



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

**(11) PI 0413525-3 B1**



**(22) Data de Depósito:** 10/08/2004

**(45) Data da Concessão:** 28/07/2015  
**(RPI 2325)**

---

**(54) Título:** POLÍMERO COMPREENDENDO UNIDADES DERIVADAS DE ETILENO, USO DO REFERIDO POLÍMERO E FILME MULTICAMADA

**(51) Int.Cl.:** C08F210/02; C08L23/08; C08J5/18; C08F2/38

**(30) Prioridade Unionista:** 11/08/2003 GB 03 18757.2, 27/01/2004 GB 04 01678.8

**(73) Titular(es):** Exxonmobil Chemical Patents Inc.

**(72) Inventor(es):** Bart Lauwers, Jan C. Donck, Jef Vaes, Stefan Bertil Ohlsson

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**POLÍMERO COMPREENDENDO UNIDADES DERIVADAS DE ETILENO, USO DO REFERIDO POLÍMERO E FILME MULTICAMADA**".

Campo da Invenção

5 A invenção refere-se a polímeros de etileno e, opcionalmente, ésteres copolimerizáveis, a filmes utilizando esses polímeros e a processo de embalagem a vácuo que utilizam esses filmes. Os filmes poderão, em um uso, ser empregados para embalar um objeto ou coleção de objetos geralmente sustentados em uma paleta ou outra plataforma de sustentação para armazenagem ou transporte. A invenção refere-se especialmente a casos onde o polímero é um interpolímero de etileno e um éster copolimerizável e a filmes multicamadas onde uma camada pelicular é proporcionada em um ou ambos os lados de uma camada núcleo.

15 Antecedentes da Invenção

O termo manga de envolvimento extensível (*stretch hood*) refere-se a uma forma de sistema de embalagem em que um tubo de filme é usado para formar a manga para empacotar e proteger artigos. Os artigos poderão ser um objeto simples tais como artigos brancos (uma máquina de lavar ou refrigerador) ou artigos eletrônicos. Os artigos poderão ser uma coleção de objetos tais como frascos, sacos de solo, cimento, fertilizantes, péletes de polímeros ou blocos de concreto, tijolos, telhas, materiais de isolamento. O objeto ou objetos são frequentemente sustentados em uma paleta ou outra plataforma de sustentação, referida neste relatório como carga paletizada, para permitir manuseio de um dispositivo empilhadeira. O tubo de filme é convenientemente produzido por extrusão de filme soprado, que poderá envolver coextrusão, para produzir um tubo de uma matriz anular. Usando extrusão de filme soprado, o tubo extrusado é achatado para uso posterior sem rachá-lo longitudinalmente. A manga de envolvimento extensível conta com contração elástica do tubo de filme em torno do objeto ou coleção de objetos a serem embalados, após um dispositivo de estiramento ter colo-

cado o tubo em uma condição estirada em torno do objeto ou coleção de objetos a ser embalados para formar a manga. A manga protetora mantém a carga paletizada juntamente contra vertedura se necessário e protege a carga paletizada de dano e fatores ambientais (umidade) durante transporte e armazenagem. A manga poderá ser selada em uma extremidade para proteger e cobrir o alto da carga paletizada. Alternativamente, a manga poderá ser aberta no alto onde proteção é uma prioridade menor.

Sistemas de embalagem a vácuo poderão proporcionar certas vantagens sobre outras formas de embalagem de cargas paletizadas tal como manga contrátil, onde um tubo de filme é encolhido pela aplicação de calor, ou envolvido por estiramento onde um filme plano é envolvido em torno do objeto ou coleção de objetos a serem embalados. Em manga contrátil, um filme contendo um polímero altamente orientado (freqüentemente LDPE com opcionalmente algum LLDPE) é fundido orientado sob extrusão e encolhe e engrossa quando encolhido em torno e sobre uma carga paletizada. Calor tem de ser aplicado para encolher o filme na posição onde ele proporciona uma força de retenção que mantém a carga juntamente contra vertedura. O processo consome energia significativa e o uso de calor cria débitos de segurança. O filme é relativamente espesso e rígido e não precisa ser projetado para esticar facilmente antes de contração por calor. Em embalagem a vácuo, um polímero mais linear (freqüentemente polietileno LLDPE linear de baixa densidade com opcionalmente algum VLDPE (um copolímero de etileno de menor densidade que o LLDPE) é extrusado para proporcionar as características de estiramento exigidas. Um polímero de pegajosidade ou outros ingredientes devem ser adicionados para estabelecer uma força de adesão suficiente na superfície. O filme pode aderir-se fortemente quando enrolado (referido como bloqueio) e ruído excessivo poderá resultar ao desenrolar o filme sob alta velocidade. O filme é relativamente fino e projetado para esticar facilmente a níveis consideráveis de sobre 200% para sua aplicação ao redor da carga. A força de retenção é proporcionada pela força de contração exercida pelo filme estirado. Embalagem a vácuo é aplicada como um filme plano não-tubular e poderá fornecer proteção incompleta contra

fatores ambientais.

Esta invenção refere-se a interpolímeros, e filmes multicamadas, que são descritos em termos de sua utilidade para aplicações de manga de envolvimento extensível. Contudo, esses polímeros e filmes poderão ter características de desempenho que proporcionam utilidade em outro lugar. U-  
5 usos apropriados devem ser rótulos manga (*stretch sleeve*) para aplicar uma marca a um frasco ou filmes agrícolas para silagem ou filme de estufa ou para colação de aplicações de contração.

A aplicação do tubo de filme para embalagem do objeto ou cole-  
10 ção de objetos em uma máquina de embalagem a vácuo envolve as etapas descritas à guisa de exemplo em EP0461667 para o caso onde o alto da manga de envolvimento extensível é selado.

Em uma primeira etapa (ver figura 1 e 2 de EP0461667), um tubo de filme aplainado é desenrolado e aberto até ajuste em torno de um estirador, que poderá ser na forma de uma estrutura conforme mostrada ou na  
15 forma de quatro dispositivos angulares conforme ilustrado na figura 6. Nesse estágio o topo do tubo pode ser selado a calor antes dele ser cortado, criando um saco invertido. O dispositivo estirador pode penetrar o saco invertido a partir do fundo. O material de filme é reunido em torno do estirador tirando  
20 dos rolos em cada ângulo (não mostrado nas figuras). O filme é segurado em uma presa entre o estirador e os rolos. Os rolos de desmonte levam o filme a ser dobrado transversalmente e reunido no estirador. O filme e rolos têm de apresentar fricção suficiente para uma reunião eficiente e operação desmontável. A selagem a calor na extremidade da superfície do tubo exige  
25 alta adesão a quente e resistência à selagem para sobreviver estiramento subsequente. O tubo reunido, transversalmente dobrado é em seguida expandido pelo estirador na direção transversal do filme além das dimensões externas da carga paletizada. Isso exige uma elasticidade predeterminada que permite estiramento e uma reversão do estiramento posterior sob relaxação (ver figura 3 de EP0461667). O estirador expandido com o tubo de  
30 filme transversalmente estirado é em seguida passado descendentemente sobre a carga paletizada desdobrando e liberando o filme (ver figura 4 de

EP0461667). Isso exige que o tubo de filme, em sua condição de tensão, apresente um coeficiente moderado de fricção com o estirador para permitir ser liberado facilmente do estirador enquanto ao mesmo tempo submetendo o filme a uma força suficiente na direção da máquina para obter um grau moderado de estiramento de direção da máquina. O estirador permanece no estado expandido após liberação da borda inferior da manga de filme e retorna ascendente às posições de partida passadas na manga, seladas no alto, agora contraída em torno da carga paletizada.

Estruturas diferentes do tubo de filme são sugeridas para manga de envolvimento extensível. WO00/37543 descreve sobre um filme de três camadas usando uma mistura de um plastômero produzido de metaloceno (página 8, linhas 10 a 16) e uma quantidade predominante de etileno (E) acetato de vinila (AV) com uma alta quantidade de AV em uma camada núcleo e camadas superficiais de um EAV com baixo teor de AV contendo SiO<sub>2</sub> como um modificador de fricção antiaderente. O termo plastômero é usado para indicar um copolímero de baixa densidade de etileno e  $\alpha$ -olefinas. Os polímeros de EAV usados em WO00/37543 são produzidos em um processo sob alta pressão, geralmente em um reator de autoclave conforme descrito à guisa de exemplo em EP0099646. Esses polímeros geralmente mostram-se em dois tipos referidos em WO00/37543: baixo teor de AV e alto teor de AV.

O uso de alto teor de EAV limita a força de contração da manga de filme. O filme tende a ser flexível, é facilmente estirado mas apenas exerce uma força limitada para retornar a seu estado pré-estirado. O alto teor de EAV é vulnerável a calor ambiente e a força de retenção do filme poderá ser enfraquecida. Essas desvantagens podem ser apenas parcialmente compensadas pela adição do plastômero. A fricção de superfície proporcionada pelas camadas peliculares com baixo teor de EAV, geralmente apresentando uma distribuição de peso molecular mais amplo, pode apenas ser controlada imprecisamente por altas quantidades de antiaderente, que apresenta um efeito negativo na transparência e propriedades mecânicas.

Global o filme de WO00/37543 proporciona uma força de retenção fraca sob contração após ele ter sido estirado a um grau considerável

- em embalagem a vácuo. A espessura de filme poderá ser aumentada para obter uma força de retenção suficiente. Uma vez estirada e contraída em torno de uma carga, a manga poderá apresentar uma baixa resistência à perfuração e, uma vez perfurada, uma pobre resistência a propagação a rasgo, que pode facilmente provocar um derramamento da carga paletizada. Estiramento total pode também levar a "wash boarding" onde diferentes partes do estiramento de filme diferentemente, originando a porções de filme mais espessas e mais finas. Além disso, a força de retenção pode enfraquecer-se quando a carga paletizada é exposta a temperaturas mais elevadas.
- 5
- 10 Ajuste do coeficiente de fricção para uma máquina de embalagem a vácuo particular ou propósito de embalagem poderá ser indevidamente limitado na faixa e/ou difícil de obter sem depreciar outras propriedades de filme desejadas. Polímeros elastoméricos muito estiráveis são inerentemente viscosos. Se esse polímero for selecionado para a superfície de filme de manga de envolvimento extensível, altos níveis de antiaderentes poderão ser necessários para permitir a superfície da manga selada a calor a aplanar-se e ajustar-se hermeticamente em torno da carga paletizada. Esses níveis de antiaderentes poderão tornar o filme opaco e interferir com as propriedades mecânicas e ópticas.
- 15
- 20 US6291038 descreve um filme contrátil a calor com um meio AV/EAV apresentando de 9 a 20% em peso de AV, e uma distribuição restrita de peso molecular e alto grau de ramificação de cadeia curta.
- 25 Conforme usado neste relatório, ramificação de cadeia curta refere a ramificações de alquila, detectáveis através de técnicas de RMN de <sup>13</sup>C e exclui ramificações de acetóxi da incorporação de comonômero de acetato de vinila. Ramificação de cadeia curta como assim definida em polímeros produzidos em polimerização via radicais livres sob alta pressão, resulta principalmente dos mecanismos de back biting ("backbiting") de Roedel que levam a ramificações do tipo etila e butila, bem como alguns altos níveis de ramificações. Outras ramificações de cadeia curta resultam da incorporação juntamente com a cadeia de  $\alpha$ -olefinas que apresentam geralmente o efeito ou o propósito de reduzir o peso molecular e são referidas como telo-
- 30

gênios ou agentes de transferência. O uso de agente de transferência propileno resulta em ramificações de cadeia curta do tipo metila. O uso de isobutileno também resultaria em ramificações de cadeia curta do tipo metila. Usando técnicas de RMN o número de átomos de carbono na ramificação de cadeia curta poderá ser determinado e também o número dos respectivos tipos de ramificações de cadeia curta. Onde faz-se referência 1000 átomos de C como base para expressar a quantidade de SCB ou LCB, a referência aos 1000 átomos de C refere-se a todos os átomos de carbono, incluindo átomos de carbono em grupos acetóxi, a não ser que mencionado de outra maneira.

Atofina comercializa um grau de polímero de EAV com baixo teor de AV: EVATANE (Marca Registrada) 1005VN3, que apresenta um teor de AV de 3,5% em mol (9,8% em peso) e um Índice de Fusão de 0,33. O filme apresenta ramificação de cadeia curta limitada e um baixo tempo de relaxação.

Conseqüentemente, estruturas de filme conhecidas para embalagem com manga de envolvimento extensível limitam o desempenho e economias obteníveis de sistemas de embalagem com manga de envolvimento extensível. A faixa de aplicações em que elas realizariam de maneira competitiva contra filme de estiramento ou embalagem com manga contrátil talvez fosse indevidamente restrita.

Está entre os objetivos da invenção aperfeiçoar o desempenho de filmes de embalagem com manga de envolvimento extensível. Em particular, está entre os objetivos obter um melhor equilíbrio entre capacidade de estiramento e força de retenção. Está entre os objetivos permitir a) uma redução no peso de filme necessário para proporcionar uma dada força de retenção em embalagem com manga de envolvimento extensível; b) melhor controle de fricção e mais ainda estiramento do filme para a operação de embalagem com manga de envolvimento extensível e/ou c) integridade e transparência de embalagem aperfeiçoadas, resistência a perfuração e rasgo, e/ou relaxação de tensão reduzida sob temperaturas ambientais maiores após a operação de embalagem com manga de envolvimento extensível são

completadas.

### Sumário da Invenção

A invenção apresenta como um aspecto um novo polímero à base de etileno, que poderá ser usado para aperfeiçoar desempenho de filme de estiramento. A invenção apresenta como um outro aspecto, uma nova estrutura e composição de filme que poderá ser usada para aperfeiçoar desempenho de filme de estiramento. No aspecto que se relaciona com a estrutura de filme, o novo polímero de etileno pode ser usado como uma camada núcleo. Alternativamente, camadas núcleo de composições ainda diferentes, tais como interpolímeros de EAV convencionais, poderão ser usadas no contexto de estrutura de filme. Cada um desses aspectos pode contribuir para o desempenho do filme de manga de envolvimento extensível; os aspectos são cumulativos com o desempenho superior disponível de uma combinação desses aspectos.

Em um aspecto é proporcionado um polímero que compreende unidades derivadas de etileno, polímero este que apresenta:

a) um Índice de Fusão de 0,05 a 20 g/10 min conforme determinado por ASTM-1238 Condição E;

b) pelo menos 10 por 1000 átomos de C- de ramificações de cadeia curta, contendo cinco átomos de carbono ou menos, conforme determinado por RMN de C13, e menos de 3,5% em mol de unidades derivadas de um éster copolimerizável etilenicamente insaturado,

c) uma densidade de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, preferencialmente de 0,91 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, especialmente 0,92 a 0,93 g/cm<sup>3</sup> conforme determinado por ASTM D1505, e

d) um tempo de relaxação conforme descrito neste relatório de pelo menos 10 s.

A maior parte desses parâmetros são bem conhecidos no estado da técnica. O tempo de relaxação é reologicamente derivado e reflete no tempo levado para as cadeias poliméricas relaxar após deformação em uma condição fundida. Ele é influenciado por aspectos da estrutura polimérica tais como o nível de ramificação de cadeia longa, peso molecular e distribui-

ção de peso molecular se o tempo de relaxação for alto demais o polímero deformará endurecido prematuramente durante estiramento a frio. Um tempo de relaxação maior estimula orientação de fusão equilibrada do filme durante extrusão por sopro do filme. Em uso de Direção Transversa (TD), estiramento em seguida permitirá algum estiramento na Direção da Máquina (MD) sem ruptura para proporcionar uma superfície para força de retenção do fundo além de uma força de retenção lateral.

Preferencialmente, o polímero contém pelo menos quatro, especialmente cinco SCB por mil átomos de carbono contendo três átomos de carbono ou menos. Preferencialmente, o tempo de relaxação é pelo menos 11 e/ou menos de 20, ou menos de 15.

O polímero da invenção poderá convenientemente ser produzido em polimerização via radicais livres, preferencialmente usando um reator tubular. As unidades derivadas de etileno adequadamente formam mais de 85% em peso do polímero. A quantidade de ramificações de cadeia curta, contendo 5 átomos de carbono ou menos, é adequadamente menos 30, preferencialmente menos de 20 por 1000 átomos de C.

O éster copolimerizável etilenicamente insaturado poderá estar ausente mas preferencialmente o polímero contém de 1 a 3% em mol de unidades derivadas do éster copolimerizável etilenicamente insaturado e/ou pelo menos 1 por 1000 átomos de C de ramificações de cadeia longa contendo 6 ou mais átomos de carbono conforme determinadas por RMN de C13. O éster etilenicamente insaturado poderá ser metacrilato de etileno e seus análogos maiores de acrilato tal como etileno etil acrilato mas é preferencialmente etileno vinila acetato. Se o teor de AV é éster com teor alto demais, o polímero não poderá contrair-se suficientemente após extensão para desenvolver a força de retenção desejada. Adequadamente também o polímero apresenta uma distribuição de peso molecular bimodal conforme determinada por GPC DRI e/ou o tempo de relaxação é menos de 20 s. A bimodalidade poderá ser visível como uma curva em um gráfico que representa a distribuição de peso molecular.

Embora o polímero possa apresentar um Índice de Fusão de

menos 20 g/10 minutos, preferencialmente menos de 15 e especialmente menos de 10 g/10 minutos, é preferido para extrusão de filme soprado o polímero que apresenta um Índice de Fusão de 0,1 a 4 g/10 minutos; preferencialmente menos de 2 g/10 minutos e especialmente menos de 1 g/10 min.

5            Em um outro aspecto da invenção, descreve-se o polímero em termos das características do processo usado em sua produção, que resulta em suas únicas propriedades. Nesse aspecto preferido, a invenção proporciona um polímero que compreende unidades derivadas de etileno obtení-  
10 de cadeia que incorpora na cadeia polimérica, preferencialmente propileno, como um agente de transferência de cadeia para proporcionar um polímero que apresenta um Índice de Fusão de 0,05 a 20 g/10 minutos conforme determinado por ASTM-D 1238 Condição E; e pelo menos 10 por 1000 átomos  
15 de C de ramificações de cadeia curta, contendo cinco átomos de carbono ou menos, conforme determinado por RMN de C13 e menos de 3,5% em mol de unidades derivadas de um éster copolimerizável etilenicamente insatura-  
do.

A polimerização via radicais livres poderá ser realizada em uma autoclave agitada mas é preferencialmente produzida em um reator tubular  
20 sob circunstâncias para favorecer formação de LCB em uma parte a jusante do reator tubular e preferencialmente apresenta uma densidade de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, mais preferencialmente de 0,91 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, especialmente 0,92 a 0,93 g/cm<sup>3</sup> conforme determinado por ASTM D1505, e/ou preferencialmente apresenta um tempo de relaxação conforme descrito neste relatório  
25 de pelo menos 10 s. Formação de LCB poderá ser favorecida por concentração de agente de transferência reduzida e/ou temperatura elevada em uma parte a jusante do reator tubular. As características do polímero da invenção discutidas acima em termos da densidade, tempo de relaxação, teor de etileno, níveis de ramificação de cadeia curta, distribuição de peso molecular e  
30 Índice de Fusão podem igualmente ser aplicadas para esse aspecto da invenção.

O agente de transferência é preferencialmente selecionado para

proporcionar uma alta propensão a incorporar-se. Por conseguinte, propileno é preferido e compreende preferencialmente de 60 a 100% do teor de agente de transferência total. Contudo, quantidades menores de outros agentes de transferência (isobutileno, aldeídos) poderão ser usadas.

5 Mais amplamente o processo para produção do polímero poderá ser um processo de polimerização via radicais livres que compreende alimentação de etileno e um éster copolimerizável etilenicamente insaturado e propileno como um agente de transferência de cadeia, sob condições que favorecem formação de ramificações de cadeia curta através de back biting  
10 ("backbiting") e incorporação de propileno para proporcionar um polímero que apresenta um Índice de Fusão de 0,05 a 20 g/10 minutos conforme determinado por ASTM-D 1238 Condição E; e opcionalmente menos de 3,5% em mol de unidades derivadas do éster copolimerizável etilenicamente insaturado. As condições de polimerização poderão ser adaptadas para obter as  
15 características de polímero opcionais e preferidas descritas anteriormente.

Preferencialmente, a polimerização é realizada em um reator tubular de 220 MPa a 270 MPa (2200 a 2700 bar) e de 180 a 330°C com injeção múltipla de alimentação e iniciador mas com injeção reduzida ou nenhuma injeção de monômero e opcionalmente injeção reduzida e/ou nenhuma  
20 injeção reduzida de agente de transferência em uma zona de reação a jusante. Um pico final de temperatura em uma zona de reação a jusante com injeção reduzida ou nenhuma injeção de monômero poderá ser em excesso do pico de temperatura de pelo menos dois picos de temperatura em duas zonas de reação a montante da zona final de reação. O pico de temperatura  
25 final em uma zona de reação a jusante com injeção reduzida ou nenhuma injeção de monômero poderá ser em excesso do pico de temperatura de pelo menos um pico de temperatura em uma zona de reação a montante da mesma na qual o monômero é injetado.

O polímero da invenção poderá ser usado para embalagem com  
30 manga de envolvimento extensível que forma o polímero em um filme, o qual poderá ser uma estrutura monocamada ou multicamada, capaz de estiramento de TD por pelo menos 100% e garantindo retenção desse filme em

torno de uma carga através de recuperação elástica subsequente. A estrutura do filme é selecionada apropriadamente.

Preferencialmente, o filme apresenta uma camada principal com pelo menos 50% em peso, com base no peso total de polímeros na camada principal, de um polímero com qualquer uma ou mais das características descritas anteriormente, filme este que apresenta uma recuperação elástica após um estiramento de 100%, de pelo menos 40 % e que proporciona uma força de retenção normalizada por 100  $\mu\text{m}$  de espessura pré-estiramento em 85% de estiramento, após um estiramento inicial de 100%, de pelo menos 20 N/50 mm sob uma taxa de deformação de menos 10% do comprimento de partida original por segundo.

Na aplicação industrial são importantes o comportamento e desempenho do filme quando processado nas velocidades praticadas na indústria, geralmente maiores que aquelas usadas em equipamento de laboratório. Uma estrutura mono ou multicamada adequada pode proporcionar esse desempenho também sob taxas maiores de deformação tais como aquelas em excesso de 12% do comprimento de partida original por segundo. Esse filme pode ser usado para minimizar a quantidade de material de filme necessária para estabelecer uma força de retenção suficiente e também otimizar o comportamento do filme durante extensão e após contração em torno de uma carga sobre uma linha de embalagem com manga de envolvimento extensível com risco reduzido de rasgo ou furo.

O comportamento tração-tensão quando o filme é estirado sob temperaturas ambientes para embalagem com manga de envolvimento extensível é também de interesse. Usualmente em um gráfico da extensão ou estiramento versus a tensão aplicada, a inclinação inicial é menos íngreme. A informação pode ser extraída como o Módulo Secante. Preferencialmente, o Módulo Secante do filme não-estirado é menor que 120 MPa. A resistência a rasgo Elmendorf é pelo menos 10  $\text{g}/\mu\text{m}$ , preferencialmente pelo menos 12  $\text{g}/\mu\text{m}$  e menos de 25  $\text{g}/\mu\text{m}$ .

Geralmente falando, quanto mais íngreme a inclinação inicial mais rígido o filme e mais energia será necessária para estirá-lo inicialmente.

Após a extensão inicial, a inclinação aplanar-se e menos força é necessária para cada incremento adicional de extensão do filme. A inclinação poderá tornar-se negativa onde um incremento adicional de extensão exige menos força que um incremento anterior. Preferencialmente, o filme pode estender-se até 100% enquanto proporcionando uma inclinação mínima de teste de tração de pelo menos 0,01 MPa por % de alongamento. Isso ajuda a evitar "wash boarding" que prejudica a aparência visual e cria partes altamente estiradas que são propensas a furo e podem separar o filme após ele contrair-se em torno de uma carga. O polímero da invenção ajuda a manter inclinação mínima de teste de tração de pelo menos 0,01 MPa por % de alongamento em todo o processo de estiramento.

No filme, o polímero da invenção poderá ser usado como tal ou em uma mistura com outro polímero. As razões para adicionar um outro componente polimérico inclui ajudar processabilidade através de aumento de presença de ramificação de cadeia longa ou distribuição mais ampla de peso molecular; ou aumento de resistência no filme final através de uso de um polímero mais cristalino. Se necessário, o filme poderá compreender um éster copolimerizável etilicamente insaturado, preferencialmente acetato de vinila, que apresenta um teor de éster copolimerizável etilicamente insaturado de 4 a 10% em mol e/ou um interpolímero de etileno  $\alpha$ -olefina apresentando uma densidade de 0,915 a 0,86 e um MI de 0,5 a 5 para ajudar a obter a inclinação positiva de tração de pelo menos 0,01 MPa por % de alongamento até 100% de estiramento. Presença do interpolímero de etileno  $\alpha$ -olefina pode contribuir com ("snap-back"), isto é, a velocidade de recuperação elástica.

Adequadamente, o filme apresenta uma estrutura multicamada (tal como uma estrutura de três ou cinco camadas) com uma camada pelicular disposta a um ou ambos os lados da camada principal. A camada ou camadas peliculares poderão compreender um copolímero de etileno de baixa densidade linear (LLDPE) que apresenta uma densidade de 0,91 a 0,94. A estrutura é preferencialmente uma estrutura A/B/C onde C poderá ser a mesma ou diferente de A. Pelo menos uma camada pelicular deve ser um

LLDPE. A outra camada pelicular poderá ser um material diferente de LLDPE ou um material não-LLDPE. O filme da invenção poderá ser produzido por extrusão de filme soprado em uma forma tubular adaptada para formar uma manga de envolvimento extensível capaz de extensão de direção transversa de pelo menos 100% e recuperação elástica subsequente.

A aparência do filme é conservada sob extensão e imobilização significativa ou força de retenção pode ser desenvolvida. Dependendo da composição do filme, a perda na força de retenção encontrada sob aquecimento da carga paletizada pode ser substancialmente restrita a menos 40% desta originalmente quando aquecida a temperaturas de até 45°C, possivelmente igualada a 50°C ou 55°C ou 60°C.

Em ainda um outro aspecto da invenção é proporcionado um filme que apresenta um coeficiente de fricção de 0,2 a 10, preferencialmente de 0,3 a 0,8, e ainda mais preferencialmente de 0,4 a 0,7 para embalagem com manga de envolvimento extensível que compreende:

- a) uma camada polimérica de núcleo; e
- b) uma camada pelicular, em cada lado do núcleo que poderá ser da mesma ou diferente composição, a qual compreende pelo menos 60% em peso de um LLDPE que apresenta densidade de 0,91 a 0,94 g/cm<sup>3</sup> conforme determinada por ASTM-D 1238 Condição E e hexano extraível menor que 1,5% em peso, preferencialmente menor que 1% em peso, especialmente menor que 0,6% em peso, dita camada pelicular contendo menos de 7500 , preferencialmente menos de 3000 ppm de particulados antiaderentes e esse filme apresentando uma recuperação elástica após um estiramento de 100% de pelo menos 40% e proporcionando uma força de retenção normalizada por 100 µm de espessura pré-estiramento em 85% de estiramento após um estiramento inicial de 100% de pelo menos 20 N/50 mm. Isso é normalmente feito sob uma taxa de deformação menor que 10% do comprimento de partida por segundo. O teste de hexano FDA extraível usado aqui e nos exemplos foi da versão atual concedida em 07 de julho de 2003. O teste foi efetuado de acordo com 21 CFR 177,1520 (d)(3)(ii)(e) usando um filme para extração e pesagem do filme seco após extração e se-

cagem para medir a perda de peso.

O LLDPE pode ser convenientemente preparado através de polimerização usando um composto de metal de transição como um catalisador. A polimerização poderá ser fase gasosa, polimerização em pata fluida ou solução, por exemplo.

Os particulados antiaderentes lançados da superfície do filme para reduzir as áreas de contato interfilme. Seu uso é geralmente minimizado para manter clareza do filme. Preferencialmente, a camada pelicular contém menos de 2500 ppm de particulado, mais preferencialmente menos de 2000. Tamanhos de partículas de antiaderente de talco ou sílica úteis para antiaderir-se em filmes poderão variar como é bem conhecido no estado da técnica. Os agentes de deslizamento são projetados a migrar-se a superfície para proporcionar um filme lubrificante para reduzir o coeficiente de fricção. As quantidades relativas de agente de deslizamento e qualquer antiaderente são influenciadas pelas características básicas friccionáveis e adesivas da película de LLDPE. Ao usar a invenção, coeficientes de fricção adequados para embalagem com manga de envolvimento extensível podem ser estabelecidos.

A manipulação do filme sob tensão durante a operação de embalagem com manga de envolvimento extensível poderá ser melhorada dessa maneira e ser adaptada mais facilmente a diferentes exigências. O uso de um filme elástico, que tem de ser tratado com altos níveis de antiaderente para reduzir fricção, é evitado. Em vez de partir de um baixo nível de antiaderente presente, o coeficiente-alvo de fricção pode ser obtido pela adição judiciosa de um agente de deslizamento. O problema "wash boarding" pode ser mitigado pelo uso de um LLDPE produzido usando um catalisador único de sítio (por exemplo, um metaloceno) que apresenta uma inclinação de teste de tração de pelo menos 0,01 MPa por % de alongamento até 100% de extensão, por exemplo aquela produzida conforme descrito em WO98/44011 incorporado por referência neste relatório para fins de US. O alto da manga de envolvimento extensível pode ser selado a calor para proporcionar uma alta resistência de ligação.

Tendo usado agente de deslizamento para obter um coeficiente-alvo de fricção, pode ser vantajoso assegurar que o coeficiente é mantido após produção do filme e antes de uso na embalagem a vácuo. Isso poderá ser obtido usando uma quantidade de componente migratório na camada núcleo para minimizar alterações no coeficiente de fricção na camada pelicular através de migração cruzada entre as camadas. Ao produzir essa estrutura de filme usando extrusão de filme soprado, a solidificação do filme após extrusão da bolha é influenciada a fim de proporcionar transparência aperfeiçoada.

10 A camada núcleo ("core layer") poderá ser escolhida de uma ampla faixa de opções, incluindo alto teor de EAV; combinações de alto teor de EAV com outros materiais. Contudo, resultados superiores poderão ser obtidos usando como a camada núcleo da camada principal descrita como a referência ao polímero da invenção. O filme em seguida poderá suportar níveis maiores de estiramento (satisfatório sobre 50%) em um dispositivo de estiramento da máquina de embalagem a vácuo no curso da aplicação da manga de envolvimento extensível à carga paletizada. A resistência de estiramento por fricção contra uma superfície pegadora da máquina de embalagem a vácuo em seguida tem de ser controlada cuidadosamente, particularmente quando filmes finos são usados, os quais se tornam ainda mais finos no curso de estiramento. Desse modo, esse aspecto da invenção, para fornecer camadas peliculares de média a baixa fricção, poderá ser útilmente combinado com o outro aspecto da invenção, o qual proporciona um polímero e filmes com um alto nível de SCB e um alto tempo de relaxação que podem ser altamente estirados.

Resultados satisfatórios são obtidos onde as camadas peliculares constituem juntamente de 10 a 60% da espessura total do filme, preferencialmente de 30 a 50%. A espessura do filme pode variar dentro de mais ou menos 5% da média, contudo "wash boarding" pode ser minimizada. Vantajosamente, a espessura média do filme pré-estirado varia de 25 a 300 µm. Vantajosamente, a espessura total média do filme poderá ser de 25 a 75 µm enquanto ainda proporcionando desempenho de embalagem a vácuo

satisfatório. O filme pode ser formulado total para proporcionar uma inclinação mínima de teste de tração de pelo menos 0,01 MPa; um Módulo Secante antes de estiramento menor que 120 MPa e/ou uma resistência a rasgo Elmendorf de pelo menos 10 g/μm. A estrutura do filme é selecionada apropriadamente.

A alta resistência a furo e a rasgo pode permitir a produção de filmes que são perfurados para facilitar permeabilidade de fluido da embalagem a vácuo, por exemplo para permitir secagem contínua, etc. O filme multicamada poderá ser produzido através de extrusão de filme soprado em forma tubular adaptada para formar uma manga de envolvimento extensível capaz de extensão de direção transversa de pelo menos 100% e recuperação elástica subsequente.

A película e núcleo poderão ser também modificados pelo uso de aditivos. O núcleo e/ou película poderão ser modificados pela incorporação de um aditivo que processa PPA ou um aditivo de deslizamento, incluindo PP ou HDPE como um aditivo polimérico antiaderente.

Usando vários aspectos da invenção, isolados ou em combinação, sistemas de manga de envolvimento extensível podem ser otimizados para minimizar a quantidade de filme necessário, o consumo de energia para contração e/ou aplicação do filme e viscosidade no filme necessária para adesão. Os filmes podem ser aplicados e o artigo embalado armazenado em uma ampla faixa de condições de temperatura. Na produção por extrusão a sopro, estabilidade a bolha do artigo pode ser obtida e o filme resultante pode apresentar uma alta transparência devido a baixa quantidade de antiaderente particulado.

#### Detalhes da Invenção

O éster etilicamente insaturado poderá ser acetato de vinila, acrilato de metila, acrilato de butila e acrilato de etila ou uma combinação. O agente de transferência usado na produção do polímero da invenção pode incorporar-se na cadeia e este ajuda a criar as ramificações de cadeia curta do polímero. Preferencialmente, o agente de transferência é propileno, embora olefinas superiores tal como isobutileno ou buteno-1 possam ser usa-

das. Esforços de técnicas de RMN para diferenciar ramificações que apresentam seis ou mais átomos de carbono e essas são referidas coletivamente como Ramificações de Cadeia Longa (LCB). A presença de LCB em qualquer quantidade ou estrutura é refletida no tempo de relaxação. A distribuição de peso molecular Mw/Mn por DRI é preferencialmente de pelo menos 8 e preferencialmente bimodal, sob quais circunstâncias uma razão de alta carga/baixa carga MI é menos adequada para refletir a influência de LCB.

O LLDPE para a camada pelicular do filme da invenção poderá ser produzido através de processos de polimerização em fase gasosa tais como aqueles descritos em WO9425495 incorporados como referência para fins de US. O material preferido é um LLDPE com alguma ramificação de cadeia longa que poderá ser produzido pelo processo descrito em WO98/44011 incorporado como referência para fins de US. A distribuição de peso molecular expressa como um valor de Mw/Mn, conforme medida por DRI GPC, para o LLDPE poderá variar de 2,0 a 3, preferencialmente pelo menos 2,5, especialmente pelo menos 4 a 8, especialmente menos de 7. Orientação total sob extrusão poderá ser limitada através de seleção de baixo Mw/Mn tal como de 2,3 a 3,5. Isso permite a orientação da camada núcleo para dominar as propriedades de estiramento do filme. Alguma Ramificação de Cadeia Longa poderá ajudar a estabelecer orientação transversa útil contra "wash boarding". Ramificação de cadeia curta poderá ser proporcionada por comonômeros de alfa-olefina que apresentam de 3 a 10 átomos de C, tais como buteno-1, hexeno-1 e octeno-1. A razão de Índice de Fusão expressa em  $I_{21,6}/I_{2,16}$  poderá variar de 10, preferencialmente mais de 30 a 100, especialmente menos de 80. Embora as descrições contam com catalisadores de metalloceno suportados por sítio único, outros componentes de metais de transição poderão funcionar como catalisadores de sítio único e proporcionar homogeneidade polimérica apropriada e ausência de extraíveis com baixo peso molecular. Além disso, sistemas de catalisador de Ziegler Natta à base de titânio convencional poderão ser otimizados para reduzir a produção de extraíveis com baixo peso molecular. Esses polímeros podem ser igualmente adequados para os filmes da invenção.

A camada pelicular nas estruturas multicamadas do filme da invenção poderá conter, na mistura com o LLDPE, quantidades pequenas, geralmente menos de 20% em peso de um polietileno de baixa densidade sob alta pressão; um polietileno ou polipropileno linear de alta densidade ou  
5 uma combinação dos mesmos. A camada núcleo poderá conter quantidades pequenas, geralmente menos de 40% em peso de um polietileno linear de densidade muito baixa que apresenta uma densidade de 0,86 a 0,90, um LLDPE que apresenta uma densidade de 0,91 a 0,94; e/ou um elastômero com cristalinidade derivada de etileno ou propileno. Camadas poderão ser  
10 interpostas entre as camadas núcleo e pelicular, parte da finalidade poderá ser para limitar a quantidade dos polímeros mais dispendiosa para as camadas peliculares e núcleo.

A quantidade de agente de deslizamento empregada, especialmente aquela nas camadas peliculares, é preferencialmente limitada até o  
15 máximo de 500 ppm. Se há muito agente de deslizamento empregado, então o coeficiente de fricção tornará baixo demais, com pobre manuseio de filme resultante na máquina de embalagem. Mais preferencialmente, usou-se uma quantidade de agente de deslizamento de 150 a 300 ppm. Exemplos de agente de deslizamento que poderão ser usados são amidas primárias ou  
20 secundárias, tais como erucamida e oleamida. Além de ou em lugar de agente de deslizamento, um aditivo antiaglomeração poderá ser usado, por exemplo estearatos. Se empregados, esses aditivos normalmente seriam usados em quantidades maiores que exigidas para o agente de deslizamento, por exemplo, de 1000 a 5000 ppm.

25 O filme preferencialmente não contém quaisquer agentes de pegajosidade tais como PIB ou óleo de rícino ou aditivo similar. A presença desses aditivos de pegajosidade geralmente terá um efeito adverso no controle de coeficiente de fricção. Acredita-se, sem estar ligado à teoria, que as camadas núcleo e peliculares tornam-se contribuições distintas às propriedades totais de filme. Quando as composições poliméricas das camadas  
30 peliculares e núcleo são combinadas em uma única camada, os efeitos diferem de quando elas são usadas em camadas distintas. Cada camada torna-

se sua própria contribuição. Através de combinação adequada de camadas peliculares e núcleo, pode ser produzido um filme que permite estiramento considerável enquanto se retém sua integridade física e resistência ao rasgo, embora ao mesmo tempo a camada núcleo permaneça capaz de proporcionar uma força de contração otimizada.

### Exemplos

A invenção é explicada como referência aos Exemplos em que faz-se menção das seguintes figuras:

figura 1 é um diagrama esquemático de uma planta de reator tubular usada para produzir o polímero de EAV de acordo com a invenção referida nos Exemplos;

figura 2 é um perfil de temperatura usada para processar o reator da figura 1 a fim de proporcionar o copolímero de EAV de acordo com a invenção referida nos Exemplos;

figuras 3A e 3B mostram esquemas de RMN de <sup>13</sup>C do copolímero de EAV de acordo com a invenção e um grau comparativo UL00109 referido nos Exemplos;

figura 4 mostra uma taxa de cisalhamento e viscosidade plotando um gráfico para cálculo do tempo de relaxação do copolímero de EAV de acordo com a invenção referida nos Exemplos;

figura 5 mostra um gráfico em barras indicando relaxação de manga de envolvimento extensível e força retida sob temperaturas elevadas (75% de estiramento inicial - 60% de estiramento final) de um filme da invenção produzido usando o copolímero de EAV referido nos Exemplos;

figuras 6A e 6B mostram gráficos ilustrando comportamento de propagação a rasgo de diferentes filmes, incluindo um filme de acordo com a invenção; e

figura 7 mostra um gráfico tridimensional que ilustra o efeito no Coeficiente de Fricção de diferentes quantidades excedidas de polímero e espessura de filmes de acordo com a invenção.

### Componentes Poliméricos

Em geral, o copolímero de EAV é produzido em um reator tubu-

lar de polimerização através de iniciação via radicais livres. Iniciadores usados poderão ser oxigênio, peróxidos e agentes similares. O agente de transferência de cadeia, instrumental no aumento da quantidade de ramificação de cadeia curta é uma alfa-olefina, geralmente consistindo substancialmente em propileno. A reação altamente exotérmica é realizada em um reator que opera sob alta pressão 200 MPa a 320 MPa (2000 a 3200 bar), sob fluxo turbulento e sob altas temperaturas (150 a 330°C). O calor de polimerização é removido através da parede do tubo. Condições de operação tais como pressão do reator, temperatura do reator nas diferentes zonas de reação e comonômero, e concentrações de agente de transferência de cadeia são ajustadas para obter propriedades do produto exigidas. O efeito de condições de operação nas propriedades do produto é discutido em (Ehrlich e Pittilo [1], Ehrlich e Mortimer [2], Luft [3], Marano e Jenkins [4], Yamamoto e Sugimoto [5], Goto e outros [6], Luft e outros [7, 8], Ogo [9], Beasley [10].)

#### 15 Referências

- [1] P. Ehrlich e R.N. Pittillo, *J. Polym. Sci.*, 43, 389 (1960).
- [2] P. Ehrlich e G.A. Mortimer, *Adv. Polym. Sci.*, 7(3), 386 (1970).
- [3] G. Luft em "*Polymer Handbook*". (Eds. J. Brandrup e E.H. Immergut), Wiley, Nova Iorque (1975).
- 20 [4] J.P. Marano Jr. e J.M. Jenkins, em "*High Pressure Technology*" (editado por I.L. Spain e J. Paauwe) 61 (1977).
- [5] K. Yamamoto e M. Sugimoto, *J. Macrom. Sci.-Chem.*, A13(8), 1067 (1979).
- 25 [6] S. Goto, K. Yamamoto, S. Furui e M. Sugimoto. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 36, 21 (1981).
- [7] G. Luft, P. Lim e M. Yakawa, *Makromol. Chem.*, 184, 207 (1983a).
- [8] G. Luft, P. Lim e M. Yakawa, *Makromol. Chem.*, 184, 849 (1983b).
- 30 [9] Y. Ogo, *JMS-Rev. Macrom. Chem. Phys.*, C24(1), 1 (1984).
- [10] J.K. Beasley em "*Comprehensive Polymer Science*", 3, 273

(1989).

Com referência às figuras 1 e 2 em um reator tubular, uma alimentação monomérica de etileno, acetato de vinila e agente de transferência é fornecida a um compressor primário 4 e, por conseguinte, a um compressor secundário 6. O fluxo de descarga do compressor secundário 6 é dividido no número de correntes exigido para as correntes frontais e laterais do reator tubular 8 conforme indicado por setas Ib a IVb na figura 2. O fluxo frontal (extremidade a montante) do reator 8 é aquecido em 10 enquanto os fluxos nos pontos de entrada de correntes laterais são resfriados em 12. Os fluxos de correntes laterais são então alimentados a pontos de injeção ao longo do comprimento do reator tubular 8.

O reator tubular 8 é um reator de fluxo pistonado com remistura limitada. Iniciador do tipo peróxido é fornecido a partir de armazenamento em 20, misturado com solvente e fornecido por meio de bomba 22 ao reator 8 na posição indicada na figura 2 em Ia a VIa. Pontos múltiplos de injeção de peróxido 24 são usados ao longo do comprimento do reator 8 para maximizar conversão de etileno em polímero EAV e otimizar as propriedades do produto. Quatro ou mais pontos de injeção são usados. Deve-se observar que o ponto ou pontos finais de injeção encontram-se em uma seção do tubo onde a alimentação monomérica não é fornecida. As taxas de conversão do reator podem aproximar-se de 40%.

O iniciador de peróxido inicia a reação exotérmica de polimerização via radicais livres. O calor de reação é removido através de um aumento da temperatura do etileno, mediante injeção da corrente lateral fria de etileno e por meio de transferência de calor através da parede do reator para um sistema fechado de resfriamento à água por camisa em *loop*. Deve-se observar que em comparação com a flutuação usual de temperatura como mostrado por linha A, a temperatura flutua como mostrado por linha B (ver figura 2). A temperatura inicialmente é menor que a usual. A temperatura na parte a jusante, onde nenhuma alimentação é fornecida por uma corrente lateral, é deixada tornar-se maior que a usual. A conversão de etileno em polímero é maximizada pelo uso de reator com camisa de água a temperatu-

ras adequadas de água de resfriamento. Essa água fria de camisa maximiza a transferência de calor através dos tubos do reator de parede espessa. A queda de pressão ao longo do comprimento do reator é minimizada através do uso de um perfil escalonado do diâmetro dos tubos do reator. A linha A indica a queda de pressão usual ao longo do comprimento do reator para produção convencional de EAV; a linha B é indicativa da pressão absoluta empregada para o EAV da invenção. Esse perfil escalonado otimiza a velocidade do gás ao longo do comprimento do reator, o que virtualmente elimina incrustações na parede interna do reator tubular.

Um sistema de controle por computador de distribuição ampla é utilizado para controlar o perfil de temperatura do reator e outras variáveis-chave do processo.

Após polimerização (que leva cerca de 20 a 40 segundos em tubo com um comprimento de 1,8 km e um diâmetro de aproximadamente 32,65 mm), o fluido de reação é descomprimido através da válvula de controle de pressão do reator 3 a cerca de 30 MPa manométrico (30 a cerca de 300 barg) e resfriado com resfriamento rápido a baixa pressão da descarga do compressor primário. A mistura é então alimentada ao separador de alta pressão 32 onde polímero é separado de monômero não-reagido. O uso de resfriamento rápido à baixa pressão minimiza a formação de géis e aperfeiçoa a clareza. Monômero reciclado é reciclado como em 33 ao compressor secundário 6.

O polímero fundido e uma pequena quantidade de etileno capturado são novamente descomprimidos até aproximadamente 0,07 MPa (aproximadamente 0,7 barg) através de uma válvula de queda gradual de baixa pressão e alimentados ao separador de baixa pressão 34. Nesse ponto, a maior parte do monômero restante capturado é separada do EAV e é enviada ao sistema de compressão de gás de purga 35.

O compressor de gás de purga 35 empurra o gás de exaustão do separador de baixa pressão até a pressão de sucção do compressor primário 4 (operado à pressão do tubo de etileno). Nesse ponto, parte do gás é purgada da linha de EAV para o sistema de recuperação de monômeros,

enquanto a maior parte desse gás é reciclada via o compressor primário de volta ao sistema do reator.

O material polimérico fundido do separador de baixa pressão 34 é alimentado à extrusora de material fundido quente 36. Na extrusora de material fundido quente aditivos são misturados. Isso é tipicamente feito via uma extrusora de braço lateral 38 utilizando a técnica de batelada-mestre. Observe-se que o batelada-mestre pode conter aditivos tais como agente de deslizamento, antiaderente e antioxidante. Alternativamente, injeção de líquido aditivo pode ser considerada.

Os filamentos de polímero que deixam a matriz da extrusora são cortados em péletes subaquáticos, e os péletes são resfriados, secados em 40 e pneumaticamente transferidos para arcas de pesagem 42 ou misturadores 44, em que os péletes são purgados para reduzir a concentração residual de etileno até uma concentração segura para armazenamento (< 50 ppm em peso). Após mistura, os péletes são transportados para instalações 46 de carga ou ensacamento de granel 46.

Para produzir os EAVs particulares da invenção e aqueles usados nos Exemplos, as condições de processo são ajustadas para obter uma ampla distribuição de pesos moleculares com a quantidade apropriada de ramificação no polímero, enquanto se mantém suficientemente baixo o índice de fluidez. A conversão é direcionada para ser alta usando quatro ou mais pontos de injeção para o iniciador e injetando monômero de etileno com modificador ou agente de transferência diluído no monômero, a montante do ponto final de injeção de iniciador, em um ou mais locais. O esgotamento do modificador permite ampla ramificação nos estágios finais de polimerização. Esse processo pode ser operado para fornecer o baixo MI e a ampla distribuição de pesos moleculares desejados. As pressões do reator são dirigidas para a extremidade inferior da faixa convencionalmente usada (220 a 270 MPa) (2.200 a 2.700 bar), enquanto as temperaturas do reator baixam progressivamente ao longo do comprimento do tubo. A temperatura média eleva-se até acima de 220°C, chegando a 300°C na extremidade superior da faixa convencional (180 a 330°C.), de modo a favorecer formação

de ramificações de cadeias curtas e maximizar a ramificação de cadeias longas. A temperatura eleva-se a jusante do ponto final de injeção em comparação com condições convencionais de operação para aumentar adicionalmente a ramificação de cadeias longas. Propileno é usado como agente de transferência de cadeias olefínicas para aumentar adicionalmente a ramificação de cadeias curtas da cadeia principal do polímero. A concentração efetiva de AV e propileno nas respectivas correntes pode ser variada para rendimento e peso molecular.

Os EAVs usados nesses Exemplos apresentaram as seguintes características:

Tabela 1

Característica	Medido por	EAV Inventivo	EAV <sup>(1)</sup> UL00109	EAV <sup>(1)</sup> UL00018	EVATANE <sup>(2)</sup> 1005VN3
Índice de Fluidez (MI) g/10 min	ASTM-D 1238 Condição E	0,41	0,49	0,35	0,33
Razão de Índices de Fluidez	ASTM D1238 D <sub>121</sub> /I <sub>2</sub>	79	80	86	105
% em mol de AV	RMN 16-1,2L	2,3	3,2	6,9	3,5
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM-D 1505	0,9275	0,9324	N/A	N/A
Calor de Fusão	ASTM-D 3417-3418	95,5 J/g	112,5 J/g	69,5 J/g	96,9 J/g
Temp. de Fusão de Pico	ASTM-D 3417-3418	98 °C	100,5 °C	85 °C	97 °C
SCB por 1000C com cinco átomos de carbono ou menos	RMN 04-1,1	14,3	7,13	6,6	10,4
SCB por 1000C com três átomos de carbono ou menos	RMN 04-1,1	6,29	2,66	2,40	3,28
Tempo de relaxação a 230°C (s)	WO97/45244 página 5, linhas 1 a 19.	11,7	6,9	15,5	8,8
Mw/Mn	GPC 03-2,1	9,2	5,1	4,4	5,1

<sup>(1)</sup> *Scorene Ultra* (Marca Registrada de *ExxonMobil*)

<sup>(2)</sup> Marca Registrada de *Atofina*.

A % em mol de AV é calculada usando as ressonâncias de CH entre 75 e 68 ppm e as ressonâncias entre 50 e 0 ppm, incluindo as de CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> de AV e as de CH<sub>2</sub>, CH e CH<sub>3</sub> de porções Etila. A correlação com % em peso de AV é que 1 % em mol de AV é igual a 2,7 % em peso de AV.

SCB é determinado através de referência ao teor de alquila tipo SCB com cinco átomos de carbono ou menos, conforme ilustrado abaixo. A figura 3A mostra um gráfico de RMN de <sup>13</sup>C do copolímero EAV de acordo com a invenção referido nos Exemplos e proporciona os dados para a Tabela 2: a figura 3B fornece o mesmo gráfico de um EAV conhecido para comparação.

Tabela 2

Configuração medida	Local de pico em ppm <sup>4)</sup>	EAV Inventivo <sup>3)</sup>	EAV <sup>(1)</sup> UL00109	EAV <sup>(1)</sup> UL00018	EVATANE <sup>(2)</sup> 1005VN3
Metila <sup>2)</sup>	19,948	1,19	0,00	0,00	0,00
Etila	9,539+10,996	5,1022	2,66	2,40	3,28
Dimetila	42,7	0	0,87	0,06	0
Butila	23,359	6,08	3,34	2,89	5,42
Amila	32,679	2,12	1,13	1,31	1,93
SCB total com cinco átomos de carbono ou menos		14,3	8,00	6,66	10,38
Hexila + LCB com seis átomos de carbono ou mais <sup>1)</sup>	32,165	3,55	1,77	2,04	2,34
2-etil-hexila	24	1,51	0,79	1,13	0,97
2-etil-heptila	23,6	1,58	0,89	1,12	1,41
AV carbonila	169 ppm				
AV CH <sub>2</sub> O	74 ppm				

<sup>1)</sup> Excluindo 2-etil-hexila e 2-etil-heptila.

<sup>2)</sup> Os grupos metila em unidades monoméricas de acetóxi derivadas de acetato de vinila, seja na cadeia principal ou em uma cadeia lateral.

ral, são excluídos da determinação de SCB.

<sup>3)</sup> Intensidade em número de grupos por 1.000 átomos de carbono.

<sup>4)</sup> ppm = partes por milhão.

- 5 O tempo de relaxação foi determinado dos dados seguintes plotados na figura 4 a partir de determinações de taxa de cisalhamento e viscosidade do copolímero EAV de acordo com a invenção referido nos Exemplos.

Tabela 3

Temp.: 230 °C

Taxa de cisalhamento	Medido		Predito	
	Viscosidade	Tensão de cisalhamento	Viscosidade	Tensão de cisalhamento
(s <sup>-1</sup> )	(Pa*s)	(Pa)	(Pa*s)	(Pa)
3,41E+02	1,88E+02	64158	284	96792
2,32E+02	2,64E+02	61190	346	80359
1,58E+02	3,44E+02	54467	422	66673
1,08E+02	4,40E+02	47373	513	55277
7,34E+01	5,55E+02	40726	624	45786
5,00E+01	6,95E+02	34763	758	37883
3,41E+01	8,65E+02	29479	919	31302
2,32E+01	1,07E+03	24846	1113	25821
1,58E+01	1,32E+03	20815	1345	21259
1,08E+01	1,61E+03	17339	1621	17463
7,34E+00	1,96E+03	14351	1949	14305
2,32E+00	3,37E+03	7820	3314	7692
1,58E+00	3,98E+03	6298	3919	6196
1,08E+00	4,68E+03	5038	4606	4962
7,34E-01	5,44E+03	3996	5378	3947
5,00E-01	6,29E+03	3143	6233	3117
3,41E-01	7,19E+03	2450	7165	2441
2,32E-01	8,16E+03	1894	8163	1895
1,58E-01	9,19E+03	1452	9214	1457

Temp.: 230 °C

Taxa de cisalhamento	Medido		Predito	
	Viscosidade	Tensão de cisalhamento	Viscosidade	Tensão de cisalhamento
1,08E-01	1,02E+04	1103	10298	1109
7,34E-02	1,13E+04	830	11396	836
5,00E-02	1,24E+04	620	12485	624
3,41E-02	1,35E+04	459	13544	461
2,32E-02	1,47E+04	342	14554	338

Os dados preditos são provenientes do modelo Cross, em que:

Tensão de Cisalhamento = (Viscosidade de cisalhamento zero \* taxa de cisalhamento)/(1+tempo de relaxação,  $\lambda$  \* taxa de cisalhamento)  $^{\wedge}$  índice de demanda de energia, m.

- 5 A função perda para melhor ajuste, medido versus predito, é definida como a soma das diferenças dos quadrados; SUMXMY2, onde o arranjo x e y são viscosidades medidas e preditas, respectivamente. A ferramenta de solução em *Windows Excel* da *Microsoft* versão 2000 é utilizada para realizar o ajuste de curva. O tempo de relaxação é derivado dos parâmetros do modelo de Cross, o que resultará na soma mínima das diferenças dos quadrados. Os parâmetros de Cross proporcionados pelo ajuste da curva são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4

Cisalhamento zero shear	Lâmbda (s)	M
A	B	C
21910	11,68	0,523

- 15 O procedimento de GPC usado nesta e nas Tabelas posteriores é como segue. Mw e Mn foram medidos por GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) em um cromatógrafo de permeação em gel *Waters* 150 equipado com um detector de índice de refração diferencial (IRD) e *Chromatix* KMX-6 em linha com fotômetro de espalhamento de luz. O sistema foi usado a 135°C com 1,2,4-triclorobenzeno como fase móvel. Colunas de gel de poliestireno *Shodex* (*Showa Denko America, Inc.*) 802, 803, 804 e 805 foram
- 20 utilizadas. Essa técnica é discutida em "*Liquid Chromatography of Polymers*

and *Related Materials III*, J. Cazes, editor, Marcel Dekker. 1981, p. 207, que é incorporada como referência neste relatório descritivo. Nenhuma correção de espalhamento nas colunas foi empregada; entretanto, dados sobre padrões geralmente aceitos, por exemplo, Agência Nacional de Padrões de Polietileno 1484 e poliisoprenos hidrogenados produzidos anionicamente (um copolímero etileno-propileno alternativo) demonstraram que tais correções em Mw/Mn (= MWD) foram menores que 0,05 unidade. Mw/Mn foi calculado a partir de tempos de eluição. As análises numéricas foram realizadas usando o software personalizado comercialmente disponível LALLS Beckman/CIS em conjunto com o pacote padrão de Permeação em Gel.

O plastômero foi produzido pelo processo geralmente descrito em WO00/24793, incorporado como referência para fins de US e vendido comercialmente por *ExxonMobil Chemical Company* como EXACT 0201. Os plastômero apresentou as seguintes características:

Tabela 5

Característica	Medido por	Valor
Índice de Fluidez (MI) g/10 min	ASTM-D 1238 Condição E	1,1
Razão de Índices de Fluidez	ASTM-D 1238 $I_{21}/I_2$	33
% em mol de 1-octeno	RMN 0,4-1,1	5,15
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM-D 1505	0,902
Calor de Fusão	ASTM-D 3417-3418	86 J/g
Temp. de Fusão de Pico	ASTM-D 3417-3418	94°C
Mw/Mn	GPC 0,3-21	2,8

Os graus EXACT são disponíveis com aditivação de HS, incluindo agente de deslizamento e agente antiaderente e sem aqueles aditivos em que não há sufixo. O polímero usado para as camadas peliculares é produzido pelo processo geralmente descrito em WO94/25495 e vendido comercialmente por *ExxonMobil Chemical Company* como EXCEED 1018 CA sem antiaderente e EXCEED 1018 EB com antiaderente. Esses graus contêm antioxidantes e PPA (um material à base de fluorpolímero fornecido sob a Marca Registrada *Dynamar* de *Dyneon*) nas quantidades usuais. *Exceed* 1018 CA não contém agente de deslizamento e nem antiaderente. *Exceed*

1018 EB contém 750 ppm de erucamida e 1.500 ppm de talco como antiaderente e apresenta uma extratibilidade de acordo com FDA177.1520d3ii como apresentado aqui de 0,3-0,4% em peso.

Esses graus de EB e CA apresentam as seguintes características compartilhadas:

Tabela 6

Característica	Medido por	Valor
Índice de Fluidez (MI) g/10 min	ASTM-D 1238 Condição E	1
Razão de Índices de Fluidez	ASTM D1505	17
% em mol de 1-hexeno	RMN 04-1,1	2,8
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D1505	0,918
Calor de Fusão	ASTM-D 3417-3418	127,5 J/g
Mw/Mn	GPC 0,3-2,1	2,16
Temp. de Fusão de Pico	ASTM-D 3417-3418	118 °C

Em algumas modalidades, um tipo diferente de LLDPE poderá ser usado, preparado conforme descrito em WO9844011. Esse LLDPE apresenta, admite-se, alguma formação de ramificações de cadeias longas, e as seguintes propriedades:

Tabela 7

Característica	Medido por	Valor
Índice de Fluidez (MI) g/10 min	ASTM-D 1238 Condição E	1
Razão de Índices de Fluidez	ASTM-D 1238	40
% em mol de 1-hexeno	RMN 0,4-1,1	2-3% em mol aproximadamente
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D1505	0,92
Calor de Fusão	ASTM-D 3417-3418	140,5 J/g
Mw/Mn	GPC 0,3-2,1	3
Temp. de Fusão de Pico	ASTM-D 3417-3418	117°C

Mistura e co-extrusão

Os EAVs e plastômero EXACT foram misturados na extrusora de filme soprado dos polímeros fornecidos sob forma peletizada. Os materiais foram co-extrusados em uma linha de filme soprado por co-extrusão *Windmoeller & Holscher* como segue nos Exemplos 1, 2 e 3:

5

Tabela 8

Componente de co-extrusão	Camada pelicular A externa do tubo	Camada central B	Camada pelicular C interna do tubo
Diâmetro da Rosca	60 mm	90 mm	60 mm
Razão L/D	30	30	30
Superfície com orifícios de seção de alimentação	Lisa	Estriada	Estriada
Diâmetro da matriz, 250 mm; vão da matriz, 1,4 mm IBC; <i>Optifil P2K</i>		Bobinador de contato	

Para os Exemplos 4, 5 e 6 as condições foram as que seguem:

Tabela 9

Componente de co-extrusão	Camada pelicular A externa do tubo	Camada central B	Camada pelicular C interna do tubo
Diâmetro da Rosca	60 mm	90 mm	60 mm
Razão L/D	30	30	30
Superfície com orifícios de seção de alimentação	Lisa	Estriada	Estriada
Diâmetro da matriz, 280 mm; vão da matriz, HQ 1,4 mm (na faixa 0,8-2,2) IBC; <i>Optifil P2</i> , 200°C (na faixa 180-240°C), Saída, 200 kg/h.		Bobinador de contato	

As estruturas resultantes são como seguem:

Tabela 10

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7	Faixa
Camada Núcleo B	100 <sup>1)</sup>	85 <sup>1)</sup>	70 <sup>1)</sup>	70 <sup>2)</sup>	70 <sup>3)</sup>	70 <sup>3)</sup>	100 <sup>3)</sup>	50-100
	0	15	30	30 HS	30 HS	30 HS	0	0-50
Agente de deslizamento	150 ppm	150 ppm	150 ppm	0 ppm	0 ppm	0	0	0-450 ppm
Camada de revestimento A/C	62,5+37,5	62,5+37,5	62,5+37,5	0+100	0+100	0+100	100+0	0-100
	2500	0	2500	0	0	0	0	0-100000
Filme	140	140	140	150	150	80	80	50-200
	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/1/1-1/8/1
Extrusão	3,18	3,18	3,18	2,85	2,85	2,85	2,85	2-5
	750	750	750	740	885	885	885	

1) EAV inventivo da Tabela 1. 2) Escorene UL00109 - ver Tabela 1. 3) Escorene UL00018 - ver Tabela 1.

4) EXACT 0201 - ver Tabela 5. 5) EXCEED 1018 - ver Tabela 6.

O filme foi usado em uma máquina de embalar a vácuo *Multiflex* fornecida por *Lachenmeier* (Dinamarca) para imobilizar pilhas de papel.

Tabela 11

		Valor
Estiramento na direção transversal	Estiramento aplicado por estiramento m/c contraído sobre paleta	106% 90%
Estiramento na direção da máquina	Estimatedo	25% aprox.
Condições de selagem no alto	Selagem por impulso	50 Hz 0,9-1,1 s

O filme subsequente à contração apresentou as propriedades seguintes. As referências 4 a 7 são comparativas. A referência 1 é um filme comercialmente disponível para embalagem a vácuo que é uma estrutura co-extrusada que combina alto EAV no lado interno e baixo EAV na superfície. A referência 2 é um filme de monocamada comercialmente disponível proveniente de uma mistura de alto e baixo EAVs.

10

Tabela 12

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7	Ref. 1	Ref. 2
Espessura	144	143	143	150	150	80	80	153	152
Força de Retenção, N/50 mm	35,3	35,0	34,6	38,0	34,0	17,8	15,4	26,6	31,3
Força de Retenção Normalizada, 100 $\mu$ m N/50 mm	24,7	24,5	24,3	24,0	22,0	22,2	19,5	17,4	20,6
% de Recuperação Elástica, %	50	51	51	51	53	51	53	56	48
Tração DT (MPa) ASTM D 882	36,4	37	37,6	36,8	41,3	46,1	41,7	28,4	26,1
Módulo Secante DT (MPa) ASTM D 882	153	149	147	145	128	119	106	116	126
MD Elmendorf (g/ $\mu$ m) ASTM D1922	12,4	12,1	13,5	15,3	15,3	12,5	11,3	8,4	9,2

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7	Ref. 1	Ref. 2
TD Elmendorf (g/μm) ASTM D1922	16,9	15,6	15,8	17,3	17,5	18,0	14,1	10,9	11,1
Força de Perfuração, N/15mm	2,02	2,14	2,11	2,9	2,4	2,0	2,7	0,96	0,83
Propagação de rasgamento a 100% de estiramento	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Má	Má

Os protocolos de teste para medição das propriedades do filme acima, diferentemente dos métodos ASTM estabelecidos indicados, são:

- a) Força de Retenção/Recuperação Elástica são determinadas por meio de um método baseado em um método de teste padrão ASTM 5 D5459 para recuperação elástica, deformação permanente e retenção de tensão de filme sob estiramento, mas modificado pelo fato de a amostra de filme é estirada até um certo alongamento (100%) a uma certa velocidade constante (1.000 mm/min). Quando o alongamento de 100% é atingido, a cruzeta é mantida nessa posição por 5 s e em seguida invertida até um certo 10 alongamento de 85%. A carga sobre a amostra é por conseguinte medida após um tempo de espera de 60 s (N/50 mm) e registrado como força de retenção na Tabela. Isso imita a força de retenção que atua na carga paletizada. Subseqüentemente, a constante é retornada a uma posição onde a força é lida como zero. O alongamento é registrado como recuperação elástica na Tabela. A força de retenção normalizada é calculada ajustando a força 15 de retenção de acordo com a espessura do filme em uma espessura de 100 μm N/50 mm (por exemplo, o valor medido é dobrado para um filme com uma espessura inicial de 50 μm).

- b) A Propagação de Rasgamento é medida com base em ASTM 20 882, mas modificada pelo fato de que uma amostra de filme (50 \* 50 mm) com um pequeno pré-corte (2 mm de largura em MD) é estirada em DT até alongamento de 100% sob velocidade de constante de 1.000 mm/min. Para passar pelo teste, o filme não deverá rasgar descontroladamente, mas mostrar um comportamento de propagação de rasgamento intermitente, onde o 25 rasgamento é detido e aplicação adicional de força é exigida para restaurá-

lo.

c) A força de perfuração é medida para determinar as propriedades de perfuração de amostras de filme plástico à baixa velocidade. O método tem por objetivo proporcionar resposta à carga versus deformação sob condições de deformação multiaxial a uma velocidade de teste fixa relativamente baixa (500 mm/min) para imitar as condições sob as quais o vácuo 5  
imobiliza uma carga paletizada com artigos afiados. Nesse teste, um pistão com uma sonda padrão fixada em uma célula de carga é empurrada através de uma amostra de filme em uma alça de amostra circular com um diâmetro 10  
de 90 mm até o filme ser perfurado e romper-se. A carga é medida na célula de carga e a deformação é medida através do percurso da constante.

Para ilustrar adicionalmente os benefícios proporcionados pelos Exemplos, faz-se referência aos desenhos e discussão seguinte com referência aos desenhos.

15 A figura 4 é um gráfico de barras que mostra variação na força de retenção com ciclo de temperaturas de aquecimento e resfriamento. O protocolo de testes (teste de relaxação sob vácuo) para avaliar o efeito de ciclos de aquecimento e resfriamento foi como segue:

O teste de relaxação foi realizado usando uma guia de testes 20  
equipada com duas barras horizontais verticalmente espaçadas. A barra superior é móvel verticalmente para aplicar ao filme um alongamento predeterminado, que é ligado às barras na forma de uma luva com 50 mm de largura por 100 mm de comprimento. A barra inferior é ligada a um aferidor de tensão para medir a força que atua no filme e a força é registrada utilizando 25  
um registrador cronológico de dados. O teste à temperatura elevada é realizado colocando toda a guia de teste em um forno aquecido com ar quente na temperatura desejada. Para simular a força inicial que atua sobre um filme contrátil, o filme é pré-tensionado até 3% de alongamento, o que corresponde à tensão tipicamente verificada em paleta de filme contrátil comercialmente usado. O alongamento predeterminado aplicado ao filme conforme 30  
testado foi desenvolvido estirando o filme inicialmente por 75% e em seguida deixando-o relaxar até 60%. A guia pode ser submetida aos ciclos desejados

de aquecimento e resfriamento para registrar o aumento ou diminuição da tensão inicial.

Os dados, refletidos na figura 4, estão na Tabela 10. Primeiramente, com filme contrátil de 150 microns à base de LDPE mostrado em A, a força de retenção durante aquecimento até 60°C cai drasticamente até uma fração da força de retenção inicial à temperatura ambiente. Há uma recuperação limitada durante resfriamento. Sob ciclos subseqüentes, a força de retenção deteriora-se adicionalmente. Tudo isso necessita do uso de um filme mais espesso do que aquele que seria de outro modo o caso. O filme mostrado em B é um alto EAV (18% em peso de AV) com camadas superficiais de EXCEED co-extrusadas em um filme de microns de espessura. Nesse caso, após uma queda drástica inicial na força de retenção durante aquecimento até 60°C, a força de retenção cai adicionalmente durante resfriamento subseqüente até temperatura ambiente. O filme tem de ser de espessura suficiente para acomodar a perda na força de retenção. O filme em C corresponde ao filme 5 na Tabela 12, mas com uma espessura reduzida de 80 microns. Nesse caso, as perdas na força de retenção são reduzidas em relação aos filmes A e B. Entretanto, elas são ainda significativas. O filme D é de acordo com a invenção e corresponde ao filme 1 na Tabela 12, mas com uma espessura reduzida de 80 microns. Nesse caso, há ainda uma perda de força de retenção durante aquecimento até 60°C. Para uma espessura dada, o filme D proporciona uma força de retenção melhor a 60°C do que o filme C, cujo desempenho é mantido durante ciclos subseqüentes de aquecimento e resfriamento, conduzindo a uma notável superioridade após ciclos repetidos de aquecimento e resfriamento.

Tabela 13

		Força Retida (N/50 mm)				
Temperatura		23°C	60°C (1º ciclo)	23°C	60°C (2º ciclo)	23°C
Filme:	A	18,00	4,50	10,40	4,10	9,90
	B	15,00	7,20	5,40	6,80	5,30
	C	17,50	9,50	8,30	9,00	7,60

Força Retida (N/50 mm)					
Temperatura	23°C	60°C (1º ciclo)	23°C	60°C (2º ciclo)	23°C
D	20,20	11,00	10,40	11,00	9,80

A: Cobertura Contrátil (à base de LDPE), 150 microns

B: Coex (camada núcleo de EAV, 18% de AV), 80 microns

C: Coex (camada núcleo de EAV, 18% de AV + 30% de *Exact* 0201, 80 microns)

5 D: Coex (camada núcleo de EAV Inventivo), 80 microns

As figuras 6A e 6B ilustram a propagação de rasgamento para os diferentes filmes na Tabela 12. Como indicação da economia de peso na manga que é disponível com a invenção, o Filme 1 de acordo com a invenção e Referência 1 pode ser comparado. Deve-se observar que sob estiramento de 100%, a propagação de rasgamento para a Referência 1 é ruim. Na prática, isso significa que se pode estirar somente até um nível bem abaixo de 100% de modo a conservar a integridade da embalagem no caso de uma perfuração do filme e subsequente propagação de rasgamento. Por sua vez, o grau reduzido de estiramento para a Referência 1 que é compatível com integridade da embalagem significa que a força de retenção para um dado peso de filme seria reduzido. Assim, um filme mais espesso tem de ser usado. Adicionalmente, a comparação mostra que mesmo ignorando a exigência de integridade da embalagem, o filme de acordo com a invenção fornece uma força de retenção maior para o mesmo peso de filme.

Os Exemplos de acordo com a invenção apresentam características de "rasgamento intermitente" pelo fato de que após estiramento inicial apenas uma perfuração espalha-se progressivamente se a carga é aumentada adicionalmente. Em zonas de intercalação, a propagação de rasgamento pode ser interrompida. Como ilustrado, a zona de rasgamento intermitente começa após cerca de 70% de estiramento. As Referências 1 e 2 na Tabela 12 acima sofrem rasgamento progressivo após cerca de 60% de estiramento sem platô de intercalação com interrupção de rasgamento. Tais filmes altamente estirados do estado da técnica, se perfurados enquanto contêm uma carga, podem rasgar-se catastróficamente, derramando a carga. Com a invenção, um maior grau de estiramento pode ser seguramente aplicado.

A figura 7 é um gráfico que mostra a sensibilidade do coeficiente

de atrito com diferentes composições das camadas peliculares. Com referência à figura 7, é evidente que o coeficiente de atrito (COF) pode ser adaptado àquele exigido por máquinas particulares de embalar a vácuo em uma ampla faixa de 0,2 a 1,2, cobrindo a faixa preferida de cerca de 0,4 a 0,6, pela criteriosa combinação de antiaderente e agente de deslizamento. A combinação desejada pode ser obtida pelo uso de uma mistura de graus existentes de LLDPE derivado de metaloceno com características de aderência inerentemente baixas. O desempenho é estabilizado pela inclusão combinada de aditivos tais que sejam passíveis de migração (tal como o agente de deslizamento) na camada núcleo. A figura 7 também mostra que o COF é substancialmente constante em uma ampla faixa de espessuras, o que indica que o filme apresenta desempenho de máquina muito bom. Isso apresenta a vantagem adicional de que a necessidade de reformular ou ajustar a composição da camada pelicular, em relação a diferentes espessuras, é reduzida.

Os dados sobre o coeficiente de atrito conforme mostrado na figura 7 foram desenvolvidos por meio de um experimento projetado (4 fatores, 3 níveis) em que foi estudado o efeito sobre o coeficiente de atrito de quatro parâmetros [(a) antiaderente adicionado além da quantidade já presente no componente polimérico aditivado da camada superficial ("Skin layer"), (b) espessura do filme, (c) nível de plastômero na camada núcleo e (d) quantidade de *Exceed-1018EB* aditivado a agente de deslizamento e antiaderente (como porcentagem de polímero total aditivado e não-aditivado (*Exceed 1018CA*) na camada pelicular)]. Os filmes a serem testados foram produzidos pelo método e equipamento descritos com referência à Tabela 8 com uma distribuição de camadas de A = 20%, B = 60%, C = 20%. O coeficiente de atrito (COF) foi medido seguindo ASTM D1894. Uma série de filmes a serem testados foi formada usando várias combinações dos quatro parâmetros mencionados acima, cada parâmetro sendo empregado em três níveis. Esses níveis foram: (a) 0, 2.500, 5.000 ppm, antiaderente (b) 80, 110, 140 microns, espessura do filme (c) 0, 37,5, 75%, *Exceed EB* aditivado (d) 0, 15, 30% de plastômero. Os dados foram analisados usando uma embala-

gem de software de Projeto de Experimento (*DesignExpert*). A figura 7 é um modelo estatístico derivado dos resultados obtidos nos experimentos projetados e representa filmes onde o nível de antiaderente (a) situa-se em 1.250 ppm; e o nível de plastômero na camada núcleo (c) é zero. A figura mostra o desempenho cinético de COF dos filmes à medida que os parâmetros (b) e (c) são variados.

O impacto de filmes de maior estiramento e mais finos, bem como melhor conservação da força de retenção como resultado de variações de temperatura, pode ser explorado para proporcionar economia na quantidade de polímero consumido por carga paletizada acima de 50% em relação a filmes do estado da técnica para conter cargas paletizada. O "wash boarding" pode ser minimizado, especialmente se filmes mais espessos são desejados pelo uso de um EAV com baixo teor de AV e alto teor de SCB e/ou a mistura de EXACT e/ou o uso de um LLDPE que contém LCB. Tais etapas tornam positiva ou menos negativa a curva de tração em relação a um maior grau de estiramento dos filmes.

Os benefícios dos filmes da invenção e o EAV otimizado descrito aqui podem ser explorados em uma ampla variedade de maneiras. Embora a invenção tenha sido descrita contra a base de exigências de embalagem a vácuo, as características únicas do EAV poderão também ser adequadas para a modificação do desempenho de filme contrátil de manga ou filmes de embalagem por estiramento, bem como outras aplicações de filmes. No campo de embalagem com manga de envolvimento extensível, as características aperfeiçoadas poderão ser exploradas para baixar o custo de embalagem mediante redução do peso de filmes usados empregando filmes mais finos e/ou mais altamente estirados. As características aperfeiçoadas poderão também ser empregadas para intensificar a força de retenção, transparência, etc. de modo a qualificar filmes de embalagem com manga de envolvimento extensível para aplicações de mais demanda onde até agora seu desempenho não tinha sido suficiente.

## REIVINDICAÇÕES

1. Polímero que compreende unidades derivadas de etileno, caracterizado pelo fato de que apresenta:

5 a) um Índice de Fluidez de 0,05 a 20 g/10 min conforme determinado por ASTM-D 1238 Condição E;

b) pelo menos 10 por 1.000 átomos de C de ramificações de cadeias curtas, contendo cinco átomos de carbono ou menos, conforme determinado por RMN de C13, e de 1 a 3 % em mol de unidades derivadas de um éster copolimerizável etilenicamente insaturado;

10 c) uma densidade de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, conforme determinado por ASTM D1505; e

d) um tempo de relaxação de pelo menos 10 s calculado a partir das determinações da taxa de cisalhamento e viscosidade a 230°C, utilizando o modelo Cross.

15 2. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta uma densidade de 0,91 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

3. Polímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que contém pelo menos quatro ramificações de cadeias curtas por mil átomos de carbono contendo três átomos de carbono ou menos.

20 4. Polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que contém menos de 30 por 1.000 átomos de C de ramificações de cadeias curtas, contendo cinco átomos de carbono ou menos, como determinado por RMN de C13.

25 5. Polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que contém pelo menos 1 por 1.000 átomos de C de todas as ramificações de cadeias longas, contendo 6 ou mais átomos de carbono, como determinado por RMN de C13.

30 6. Polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que apresenta uma distribuição bimodal de pesos moleculares conforme determinado por GPC DRI e/ou o tempo de relaxação é menor que 20 s.

7. Polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

6, caracterizado pelo fato de que apresenta um Índice de Fluidez menor que 10 g/10 min.

8. Polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que apresenta um Índice de Fluidez de 0,1 a 4 g/10 min para extrusão de filme soprado.

9. Filme multicamada, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada principal com pelo menos 50% em peso, com base no peso total de polímeros na camada principal, de um polímero, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, o dito filme apresentando uma recuperação elástica de pelo menos 40% após um estiramento de 100% e proporcionando uma força de retenção normalizada por pré-estiramento de 100  $\mu\text{m}$  de espessura a 85% de estiramento, após um estiramento inicial de 100%, de pelo menos 20 N/50 mm.

10. Filme de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que pode ser estendido até 100% enquanto proporciona uma inclinação mínima de teste de tração de pelo menos 0,01 MPa por % de alongamento.

11. Filme de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o módulo Secante do filme não-estirado é menor que 180 MPa, opcionalmente menor que 120 MPa.

12. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que o filme apresenta uma estrutura multicamada (tal como uma estrutura de três ou cinco camadas) com uma camada pelicular disposta em um ou ambos lados da camada principal, compreendendo um copolímero de etileno linear de baixa densidade (LLDPE) que apresenta uma densidade de 0,91 a 0,94.

13. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que possui uma estrutura A/B/C onde C pode ser igual ou diferente de A.

14. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13, caracterizado pelo fato de que é produzido por extrusão de filme soprado em forma tubular adaptada para formar uma manga de envolvimento exten-

sível após estiramento em uma direção transversal, o qual é capaz de extensão até pelo menos 100% a uma taxa de deformação global acima de 12% do comprimento de partida original por segundo à velocidade constante de cruzeta.

- 5                    15. Uso de um polímero, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que é para embalagem com manga de envolvimento extensível mediante formação do polímero em um filme multicamada capaz de estiramento TD por pelo menos 100% e retenção em torno de uma carga através de subsequente recuperação elástica.

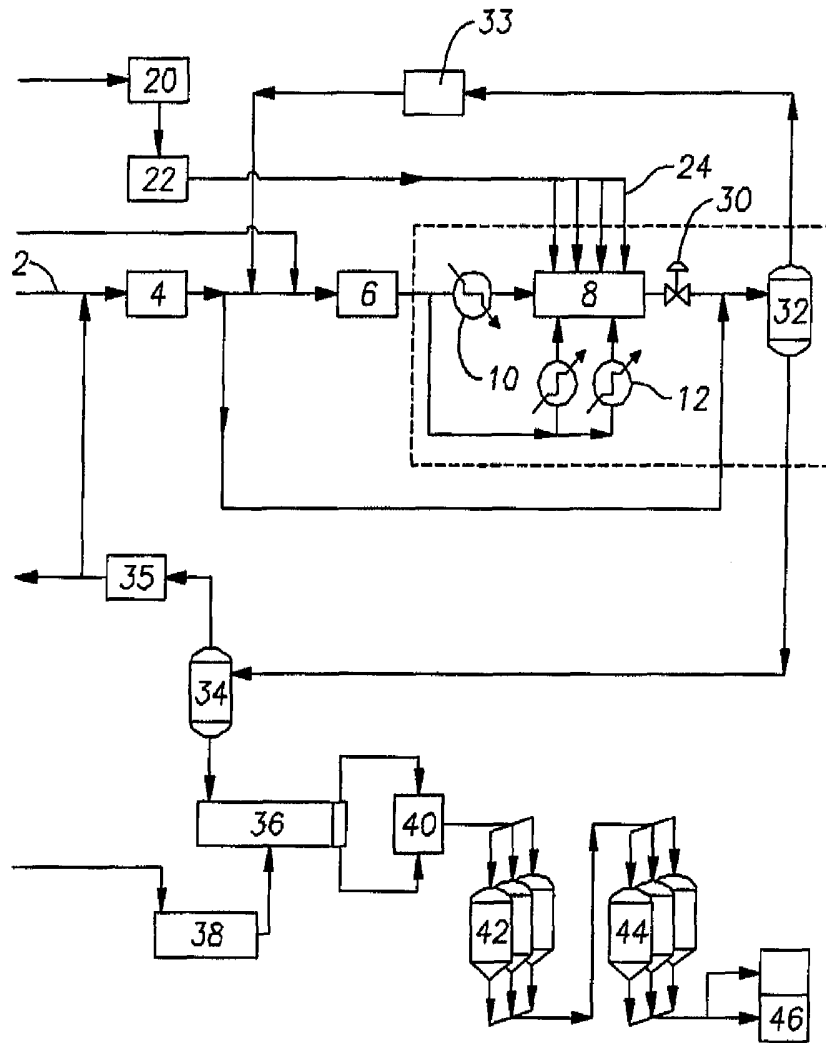
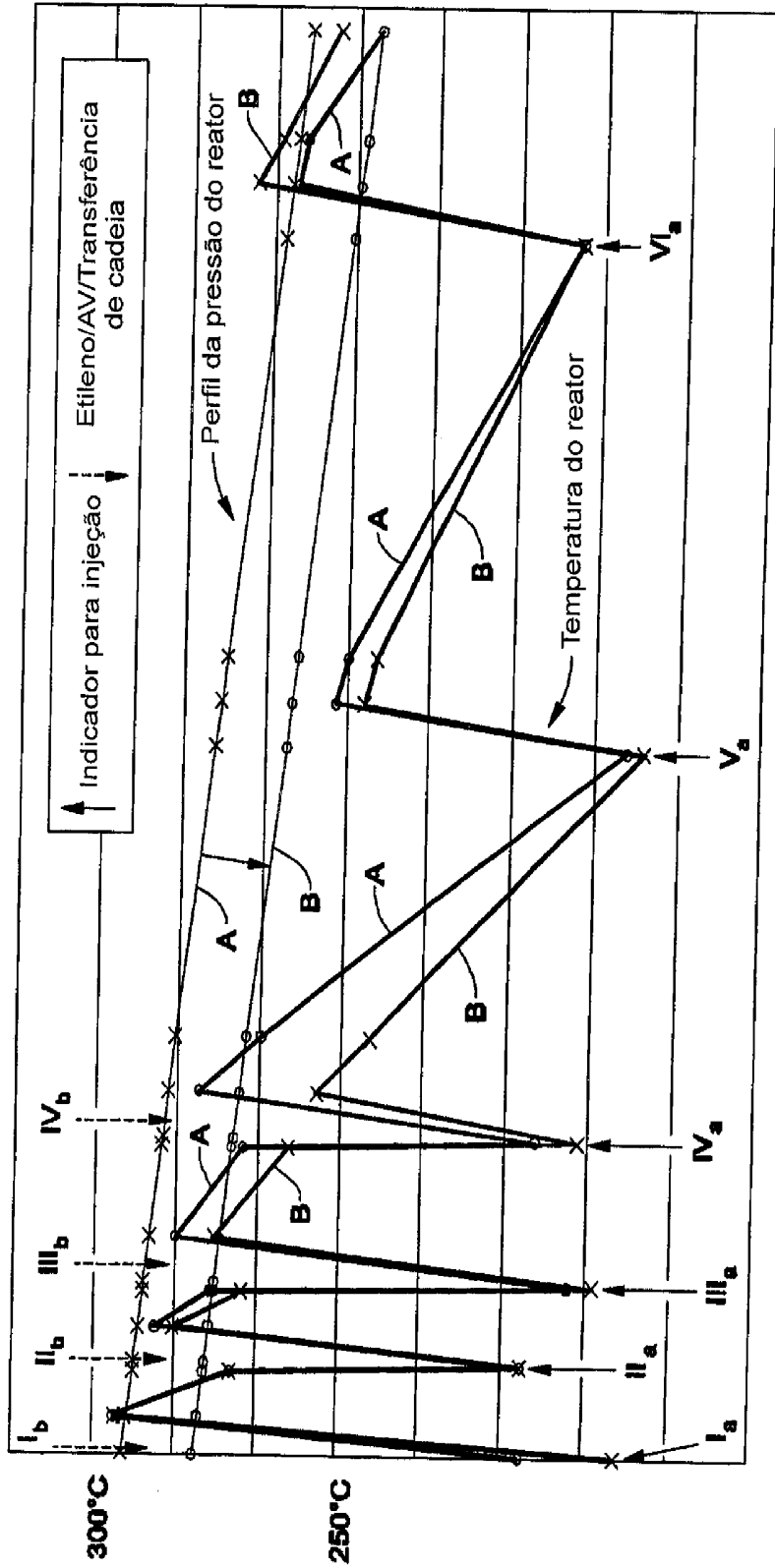


Fig. 1



Comprimento do reator

Fig. 2

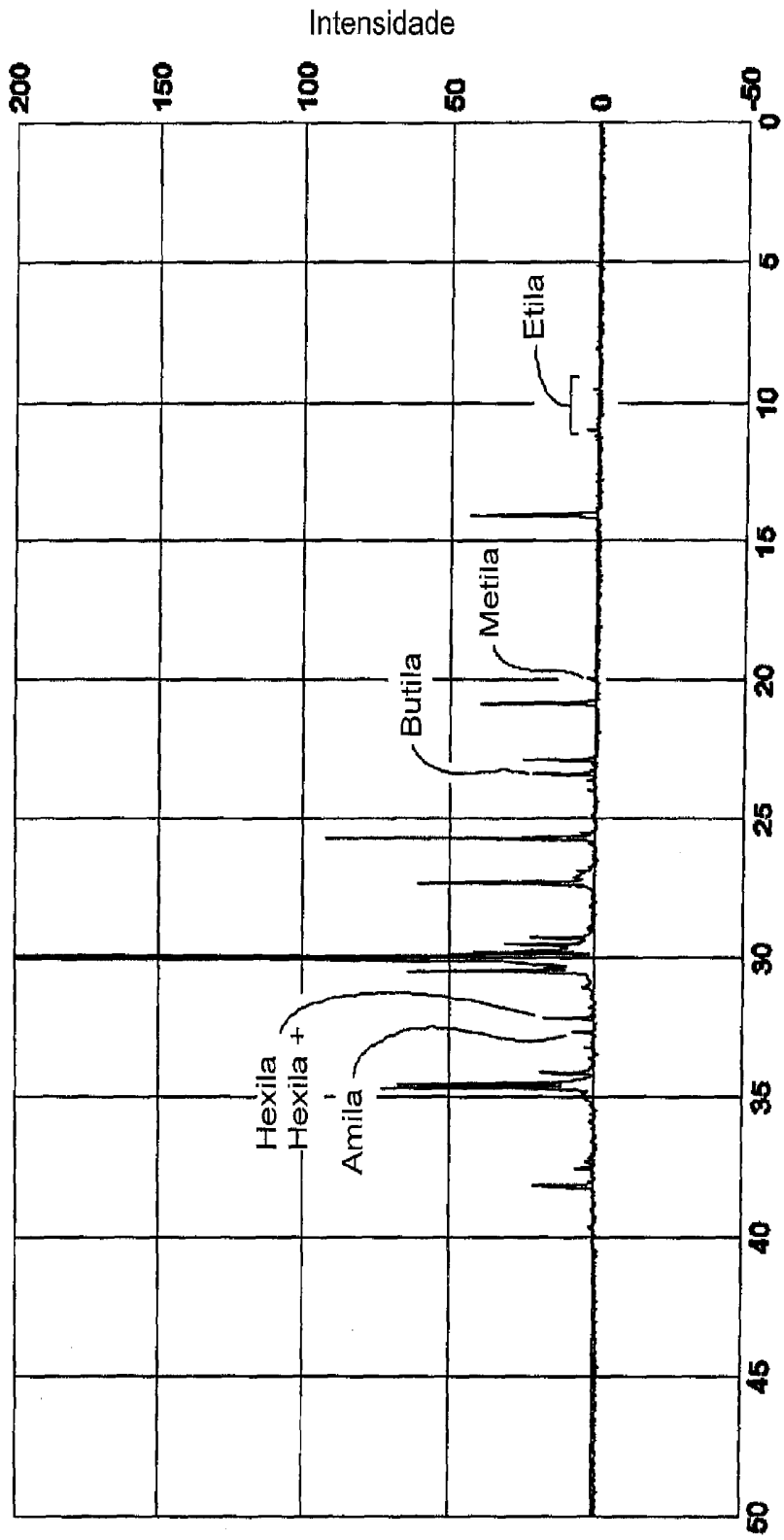


Fig. 3A

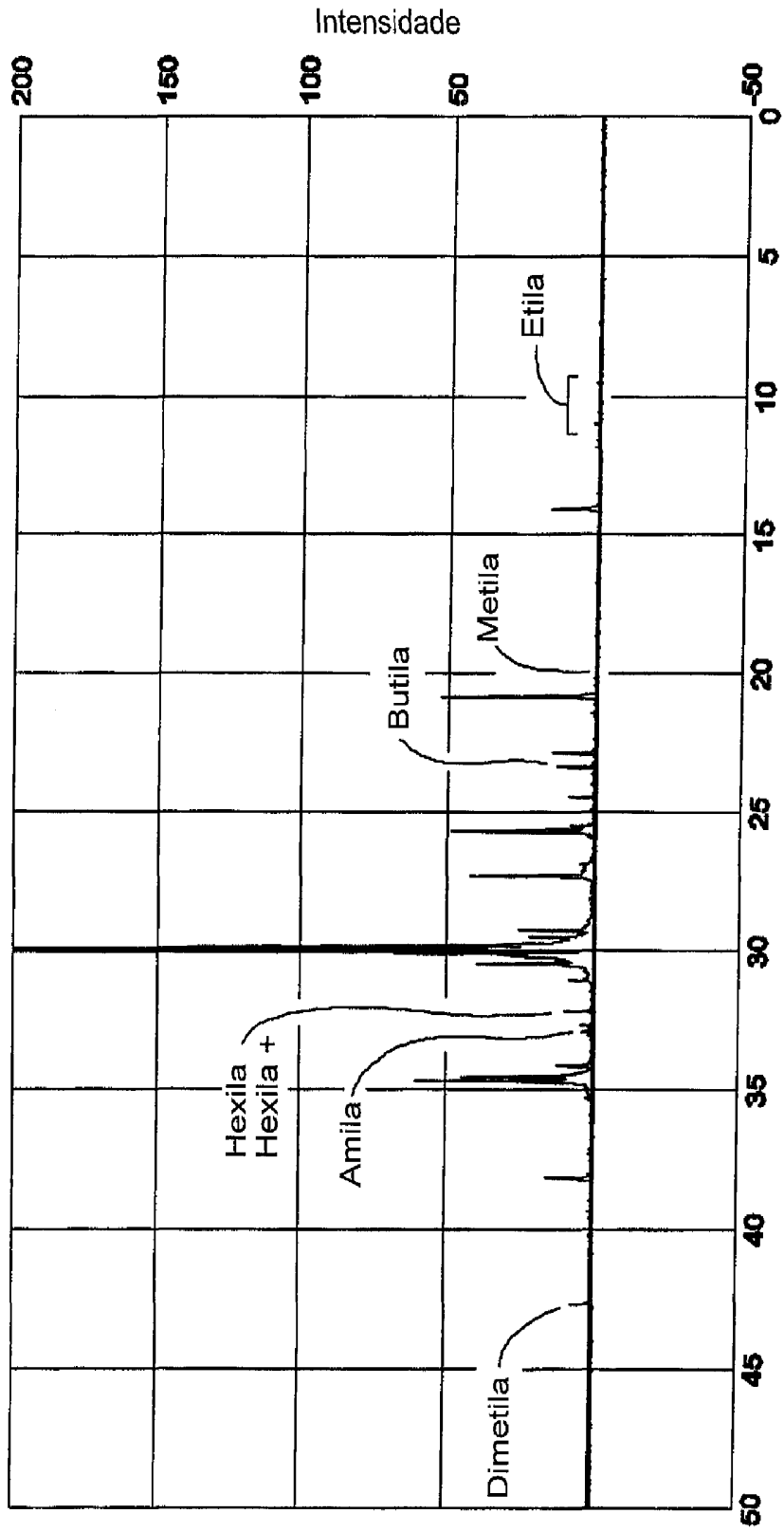
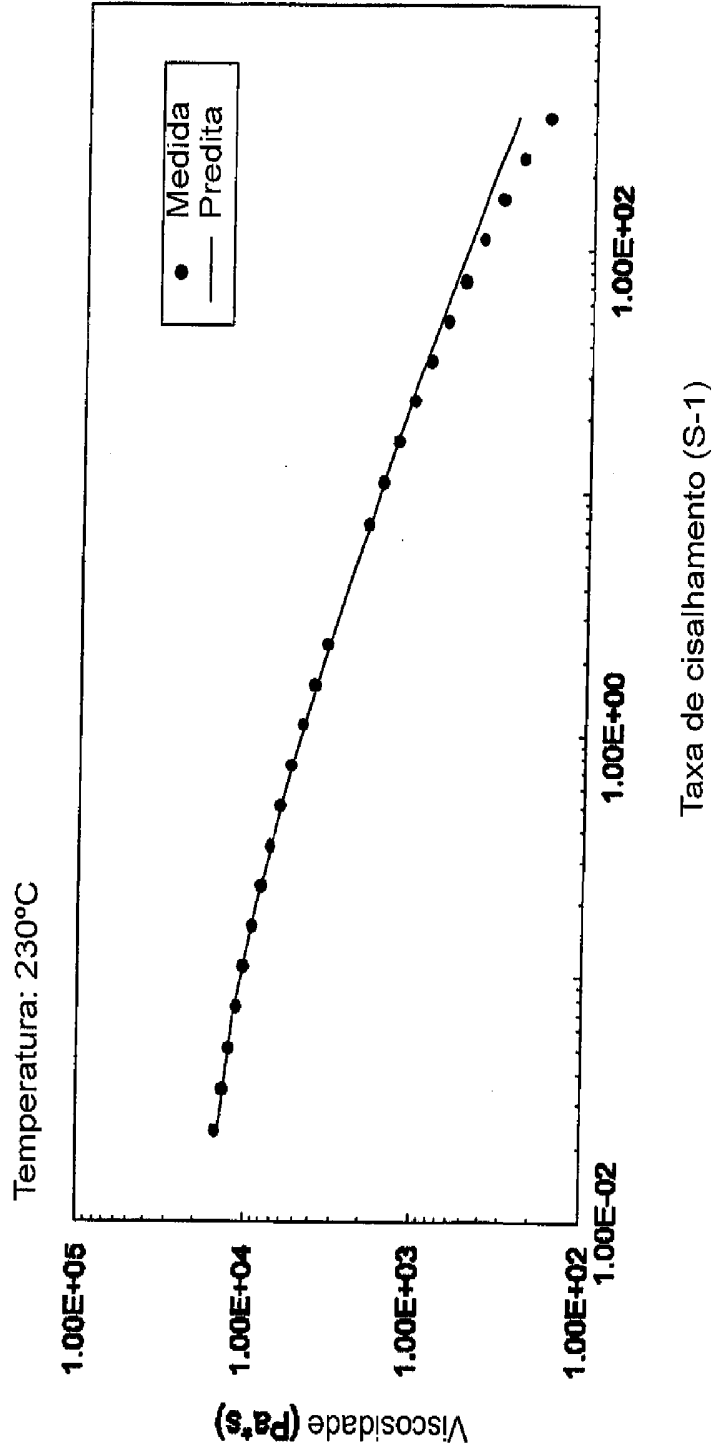


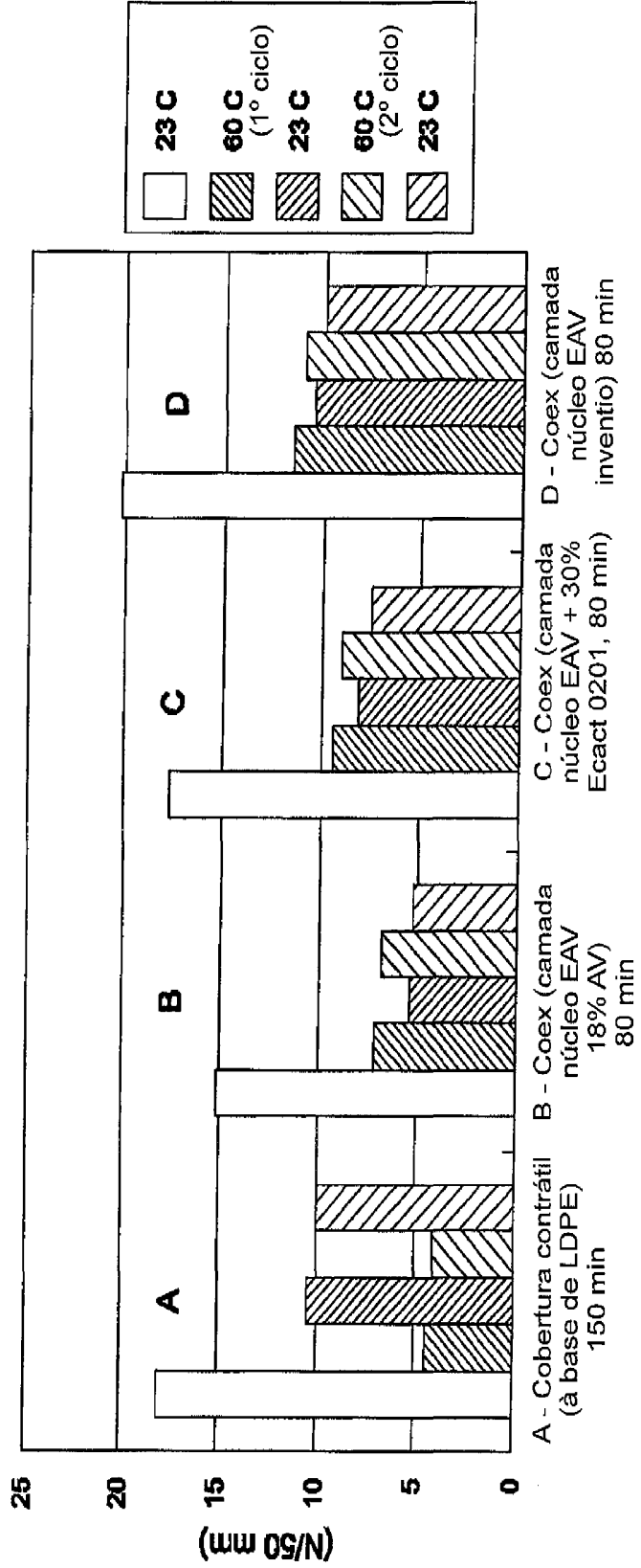
Fig. 3B

**Fig. 4**  
EAV Inventivo/cura de fluxo

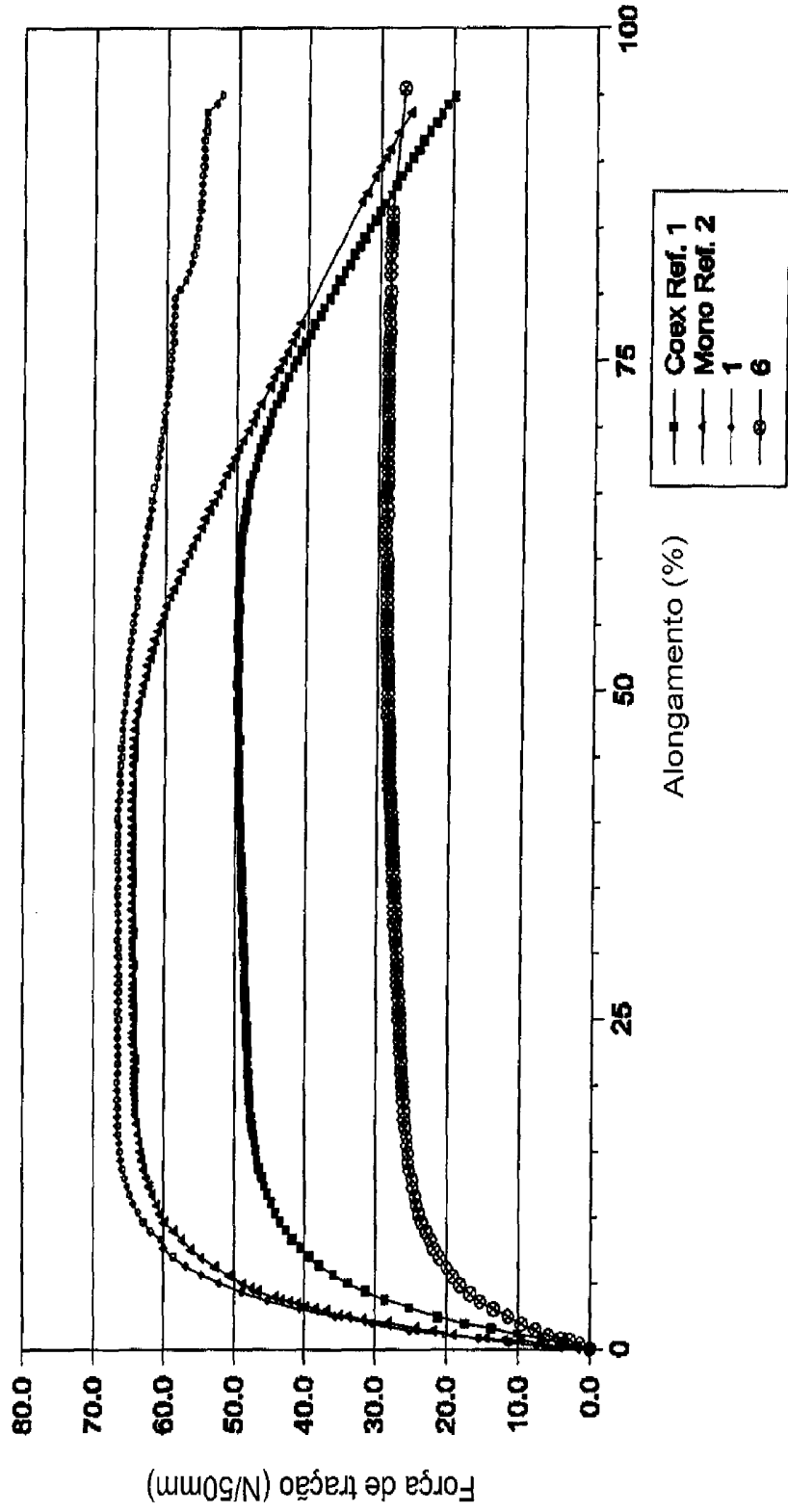


**Fig. 5**

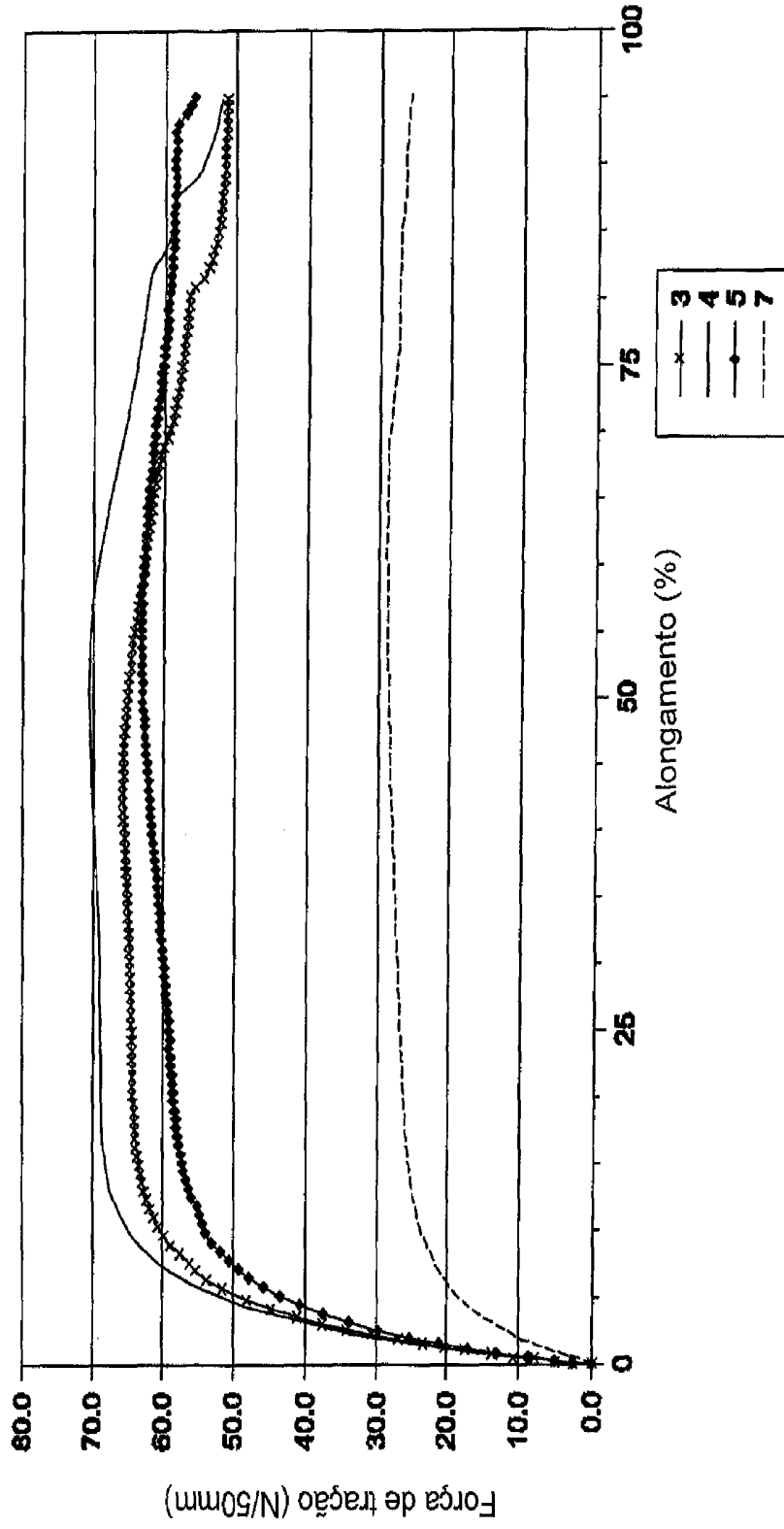
Teste de relaxação de cobertura de vácuo/força retida a temperatura elevada  
75% de estiramento inicial - 60% de estiramento final)



**Fig. 6A**  
Teste de propagação de rasgamento



**Fig. 6B**  
Teste de propagação de rasgamento



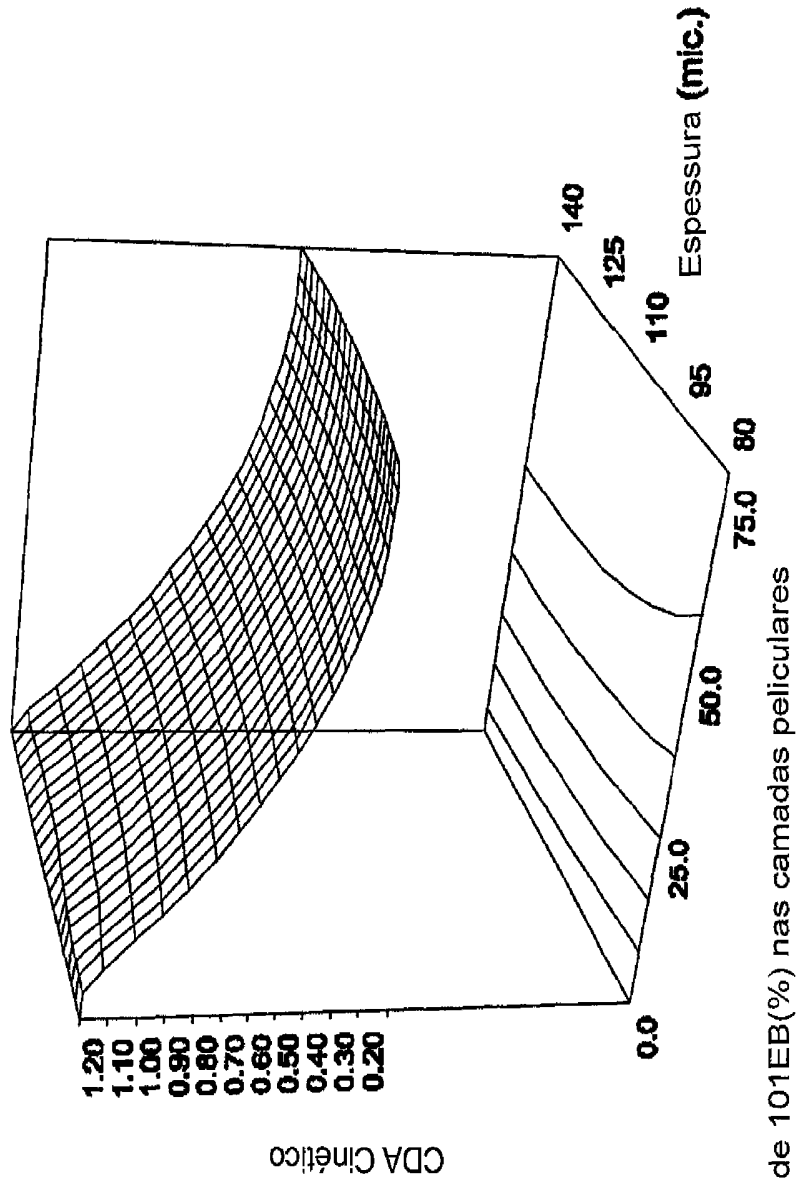


Fig. 7

Excesso de 101EB(%) nas camadas peliculares

## RESUMO

Patente de Invenção: **"POLÍMERO COMPREENDENDO UNIDADES DERIVADAS DE ETILENO, USO DO REFERIDO POLÍMERO E FILME MULTICAMADA"**.

5                   A invenção refere-se a um polímero que compreende unidades derivadas de etileno, apresentando dito polímero: a) um Índice de Fluidez de 0,05 a 20 g/10 min conforme determinado por ASTM-D 1238 Condição E; b) pelo menos 10 por 1.000 átomos de C de ramificações de cadeias curtas, contendo cinco átomos de carbono ou menos, conforme determinado por  
10   RMN de C13, e menos de 3,5% em mol de unidades derivadas de um éster copolimerizável etilenicamente insaturado, c) uma densidade de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, preferencialmente de 0,91 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, especialmente de 0,92 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, como determinado por ASTM D1505, e d) um tempo de relaxação conforme descrito aqui de pelo menos 10 s. Tais polímeros são obtení-  
15   veis por polimerização via radicais livres usando um agente de transferência de cadeia que incorpora na cadeia polimérica tal como uma alfa-olefina, preferencialmente propileno, como agente de transferência de cadeia, preferencialmente em um reator tubular sob circunstâncias para favorecer formação de LCB em uma parte a jusante do reator tubular.

20                   O polímero poderá ser usado para filme de manga de envolvimento extensível, preferencialmente como um tubo co-extrusado em filme soprado que compreende: a) um núcleo do polímero acima; e b) uma camada pelicular, de cada lado do núcleo, que poderá ser de composição igual ou diferente, compreendendo pelo menos 60% em peso de um LLDPE que apresenta den-  
25   sidade de 0,91 a 0,94 g/cm<sup>3</sup> conforme determinado por ASTM-D 1238 Condição E e extraíveis de hexano menores que 1,5% em peso, contendo a dita camada pelicular menos de 7.500 ppm de particulados antiaderentes e apresentando o dito filme uma recuperação elástica após um estiramento de 100% de  
30   pelo menos 40% e proporcionando uma força de retenção normalizada por pré-estiramento de 100 µm de espessura a 85% de estiramento após um estiramento inicial de 100% de pelo menos 20 N/50 mm a uma taxa de deformação menor que 10% do comprimento de partida por segundo.