas que foram mencionadas, tal como aqui discutidas, com referência à espessura de película, índice de fusão, taxa de fluxo de fundido, porcentagem de cristalinidade, densidade, e outras propriedades.

Quando aqui usado, o termo "película de multicamadas" refere-se a uma estrutura de película com mais que uma camada ou camada-espessura.

35 Quando aqui usado, o termo "película" refere-se a uma estrutura de película com pelo menos uma camada ou camada-espessura.

Quando aqui usado, o termo "camada interna" refere-se a uma camada interna de película que está co-contígua com outra camada em cada superfície.

Quando aqui usado, o termo "composição" inclui uma
5 mistura de materiais que compreendem a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados dos materiais da composição.

O termo "polímero" é um composto macromolecular preparado polimerizando monômeros do mesmo tipo ou de tipos
10 diferentes. "Polímero" inclui homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc. O termo "interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros ou comonômeros. Ele inclui, mas não se limita a, copolímeros
15 (que usualmente refere-se a polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros ou comonômeros), terpolímeros (que usualmente refere-se a polímeros preparados a partir de três tipos diferentes de monômeros ou comonômeros), tetrapolímeros (que usualmente refere-se
20 a polímeros preparados a partir de quatro tipos diferentes de monômeros ou comonômeros), e similares.

Quando aqui usado, o termo "polímero a base de olefina" refere-se a um polímero contendo, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de uma olefina (por
25 exemplo, etileno ou propileno) e opcionalmente um ou mais outros comonômeros.

Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se a polímeros pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros ou comonômeros. O termo genérico
30 interpolímero inclui, portanto, copolímeros, usualmente empregados para se referir a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes, e a polímeros preparados a partir de mais do que dois tipos diferentes de monômeros.

35 Quando aqui usado, o termo "mistura" ou "mistura polimérica", significa uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura, pode ou não ser miscível (não

separada em fases no nível molecular). Tal mistura, pode ou não ser separada em fases. Tal mistura, pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio determinadas por espectroscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica.

Quando aqui usado, o termo "polímero a base de etileno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de monômero de etileno, com base no peso total do polímero.

Quando aqui usado, o termo "interpolímero a base de etileno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de etileno, com base no peso total do interpolímero, e pelo menos um comonômero.

Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de monômero de etileno, com base no peso total do interpolímero, uma α -olefina polimerizada, e opcionalmente, um ou mais outros comonômeros.

Quando aqui usado, o termo "polímero a base de propileno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de propileno, com base no peso total do polímero, mais que 50 por cento molar de monômero de propileno polimerizado, com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis. Quando aqui usado, o termo "interpolímero a base de propileno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de propileno, com base no peso total do interpolímero e pelo menos um comonômero.

Quando aqui usado, o termo "interpolímero de propileno/ α -olefina" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de propileno, com base no peso total do interpolímero, um comonômero de α -olefina, e opcionalmente, um ou mais

outros comonômeros.

Quando aqui usado, o termo "interpolímero de propileno/etileno" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em

5 peso majoritária de propileno, com base no peso total do interpolímero, um comonômero de etileno, e opcionalmente, um ou mais outros comonômeros.

Procedimentos de teste

Os parâmetros de teste específicos dentro de cada teste

10 dependerão do polímero ou da mistura polimérica usada. Alguns dos testes abaixo descrevem parâmetros de teste que são indicados como representativos de resinas a base de olefina. Os parâmetros particulares de um teste não tencionam limitar a abrangência desta divulgação. Aqueles

15 habilitados na técnica entenderão as limitações de um conjunto particular de parâmetros de teste, e serão capazes de determinar parâmetros apropriados para outros tipos de polímeros e misturas.

Os pesos moleculares médios e distribuições de pesos

20 moleculares para polímeros a base de etileno podem ser determinados com um sistema cromatográfico consistindo de um instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-210 ou de instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-220. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a

25 140°C. Usam-se três colunas de 10 microns Mixed-B de Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. Preparam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras

30 agitando-as levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto. A calibração do conjunto de coluna de GPC é executada com padrões de poliestireno de distribuição estreita, adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire,

35 UK). Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (descrita em

Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,4315 e B é igual a 1,0.

Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando o software Viscotek de TriSEC versão 3.0. Os pesos moleculares para polímeros a base de propileno podem ser determinados usando razões de Mark-Houwink de acordo com ASTM D6474.9714-1, onde, para poliestireno, $a = 0,702$ e $\log K = -3,9$, e para polímeros a base de propileno, $a = 0,725$ e $\log K = -3,721$. Para amostras a base de propileno, os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 160°C .

15 Polidispersão (M_w/M_n): uma medida da uniformidade de comprimentos de cadeias dentro de uma amostra polimérica. A polidispersão define a amplitude de distribuição de pesos moleculares. Ela é obtida dividindo o peso molecular médio ponderal (M_w) pelo peso molecular médio numérico (M_n). Determina-se M_w e M_n por cromatografia líquida/permeação em gel.

Pode-se determinar a porcentagem de cristalinidade (ou cristalinidade porcentual) de polímeros a base de etileno e a base de propileno, por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando um calorímetro diferencial de varredura modelo Q1000 de TA Instruments. Retira-se uma amostra de tamanho em torno de 5 a 8 mg do material a ser testado, e coloca-se diretamente na panela de DSC para análise. Para materiais de pesos moleculares mais elevados, uma película fina é normalmente prensada da amostra, mas para algumas amostras de pesos moleculares menores, elas ser muito pegajosas ou fluírem muito rapidamente durante a prensagem. Entretanto, as amostras de teste podem ser cortadas de placas que são preparadas e usadas para teste de densidade. Primeiro se aquece a amostra numa taxa de cerca de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 180°C para polímeros baseados em etileno (230°C para polímeros

baseados em propileno), e se mantém isotermicamente por três minutos naquela temperatura para garantir fusão completa (o primeiro aquecimento). Depois, se resfria a amostra numa taxa de 10°C/min até -60°C para polímeros baseados em etileno (-40°C para polímeros baseados em propileno), e se mantém isotermicamente por três minutos, após os quais, se aquece novamente (o segundo aquecimento) numa taxa de 10°C/min até fusão completa. O termograma deste segundo aquecimento é referido como a "segunda curva de aquecimento". Os termogramas são plotados como watts/grama contra temperatura.

A porcentagem de cristalinidade nos polímeros a base de etileno pode ser calculada usando dados de calor de fusão, gerados na segunda curva de aquecimento (o calor de fusão é normalmente computado automaticamente por equipamento de DSC comercial típico, por integração da área relevante sob a curva de aquecimento). A equação para polímeros a base de etileno é

$$\% \text{ de Cristalinidade} = (H_f \div 292 \text{ J/g}) \times 100$$

e a equação para polímeros a base de propileno é

$$\% \text{ de Cristalinidade} = (H_f \div 165 \text{ J/g}) \times 100$$

A "% de Cristalinidade" representa a porcentagem de cristalinidade e "H_f" representa o calor de fusão do polímero e Joule por grama (J/g).

Os pontos de fusão (T_m) dos polímeros podem ser determinados da segunda curva de aquecimento obtida de DSC, acima descrito. A temperatura de cristalização (T_c) pode ser determinada da segunda curva de resfriamento.

Determina-se densidade de acordo com o procedimento de American Society for Testing and Materials (ASTM) ASTM D 792-00, Método B.

Mede-se a taxa de fluxo de matéria fundida (ou taxa de fluxo de fundido) (MFR) em g/10 min para polímeros a base de propileno usando ASTM D-1238-04, condição 230°C/2,16 kg.

Mede-se o índice de fusão (I₂) em g/10 min para polímeros a base de etileno usando ASTM D-1238-04, condição

190°C/2,16 kg.

- A ruptura de Elmendorf mede a força requerida para propagar ruptura através de um comprimento especificado de película plástica num analisador de ruptura do tipo
- 5 Elmendorf. Mede-se a ruptura Elmendorf de acordo com ASTM D-1922-06 (Tipo A). Os corpos de prova são cortados numa forma radial constante e têm uma fenda pré-cortada. Executa-se o teste usando um pêndulo com faca. Calcula-se a força média da perda de energia de pêndulo durante a
- 10 ruptura do corpo de prova. A direção de ruptura está na direção de máquina (MD) e/ou na direção transversal (CD). A resistência ao impacto de dardo mede o peso requerido para fazer com que 50% das películas testadas falhem por impacto de um dardo caindo e se mede por meio de
- 15 analisador de impacto de dardo, de acordo com ISO-7765-1-88: métodos de teste de queda de dardo- método B; diâmetro da ponta de dardo: 50 mm; altura de queda; 1,5 m.
- Mede-se a taxa de transmissão de oxigênio (OTR) a 25°C,
- 20 75% de umidade relativa, 1 atm, usando um analisador MOCON Ox-Tran Modelo 2/21 de acordo com ASTM D 3985-05. O corpo de prova é preso tal que ele separa dois lados de uma câmara de teste. Um lado é exposto a uma atmosfera de nitrogênio enquanto que o outro lado é exposto a uma
- 25 atmosfera de oxigênio. Um sensor coulométrico monitorando a abertura de saída do lado de nitrogênio mede a quantidade de oxigênio presente. O teste termina quando a concentração de oxigênio no lado de nitrogênio for constante. Para uma amostra estirada, primeiramente
- 30 estira-se a película usando uma máquina de tração Instron. Depois, prende-se a película estirada numa estrutura metálica para evitar relaxação de película, a película na estrutura é subsequente colocada na câmara para medir a transmissão de oxigênio.
- 35 Mede-se espessura de película com um micrômetro Mitutoyo Digimatic.
- Resistência à tração: Medida da força requerida em

- elongação constante para romper uma amostra da película. Mede-se a resistência à tração de acordo com ASTM D 882-02. As amostras devem ter razões de largura para espessura de pelo menos 8:1. Testam-se dois conjuntos de amostras para materiais anisotrópicos, o primeiro conjunto paralelo à direção de orientação de polímero (MD- direção de máquina) e o segundo perpendicular à direção de orientação de polímero (CD- direção transversal).

Termo	Definição
Elongação @ ruptura	Elongação por tração correspondente ao ponto de ruptura
Elongação @ ponto de escoamento	Elongação por tração correspondente ao ponto de escoamento
Resistência à tração @ ruptura	Tensão interna resistente à tração no ponto de ruptura
Resistência à tração @ escoamento	Tensão interna resistente à tração no ponto de escoamento
Módulo de elasticidade	Medida da rigidez de um material expressa pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante, na região de deformação elástica
Tenacidade de película	Energia por unidade de volume absorvida por uma amostra até o ponto de ruptura durante um teste de tração. A área sob a curva de tensão/deformação

- 10 Elongação (Alongamento): Medida da porcentagem de alongamento requerido para romper uma amostra da película; mede-se de acordo com ASTM D 882-02.
- Módulo: Razão da mudança na força para a mudança no alongamento no segmento de reta de uma curva de teste de tração Instron; medido por ASTM D 882-02- Método A.
- 15 Propagação de ruptura (rasgo): Força requerida para propagar um rasgo de um corte minúsculo feito por uma lâmina afiada numa amostra da película; medida por ASTM D-1922-06A.
- 20 Força de perfuração: Energia necessária para preparar uma amostra atenuada de película, semelhante à rebentação de esfera. Entretanto, o analisador de tração Instron tem a capacidade de medir a curva de tração/alongamento para

ruptura. O "gradiente" é a razão na mudança em força para a mudança em alongamento no segmento de reta da curva. "Pico" é uma medida da força máxima exercida sobre a amostra para conferir ruptura. "Energia de perfuração" é uma medida da energia absorvida pela amostra antes da ruptura. Mede-se a força de perfuração por ASTM D 5748-95.

Para ilustrar sem limitar, serão dados agora exemplos da presente divulgação.

10 Exemplos

Tabela 1 - Componentes de película de uma só camada

	Densidade (g/cm ³)	MI/MFR	Polímero	Cristalinidade (%)	Tipo
1° Componente					
LLDPE	0,92	MI 1,0	etileno/ octeno	46,7	Ziegler-Natta
2° Componente					
Polipropileno (PP)	0,90	MFR 2,1	n/a-homo, isotático	49,0	Ziegler-Natta
Copolímero de propileno (PE)	0,90	MFR 2,0	propileno/ etileno	30,4	Ziegler-Natta
HDPE	0,956	MI 2,0	etileno/ buteno	52,3	Ziegler-Natta

As amostras de uma só camada são fabricadas numa linha de película expandida Collin (tipo 180/400). As especificações de extrusora estão resumidas na tabela abaixo.

Especificações de extrusora e layout de camada

Extrusora:

Comprimento de fuso (mm): 750

Diâmetro de fuso (mm): 30

20 A matriz tem um diâmetro de 60 mm e uma abertura de matriz de 1,2 mm. O tubo formado é resfriado usando um anel de ar de borda dupla. As temperaturas de extrusão são ajustadas adequadamente para se obter uma temperatura

de fusão de cerca de 220°C para polietileno e de cerca de 230°C para a camada-núcleo.

Todas as películas são produzidas usando os seguintes parâmetros constantes: saída= 5 kg/h; razão de explosão (BUR)= 2,5; altura de linha de congelação (FLH)» 100-150 mm; e uma espessura de película de cerca de 25 microns.

A. Película de uma só camada

Tabela 2A - Películas de uma só camada - não estiradas

	Mistura	% peso de mistura ¹	Espessura (µm)	Densidade (g/cm ³)	OTR cm ³ /m ² /dia	DI (g)	Força de perfuração (N)	Ruptura CD (g)	Ruptura CD (g)
Controle	LLDPE	100	22	0,92	10886	162	13	558	289
Ex. 1	LLDPE/PP	90/10	32	0,918	6057	148	13	703	239
Ex. 2	LLDPE/PE	90/10	24	0,918	8853	118	11	545	202
Ex. 3	LLDPE/HDPE	90/10	32	0,9235	5941	179	14	739	352

¹% em peso com base no peso total da mistura

10 OTR= Taxa de transmissão de oxigênio

DI= Impacto de dardo

Tabela 2B - Películas de uma só camada - 100% estiradas

	Mistura	% em peso de mistura ¹	Espessura (µm)	OTR (cm ³ /m ² /dia)
Controle	LLDPE	100	17	9927
Ex. 1	LLDPE/PP	90/10	20	6991
Ex. 2	LLDPE/PE	90/10	15	8621
Ex. 3	LLDPE/HDPE	90/10	24	5700

¹% em peso com base no peso total da mistura

OTR= Taxa de transmissão de oxigênio

15 B. Película de multicamadas

Tabela 3A - Componentes de película de multicamadas

	Densidade (g/cm ³)	MI/MFR	Polímero	Cristalinidade (%)	Tipo
LLDPE	0,92	MI 1,0	etileno/ octeno	46,7	Ziegler-Natta
sLLDPE	0,92	MI 0,85	etileno/ octeno		Metalloceno
Polipropileno (PP)	0,90	MFR 2,1	n/a-homo, isotático	49,0	Ziegler-Natta
Copolímero de propileno	0,90	MFR 2,0	propileno/ etileno	30,4	Ziegler-Natta
HDPE	0,956	MI 1,0	etileno/ buteno	52,3	Ziegler-Natta

As amostras são fabricadas numa linha de película expandida Collin (tipo 180/400). Usam-se três extrusoras para produzir estruturas de três camadas. As especificações de extrusora estão resumidas na tabela abaixo.

Tabela 4 - Especificações de extrusora e layout de camada

Extrusora	A	B	C
Camada	Externa	Interna	Externa
Comprimento de fuso (mm)	625	750	625
Diâmetro de fuso (mm)	25	30	25

As correntes de fundidos se unem a uma composição de multicamadas usando um distribuidor de mandril espiral (modelo RWT 40) tendo um diâmetro de 60 mm e abertura de matriz de 1,2 mm. O tubo de multicamadas formado é resfriado usando um anel de ar de borda dupla. As temperaturas de extrusão são ajustadas adequadamente para se obter uma temperatura de fusão de cerca de 220°C para as camadas externas e de cerca de 230°C para a camada interna.

Todas as películas são produzidas usando os seguintes parâmetros constantes: saída= 5 kg/h; razão de explosão (BUR)= 2,5; abertura de matriz= 1,2; altura de linha de congelação (FLH) ~100-150 mm; temperatura do ar no anel de resfriamento: 20°C; e espessura de película de 25 microns ou de 50 microns.

Tabela 5A - Películas de multicamadas - não estiradas

Exemplo #	Estrutura	% de config. de camada ²	Espe- sura ³ (μm)	Densi- dade (g/cm^3)	OTR $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$	DI (g)	Força de perfu- ração (N)	Ruptura CD (g)	Ruptura MD (g)
Controle	LLDPE	100	22,2	0,92	10866,3	162	13	558	289
10	LLDPE/PP/LLDPE	45/10/45	26,8	0,918	7168,9	183	12	663	267
11	LLDPE/PE/LLDPE	45/10/45	28,9	0,918	7176,7	202	17	674	252
12	LLDPE/HDPE/LLDPE	45/10/45	26,0	0,9235	6504,6	157	10	584	259
13	LLDPE/HDPE/LLDPE	40/20/40	28,5	0,9272	5831,9	146	6	573	238
14	LLDPE/LLDPE/LLDPE	45/45/10	27,8	0,9235	7017,7	182	13	645	347

²Configuração de camada com base na espessura total de película

³Espessura com base na espessura total de película final de multicamadas

Tabela 5B - Películas de multicamadas - 100% estiradas

Exemplo #	Estrutura	% de config. de camada ²	Espessura ³ (µm)	OTR (cm ³ /m ² /dia)
Controle	LLDPE	100	17	9927
10	LLDPE/PP/LLDPE	45/10/45	23	7046
11	LLDPE/PE/LLDPE	45/10/45	23	6970
12	LLDPE/HDPE/LLDPE	45/10/45	20	5842
13	LLDPE/HDPE/LLDPE	40/20/40	20	5162
14	LLDPE/LLDPE/LLDPE	45/45/10	22	6176

²Configuração de camada com base na espessura total de película

³Espessura com base na espessura total de película final
5 de multicamadas

OTR= Taxa de transmissão de oxigênio

Tabela 5C
Películas de multicamadas - Não estiradas

Ex. #	Estrutura	% de config. de camada ²	Espessura ³ (µm)	OTR cm ³ /m ² /dia	DI (g)	Ruptura CD (g)	Ruptura MD (g)
15	LLDPE/PP/LLDPE/PP/LLDPE	30/10/20/10/30	50	2722	339	775	484
16	LLDPE/PP/LLDPE/PP/LLDPE	15/10/50/10/15	50	2692	339	967	404
17	LLDPE/PP/LLDPE/PP/LLDPE	25/5/40/5/25	50	3059	514	1200	729

²Configuração de camada com base na espessura total de película

³Espessura com base na espessura total de película final de multicamadas

OTR= Taxa de transmissão de oxigênio

DI= Impacto de dardo

As presentes películas têm melhores propriedades de barreira ao oxigênio, particularmente quando comparadas com sistemas convencionais de armazenamento em terminal e silo. As presentes películas demonstram propriedades mecânicas que são, pelo menos, tão boas quanto (ou melhores que) as películas convencionais de silagem. Vantajosamente, as presentes películas reduzem a quantidade de material de película requerido para acondicionamento de silagem em fardos, reduzindo custos e melhorando a eficiência de produção.

Especificamente, pretende-se que a presente divulgação não se limite às incorporações e ilustrações aqui contidas, mas que inclua formas modificadas daquelas incorporações incluindo porções das incorporações e combinações de elementos de incorporações diferentes como estando dentro dos limites de abrangência das reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES (Originais)

1. Película, caracterizada pelo fato de compreender: uma mistura de um primeiro componente e de um segundo componente, o primeiro componente compreendendo um polietileno de baixa densidade linear; e o segundo componente compreendendo um membro selecionado do grupo consistindo de um polímero a base de propileno, um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/ α -olefina, um interpolímero de propileno/etileno, um polietileno de alta densidade, e combinações dos mesmos, a película tendo uma espessura de cerca de 1 micron a cerca de 100 microns.
2. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma taxa de transmissão de oxigênio menor que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ medida de acordo com ASTM D 3985-05.
3. Película, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-2, caracterizada pelo fato de o polietileno de baixa densidade linear ser um copolímero de etileno/octeno tendo uma densidade de cerca de $0,91 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,93$, ou de cerca de $0,92 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão de cerca de $0,1 \text{ g/10 min}$ a cerca de 10 g/10 min , ou de cerca de $1,0 \text{ g/10 min}$, e uma cristalinidade de cerca de 40% a cerca de 50%, ou de cerca de 47%.
4. Película, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizada pelo fato de ter uma resistência ao impacto de dardo de cerca de 100 g a cerca de 300 g, medida de acordo com ISO 7765-1-88 A.
5. Película, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizada pelo fato de compreender de cerca de 60% em peso a cerca de 99% em peso do primeiro componente e de cerca de 40% em peso a cerca de 1% em peso do segundo componente.
6. Película, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizada pelo fato de compreender cerca de 90% em peso do primeiro componente e

cerca de 10% em peso do segundo componente.

7. Película de multicamadas, caracterizada pelo fato de compreender: uma camada interna localizada entre a primeira camada externa e a segunda camada externa, a
5 camada interna compreendendo um componente selecionado do grupo consistindo de polietileno de alta densidade, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, e combinações dos mesmos; a primeira camada externa e segunda camada externa sendo iguais ou
10 diferentes, cada camada externa compreendendo um componente selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade linear, polietileno de alta densidade, interpolímero de propileno/ α -olefina, e combinações dos mesmos, sendo que a espessura de pelo
15 menos uma camada externa é maior que a espessura da camada interna.

8. Película de multicamadas, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de a espessura de cada camada externa ser maior que a espessura da
20 camada interna.

9. Película de multicamadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-8, caracterizada pelo fato de a camada interna ter uma espessura menor ou igual a cerca de 20% da espessura total da película.

25 10. Película de multicamadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-9, caracterizada pelo fato de uma taxa de transmissão de oxigênio menor que $10.800 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ medida de acordo com ASTM D 3985-05.

11. Película de multicamadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-10, caracterizada pelo fato de pelo
30 menos uma camada externa compreender cerca de 90% em peso de polietileno de baixa densidade linear e cerca de 10% em peso de um membro selecionado do grupo consistindo de homopolímero de propileno, polietileno de alta densidade e interpolímero de propileno/etileno.
35

12. Método para produzir forragem em fardos, caracterizado pelo fato de compreender: envolver uma

película de acondicionamento em torno de um fardo de forragem de ervas; formar com a película de acondicionamento uma barreira hermeticamente fechada em torno do fardo; e impedir com a barreira que menos que
5 10.800 cm³/m²/24 h de oxigênio contatem o fardo.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a película de acondicionamento ser uma película de uma camada compreendendo uma mistura de um primeiro componente e de um segundo componente, o
10 primeiro componente compreendendo um polietileno de baixa densidade linear, e o segundo componente compreendendo um membro selecionado do grupo consistindo de um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/ α -olefina, um interpolímero de
15 propileno/etileno, um polietileno de alta densidade, e combinações dos mesmos.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a película de acondicionamento ser uma película de multicamadas compreendendo uma camada
20 interna localizada entre a primeira camada externa e a segunda camada externa, a camada interna compreendendo um componente selecionado do grupo consistindo de um polietileno de alta densidade, homopolímero de propileno, interpolímero de propileno/ α -olefina, interpolímero de
25 propileno/etileno e combinações dos mesmos e a primeira camada externa e segunda camada externa sendo iguais ou diferentes e compreendem um componente selecionado do grupo consistindo de um polietileno de baixa densidade linear, polietileno de alta densidade, interpolímero de
30 propileno/ α -olefina, interpolímero de propileno/etileno e combinações dos mesmos.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12-14, caracterizado pelo fato de compreender estirar a película de acondicionamento durante o acondicionamento.

RESUMO

"PELÍCULA, PELÍCULA DE MULTICAMADAS E MÉTODO PARA PRODUZIR FORRAGEM EM FARDOS"

Provêm-se películas de uma camada e de múltiplas camadas tendo propriedades de barreira melhoradas. A película de uma só camada é uma mistura de dois componentes: (1) um polietileno de baixa densidade linear e (2) um polímero a base de propileno, um polietileno de alta densidade, e combinações dos mesmos. O polímero a base de propileno pode ser um homopolímero de propileno, um interpolímero de propileno/ α -olefina, um interpolímero de propileno/etileno, ou um copolímero de propileno/etileno. A película de multicamadas tem uma camada interna localizada entre duas camadas externas. A camada interna é composta de um ou mais dos seguintes: polietileno de alta densidade, e/ou qualquer um dos polímeros a base de propileno anteriores. As camadas externas podem ser as mesmas ou diferentes e são compostas de um ou mais dos seguintes: polietileno de baixa densidade linear, polietileno de alta densidade, e qualquer um dos polímeros a base de propileno anteriores. As presentes películas exibem propriedades de barreira melhoradas, particularmente para aplicações de ensilagem de forragem picada em silo hermético.