



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

(11) BR 112014009602-3 B1



(22) Data do Depósito: 25/10/2012

(45) Data de Concessão: 21/07/2020

(54) Título: ESTRUTURA COEXTRUDADA DE CAMADAS MÚLTIPLAS, ARTIGO E PROCESSO

(51) Int.Cl.: B32B 9/02; B32B 27/36; B32B 9/04.

(30) Prioridade Unionista: 26/10/2011 US 61/551,625.

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

(72) Inventor(es): KARLHEINZ HAUSMANN; JUERGEN SCHIFFMANN; YVES M. TROUILHET.

(86) Pedido PCT: PCT US2012061980 de 25/10/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/063310 de 02/05/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/04/2014

(57) Resumo: ESTRUTURA COEXTRUDADA DE CAMADAS MÚLTIPLAS, ARTIGO E PROCESSO. A presente invenção se refere a uma estrutura coextrudada de camadas múltiplas que pode ser orientada e seu processo, em que a estrutura compreende uma camada da composição do polímero do poli(ácido hidroxialcanóico) (PHA), uma camada de adesão, e uma camada de selagem e o processo compreende, consiste essencialmente em, ou consiste na coextrusão de uma composição de PHA, uma composição de camada de adesão, e uma composição de camada selante para a produção de uma estrutura tubular de camadas múltiplas; resfriamento da estrutura de filme de camadas múltiplas em uma primeira bolha para a produção de uma estrutura tubular de camadas múltiplas; orientação da estrutura tubular de camadas múltiplas, sob aquecimento, em uma segunda bolha para a produção de uma estrutura tubular de camadas múltiplas orientada e relaxamento da estrutura tubular de camadas múltiplas orientada sob aquecimento em uma terceira bolha. A estrutura pode ser utilizada para a produção de um artigo tal como um artigo de embalagem.

“ESTRUTURA COEXTRUDADA DE CAMADAS MÚLTIPLAS, ARTIGO E PROCESSO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a uma estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas que compreende os materiais de fontes renováveis que podem ser utilizados nas aplicações de embalagem, em especial nas aplicações de embalagem de alimentos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] As estruturas coextrudadas de filme de camadas múltiplas são conjuntos complexos que podem necessitar de uma combinação cuidadosa de diversas camadas funcionais, para alcançar um produto final desejado.

[003] No passado, os processos tais como de calandragem, revestimento por extrusão, filme soprado e (extrusão) laminação foram desenvolvidos para a fabricação das estruturas de filme de camadas múltiplas, e ainda são utilizados até o momento.

[004] Nos processos de calandragem e de laminação, as camadas individuais que podem formar a estrutura final são empilhadas umas sobre as outras na sequência desejada e, em seguida, são submetidas ao calor e à pressão. O calor aplicado pode fundir, ou pelo menos, suficientemente amolecer, as camadas individuais, enquanto que a pressão aplicada pode empurrar as camadas fundidas ou amolecidas juntas. Quando a pressão e o calor são liberados, as camadas individuais podem formar uma estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas contínuas que pode ser utilizada em uma variedade de aplicações.

[005] No revestimento por extrusão ou laminação por extrusão, a combinação de diversas camadas é alcançada através da passagem de um filme de camada única ou camadas múltiplas, sob uma extrusora de molde rachado a uma velocidade programada. O véu do polímero fundido sai do molde rachado, e é depositado sobre o filme que passa em uma laminagem, que é resfriada para solidificar o polímero.

[006] Os métodos mencionados acima podem ser utilizados com sucesso na

fabricação de filmes de camadas múltiplas, em que as propriedades relacionadas às camadas individuais, tais como a barreira de oxigênio, a taxa de transmissão de vapor, a estabilidade mecânica, podem ser unificadas e combinadas em uma estrutura.

[007] Por exemplo, a combinação da resistência mecânica, com o comportamento de selagem a baixa temperatura em um filme de camadas múltiplas pode ser obtida através da laminação ou calandragem de uma folha de tereftalato de polietileno (PET) biaxialmente orientada, de resistência mecânica, para uma folha de um selante de vedação de poliolefina de baixa temperatura a temperaturas de cerca de 160° C, ou através do revestimento por extrusão de uma camada de vedação de poliolefina fundida sobre o filme de tereftalato de polietileno biaxialmente orientado, a temperaturas superiores a 160° C.

[008] No entanto, o PET, em geral, é derivado de ingredientes petroquímicos e, por conseguinte, é menos desejável, em relação aos polímeros alternativos que podem ser derivadas a partir de fontes renováveis e que são biodegradáveis.

[009] O ácido polilático (PLA) é um poli(ácido hidroxialcanóico) (PHA), que pode ser parcialmente ou totalmente derivado a partir dos materiais renováveis provenientes do milho, trigo e outras fontes vegetais, com o benefício adicional ou ser biodegradável.

[010] Além disso, quando o PLA é biaxialmente orientado, ele fornece, pelo menos, as funções de barreira equivalentes, quando comparado com os polímeros de fontes petroquímicas, tais como, por exemplo, o PET, e a estabilidade mecânica aumentada.

[011] O ácido polilático orientado pode retrair em uma quantidade superior a 10% em, pelo menos, uma direção, quando aquecido a uma temperatura normal de laminação, tal como a temperatura em excesso de 160° C, que é a temperatura normal e necessária para o laminado, laminado por extrusão ou revestimento por extrusão, por exemplo, uma camada selante de poliolefina sobre um filme.

[012] Devido a esse comportamento de retração térmica inerente, é difícil

combinar as camadas de ácido polilático monoaxialmente ou biaxialmente orientadas com outras camadas funcionais utilizando os métodos de calandragem, de laminação por calor ou de revestimento por extrusão mencionados acima sem encontrar graves problemas.

[013] Por um lado, uma retração de calor extensiva de um filme de ácido polilático orientado pode criar vincos, dobras e saliências, bem como uma espessura não homogênea do filme de ácido polilático, enquanto, por outro lado, a perda de cristalinidade devido à retração de calor pode resultar em uma redução significativa das propriedades da barreira.

[014] Além disso, a aderência entre a camada de ácido polilático e uma camada selante de poliolefina pode sofrer significativamente devido à retração.

[015] O problema da retração de calor dos filmes de ácido polilático orientados pode ser contornado através da laminação de um filme de ácido polilático para outras camadas funcionais utilizando adesivos à base de solventes, mas isto representa uma etapa de trabalho adicional e, além disso, aumenta as preocupações em relação à poluição por solventes e migração de produtos da reação de adesivos do laminado para os bens embalados.

[016] O problema de retração térmica dos filmes de ácido polilático orientados não pode ser facilmente contornado, uma vez que a maioria dos selantes de poliolefinas utilizados em combinação com filmes de poliéster orientados, tal como o PET biaxialmente orientado necessita de temperaturas de laminação, calandragem ou extrusão muito superiores as suas temperaturas de fusão, que normalmente são em torno de 100° C.

[017] Por conseguinte, existe uma necessidade de estruturas de filme de camadas múltiplas que compreendem, pelo menos, uma camada do polímero de ácido polilático orientado em combinação com outras camadas funcionais, que podem ser fabricados facilmente e economicamente em um processo industrial e que, pelo menos parcialmente, corrige os problemas de retração térmica mencionados acima.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[018] Os problemas descritos acima podem ser resolvidos através da presente invenção, que fornece uma estrutura coextrudada de camadas múltiplas, que compreende, consiste essencialmente em, ou consiste em, pelo menos, uma camada de PHA (composição de polímero de poli(ácido hidroxialcanóico)), pelo menos, uma camada de adesão (*tie layer*), e pelo menos, uma camada selante, em que a camada de PHA ou a estrutura de camadas múltiplas pode ser orientada (monoaxialmente ou biaxialmente) e a estrutura pode ser um filme ou folha.

[019] Também é fornecida uma estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas obtida através de um processo de bolha tripla, que compreende, consiste essencialmente em, ou consiste em, pelo menos, uma camada da composição de PHA monoaxialmente ou biaxialmente orientada, pelo menos, uma camada de adesão, e, pelo menos, uma camada selante.

[020] Também é fornecido um processo de bolha tripla, que pode ser utilizado para a fabricação de uma estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas descrita acima, em que o processo pode compreender, consistir essencialmente em, ou consistir em coextrudar uma composição de PHA, uma composição de camada de adesão, e uma composição de camada selante para a produção de uma estrutura de camadas múltiplas; resfriar a estrutura de filme de camadas múltiplas em uma primeira bolha para a produção de uma estrutura tubular de camadas múltiplas; orientar a estrutura tubular de camadas múltiplas sob aquecimento em uma segunda bolha para a produção de uma estrutura tubular orientada de camadas múltiplas e relaxar a estrutura tubular orientada de camadas múltiplas sob aquecimento em uma terceira bolha.

[021] Ainda é fornecido um artigo que inclui um artigo de embalagem, que compreende a estrutura de camadas múltiplas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[022] A Figura 1 mostra uma visão esquemática do processo de bolha tripla da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[023] O termo “polímero renovável” significa um polímero que é totalmente ou parcialmente preparado a partir dos materiais de partida de fontes renováveis que podem ser repostos dentro de um período curto ou em alguns anos, tais como, por exemplo, os materiais de partida de origem vegetal, de preferência de uma forma sustentável. O teor do material de partida de fontes renováveis, em um polímero pode ser determinado através do método descrito na norma ASTM C14 6686-08.

[024] Uma estrutura coextrudada de camadas múltiplas e orientada (mono- ou biaxialmente orientada) pode ser produzida em um processo de bolha tripla e para a redução da espessura de, pelo menos, uma camada da composição de PHA até de 2 a 3 μm , enquanto, ao mesmo tempo possui uma estabilidade de bolha comparável àquela que é conferida por possuir, pelo menos, uma camada de um poliéster semiaromático convencional, tal como o PET, através da programação da sopragem e da temperatura de orientação na segunda bolha para uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão da composição de PHA, tal como um intervalo de temperaturas de 60° C a 85° C.

[025] As estruturas coextrudadas de camadas múltiplas podem ser parcialmente ou totalmente fabricadas a partir dos materiais de partida de fontes renováveis.

[026] A composição de PHA pode ser totalmente derivada a partir dos materiais de partida de fontes renováveis e a composição de PHA pode compreender, pelo menos, um polímero de PHA.

[027] Os polímeros de PHA são polímeros biodegradáveis e um grande número dos mesmos é produzido em escala industrial através de processos de fermentação de bactérias ou isolado a partir da matéria vegetal que inclui o milho, batata doce, e outros similares.

[028] Os polímeros de PHA também podem ser policondensados de um ou mais ácidos hidroxialcanóicos. Os exemplos de tais ácidos hidroxialcanóicos que podem ser compreendidos no polímero de PHA são o ácido glicólico, ácido hidroxipropanóico (também conhecido como ácido láctico), ácido hidroxibutírico, ácido hidroxiiobutanóico, ácido hidroxipentanóico (também conhecido como

ácido hidroxivalérico), ácido hidroxihexanóico (também conhecido como policaprolactona, PCL), ácido hidroxiheptanóico, ácido hidroxiocetanóico, ácido hidroxiodecanóico, ácido hidroxidodecanóico, ácido hidroxitetradecanóico, ou combinações de dois dos mais dos mesmos.

[029] O PHA preferido pode compreender o policondensado do ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxibutírico, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. De maior preferência, o PHA compreende o policondensado do ácido láctico.

[030] O policondensado do ácido láctico incluem os homopolímeros do poli(ácido láctico) (PLA) e os copolímeros do ácido láctico e outros monômeros que contêm, pelo menos, 50% em mol de unidades de repetição derivadas do ácido láctico, seus derivados e suas misturas que possuem um peso molecular médio de 3.000 a 1.000.000 g/mol, de 10.000 a 800.000 g/mol, de 20.000 a 700.000 g/mol, de 20.000 a 600.000 g/mol, ou de 30.000 a 700.000 g/mol.

[031] Por exemplo, o PLA pode conter, pelo menos, 70% em mol de unidades de repetição derivadas a partir (por exemplo, produzidas por) do ácido láctico ou dos seus derivados. O PLA pode ser derivado a partir do ácido d-láctico, ácido l-láctico, ou suas misturas racêmicas.

[032] Os polímeros de PHA podem ser produzidos através da polimerização em massa. A polimerização em massa, em geral, é realizada utilizando um processo contínuo que é descrito nas patentes JP 03-502115A, JP 07-26001A, e JP 07-53684A ou um processo descontínuo que está descrito nas patentes US 2.668.162 e US 3.97.033. Os polímeros de PHA podem ser sintetizados por meio da desidratação-policondensação do ácido hidroxialcanóico correspondente. Os polímeros de PHA podem ser sintetizados por meio da desalcoolição-policondensação de um éster de alquila do ácido hidroxialcanóico ou através da polimerização por abertura de anel de um derivado cíclico, tal como a lactona correspondente ou éster cíclico dimérico de abertura de anel. Os polímeros e copolímeros de PHA também podem ser produzidos por organismos vivos, ou isolados a partir da matéria vegetal. A patente US 6.323.010 descreve uma série de copolímeros de PHA preparados a partir de organismos geneticamente

modificados.

[033] A composição do PHA da estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas ainda pode compreender os modificadores e outros aditivos, que incluem, sem limitação, os plastificantes, modificadores de impacto, estabilizadores, que incluem os estabilizadores de viscosidade e estabilizadores hidrolíticos, lubrificantes, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes antinévoa, agentes antiestáticos, corantes, pigmentos ou outros colorantes, excipientes, agentes retardadores de chama, agentes de reforço, agentes de formação de espuma e de sopro e auxiliares de processamento conhecidos no estado da técnica da composição do polímero, tal como, por exemplo, os agentes antibloqueio e agentes de liberação.

[034] Estes aditivos podem estar presentes na composição de PHA da presente invenção, em quantidades de até 20% em peso, de preferência, a partir de 0,01 a 7% em peso, e de maior preferência, a partir de 0,01 a 5% em peso, a porcentagem em peso com base no peso total da composição de PHA.

[035] A espessura da camada de PHA pode depender da utilização final da estrutura coextrudada de camadas múltiplas e podem variar a partir de 1 a 1.000 μm , com o intervalo de 1 a 100 μm sendo comercialmente relevante devido à redução de peso. Normalmente, quando utilizada em uma estrutura de embalagem flexível de camadas múltiplas, a camada mais externa, que seria a camada de PLA, possui uma espessura, a partir de 1 a 50 μm , de preferência, a partir de 1 a 10 μm e, quando utilizada em uma estrutura rígida de camadas múltiplas, pode possuir uma espessura a partir de 10 a 1.000 μm .

[036] A camada de adesão adere a camada de PHA à camada selante e pode estar em contato direto com a camada selante e a camada de PHA. A camada de adesão pode compreender um ou mais polímeros de olefinas (homopolímeros e/ou copolímeros). Por exemplo, o polímero de olefina pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em polietileno, homopolímeros e/ou copolímeros de propileno, copolímeros de etileno, e combinações de dois ou mais dos mesmos.

[037] Os polietilenos, de preferência, são selecionados a partir dos

homopolímeros e copolímeros de etileno. Diversos tipos de homopolímeros de polietileno podem ser utilizados na camada de adesão, tais como, por exemplo, o polietileno de densidade ultra baixa, polietileno de densidade muito baixa, polietileno de densidade baixa, polietileno linear de densidade baixa, polietileno de densidade elevada, ou polietileno de metaloceno.

[038] O polietileno pode ser produzido através de qualquer processo disponível conhecido no estado da técnica, que inclui o gás de pressão elevada, o gás de pressão baixa, solução e processos de lamas que empregam convencional o Ziegler-Natta, metaloceno, e sistemas de catalisadores de complexos de metais de transição lenta.

[039] Os polipropilenos incluem os homopolímeros, copolímeros aleatórios, copolímeros em bloco, terpolímeros de propileno, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. Os copolímeros de propileno incluem os copolímeros de propileno com outras olefinas, tais como o etileno, 1-buteno, 2-buteno e diversos isômeros de penteno, e similares e, de preferência, os copolímeros de etileno propileno com. Terpolímeros de propileno incluem copolímeros de propileno com o etileno e uma outra olefina. Os copolímeros aleatórios (copolímeros estatísticos) possuem o propileno e o comonômero(s) aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica em proporções correspondentes à proporção de alimentação do propileno para o comonômero(s). Os copolímeros em bloco são constituídos por segmentos de cadeia que consistem em homopolímero de propileno e de segmentos de cadeia que consistem, por exemplo, em copolímeros aleatórios de propileno e etileno.

[040] Os homopolímeros de propileno e os copolímeros aleatórios podem ser fabricados através de qualquer processo conhecido (por exemplo, utilizando os catalisadores de Ziegler-Natta, com base nos compostos organometálicos ou nos sólidos que contêm o tricloreto de titânio). Os copolímeros em bloco podem ser fabricados de maneira similar, exceto que o propileno, em geral, é primeiro polimerizado sozinho, em um primeiro estágio e o propileno e os comonômeros adicionais, tal como o etileno, em seguida, são polimerizados, em um segundo

estágio, na presença do polímero obtido durante o primeiro estágio.

[041] Devido aos processos para a produção dos polímeros olefínicos serem bem conhecidos do técnico do assunto, a sua descrição é omitida no presente por razão de brevidade.

[042] O copolímero de etileno se refere a um polímero que compreende as unidades de repetição derivadas de etileno e, pelo menos, um monômero adicional.

[043] O copolímero de etileno pode ser selecionado entre os copolímeros de etileno de α -olefina, copolímeros de acetato de etileno de vinila, copolímeros de (met)acrilato de etileno alquila, ou combinações de dois ou mais dos mesmos.

[044] O (met)acrilato de alquila se refere ao acrilato de alquila e/ou metacrilato de alquila.

[045] Os copolímeros de (met)acrilato de etileno alquila são os copolímeros de etileno termoplásticos derivados a partir da copolimerização do comonômero de etileno, pelo menos, um comonômero de (met)acrilato de alquila, em que o grupo alquila contém de um a dez átomos de carbono e, de preferência, de um a quatro átomos de carbono.

[046] De preferência, o copolímero de etileno ser um copolímero de etileno de α -olefina, copolímero de etileno de acetato de vinila, copolímero de (met)acrilato de etileno de metila, copolímero de (met)acrilato de etileno de etila, copolímero de (met)acrilato de etileno de butila, ou combinações de dois ou mais dos mesmos.

[047] No caso em que a camada de adesão compreende um copolímero de etileno, o copolímero de etileno, de preferência, é um copolímero de etileno de α -olefina que compreende o etileno e uma α -olefina de três a vinte átomos de carbono, de preferência, de quatro a oito átomos de carbono.

[048] A densidade dos copolímeros de etileno de α -olefina varia a partir de 0,86 g/cm³ a 0,925 g/cm³, de 0,86 g/cm³ a 0,91 g/cm³, de 0,86 g/cm³ a 0,9 g/cm³, de 0,860 g/cm³ a 0,89 g/cm³, de 0,860 g/cm³ a 0,88 g/cm³, ou de 0,88 g/cm³ a 0,905 g/cm³. As resinas produzidas através da catálise do tipo Ziegler-Natta e através da catálise de sítio único ou de metalloceno estão incluídas desde que se inserem

dentro do intervalo de densidade descrito dessa maneira. As resinas de sítio único ou de metaloceno úteis para a presente invenção são (i) aquelas que possuem uma proporção de I-10/I-2 inferior a 5,63 e uma M_w / M_n (polidispersividade) superior a (I-10/I-2) -4,63, e (ii) aquelas com base, que possuem uma proporção de I-10/I-2 igual ou superior a 5,63 e uma polidispersividade igual ou inferior a (I-10/I-2) -4,63. De preferência, as resinas de metalocenos do grupo (ii) podem possuir uma polidispersividade superior a 1,5, mas inferior ou igual a (I-10/I-2) -4,63. As condições e os catalisadores adequados que podem produzir as resinas de metaloceno substancialmente lineares estão descritos na patente US 5.278.272. A referência fornece uma descrição completa da medição dos parâmetros reológicos conhecidos I-10 e I-2, que são os valores de fluxo sob carga diferente e, por conseguinte, condições de cisalhamento. Ela também fornece os detalhes das medições da determinação da proporção bem conhecida M_w / M_n , conforme determinado por cromatografia de permeação em gel.

[049] No caso em que a camada de adesão compreende um copolímero de etileno de acetato de vinila, a quantidade relativa de unidades de acetato de vinila copolimerizadas pode ser a partir de 2 a 40% em peso, de preferência, a partir de 10 a 40% em peso, a porcentagem em peso com base no peso total do copolímero de etileno de acetato de vinila. Uma mistura de dois ou mais copolímeros de etileno de acetato de vinila diferentes pode ser utilizada como componentes da camada de adesão em lugar de um único copolímero.

[050] Se a camada de adesão compreende um copolímero de (meta) acrilato de etileno alquila, a quantidade relativa das unidades do (met)acrilato de alquila copolimerizado pode ser a partir de 0,1 a 45% em peso, de preferência, a partir de 5 a 35% em peso e, de maior preferência, a partir de 8 a 28% em peso, a porcentagem em peso com base no peso total do copolímero de (met)acrilato de etileno alquila.

[051] O polímero de olefina pode ser copolímeros modificados, que significa que os copolímeros são enxertados e/ou copolimerizados com as funcionalidades orgânicas. Os polímeros modificados para a utilização na camada de adesão

podem ser modificados com as funcionalidades do ácido, anidrido e/ou epóxido. Os exemplos de ácidos e anidridos utilizados para a modificação dos polímeros, que podem ser ácidos mono-, di- ou policarboxílicos são o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, éster monoetilico do ácido maleico, ácido fumárico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido crotônico, anidrido itacônico, anidrido maleico e anidrido maleico substituído, por exemplo, o anidrido maleico de dimetila ou anidrido citrotônico, anidrido náutico, anidrido náutico de metila, e anidrido tetraidroftálico, ou combinações de dois ou mais dos mesmos, de preferência, o anidrido maleico.

[052] No caso em que os um ou mais homopolímeros e/ou copolímeros de olefina são modificados por ácido, pode conter a partir de 0,05 a 25% em peso de um ácido, a porcentagem em peso com base no peso total do polímero modificado.

[053] Quando o polímero modificado pelo anidrido é utilizado, ele pode conter a partir de 0,03 a 10% em peso, de 0,05 a 5% em peso, ou de 0,05 a 3% de um anidrido, a porcentagem em peso com base no peso total do polímero modificado.

[054] Os exemplos de epóxidos utilizados para a modificação dos polímeros são os epóxidos insaturados, que compreendem de quatro a onze átomos de carbono, tais como o (met)acrilato de glicidila, éter de glicidila de alila, éter de glicidila de vinila e itaconato de glicidila, de preferência, o (met)acrilato de glicidila.

[055] Os copolímeros de etileno modificado pelo epóxido, de preferência, contêm a partir de 0,03 a 15% em peso, de 0,03 a 10% em peso, de 0,05 a 5% em peso, ou de 0,05 a 3% em peso de um epóxido, a porcentagem em peso com base no peso total do copolímero de etileno modificado. De preferência, os epóxidos utilizados para a modificação dos copolímeros de etileno são os (met)acrilatos de glicidila. O copolímero de (met)acrilato de etileno / glicidila ainda podem conter as unidades copolimerizadas de um (met)acrilato de alquila, contendo de um a seis átomos de carbono e uma α -olefina contendo de 1 a 8 átomos de carbono. Os (met)acrilatos de alquila representativos incluem o (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato

de isobutila, (met)acrilato de hexila, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. De interesse são o acrilato de etila e acrilato de butila. A α -olefina pode ser selecionada a partir do grupo do propileno, octeno, buteno e hexano, especialmente o propileno.

[056] De preferência, os copolímeros de etileno modificados compreendidos na camada de adesão são modificados pelas funcionalidades do ácido, anidrido e/ou (met)acrilato de glicidila.

[057] O polímero de olefina e os seus polímeros modificados estão comercialmente disponíveis sob as marcas comerciais APPEEL[®], BYNEL[®], Elvaloy[®] AC, e ELVAX[®] da E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware (DuPont).

[058] Os copolímeros de etileno adequados para a utilização na camada de adesão da estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas da presente invenção podem ser produzidos através de quaisquer meios conhecidos de um técnico do assunto utilizando a autoclave ou reatores tubulares (por exemplo, patentes US 3.404.134, US 5.028.674, US 6.500.888, US 3.350.372, e US 3.756.996).

[059] A camada de adesão ainda pode compreender diversos aditivos e excipientes comumente utilizados, tais como aqueles descritos acima para a composição de PHA.

[060] A espessura da camada de adesão da estrutura de camadas múltiplas pode estar entre 1 e 100 μm , 5 e 50 μm , ou 5 a 30 μm .

[061] A camada de selagem pode compreender um ou mais homopolímeros e/ou copolímeros capazes da ligação por fusão sobre uma outra camada de olefinas por meios convencionais de selagem por calor. De preferência, um ou mais homopolímeros e/ou copolímeros de olefina são selecionados entre o polietileno, homopolímeros e/ou copolímeros de propileno, copolímeros de etileno, tais como, por exemplo, os copolímeros de ácido(met)acrílico de etileno e seus ionômeros correspondentes, e/ou suas misturas.

[062] De maior preferência, a camada selante compreende, pelo menos, um

ionômero.

[063] O ionômero pode ser um copolímero de E / X / Y em que E é o etileno, X é um ácido carboxílico α,β -etilenicamente insaturado C_3 a C_8 , e Y é um comonômero opcional selecionado a partir do acrilato de alquila e metacrilato de alquila.

[064] O ácido carboxílico α,β -etilenicamente insaturado C_3 a C_8 pode estar presente a partir de 2% em peso a 30% em peso, de preferência, a partir de 5% em peso a 20% em peso, e de maior preferência, a partir de 12% em peso a 19% em peso, com baseado no peso total do ionômero.

[065] Os ácidos carboxílicos α,β -etilenicamente insaturados C_3 a C_8 adequados podem ser selecionados entre o ácido metacrílico e o ácido acrílico, de preferência, o ácido metacrílico.

[066] O comonômero selecionado a partir do acrilato de alquila e metacrilato de alquila, opcionalmente, pode estar presente a partir de 0,1% em peso a 40% em peso, de preferência, a partir de 0,1% em peso a 10% em peso e, de maior preferência não está presente.

[067] As funcionalidades do ácido carboxílico presentes em, pelo menos, um ionômero da camada selante são, pelo menos, parcialmente neutralizadas por um ou mais de um metal alcalino, metal de transição, ou cátions de metais alcalino-terrosos, tais como, por exemplo, a partir do sódio, zinco, lítio, magnésio, e cálcio, e de maior preferência, do zinco ou do sódio.

[068] Por conseguinte, um ionômero preferido pode ser selecionado entre os copolímeros E / X em que E é o etileno, X é o ácido metacrílico parcialmente neutralizado por zinco ou sódio.

[069] Além disso, a estrutura coextrudada de camadas múltiplas pode compreender uma ou mais camadas funcionais adicionais, tais como as camadas de barreira e as outras camadas funcionais, localizados entre, pelo menos, uma camada de composição de PHA e, pelo menos, uma camada selante.

[070] As camadas de barreira adequadas podem ser selecionadas a partir das camadas que compreendem o copolímero do álcool de etileno de vinila (EVOH),

copolímeros de olefinas cíclicas e suas misturas com o polietileno, álcool de polivinila, e poliamidas.

[071] Por exemplo, a estrutura coextrudada de camadas múltiplas pode compreender uma camada de EVOH, ensanduichada entre duas camadas de poliamida em cada lado da mesma, localizada entre, pelo menos, uma camada de composição de PHA e, pelo menos, uma camada selante.

[072] A estrutura coextrudada de camadas múltiplas pode ser produzida através de um processo de bolha tripla, que pode compreender as etapas de coextrusão de uma estrutura tubular de filme de camadas múltiplas que compreende, pelo menos, uma camada de composição de PHA, pelo menos, uma camada de adesão, e pelo menos uma camada selante, o resfriamento da estrutura tubular de filme de camadas múltiplas coextrudada em uma primeira bolha, mono- ou biaxialmente orientando a estrutura tubular de filme de camadas múltiplas coextrudada sob aquecimento em uma segunda bolha, e relaxando a estrutura tubular de filme de camadas múltiplas coextrudada mono- ou biaxialmente orientada em uma terceira bolha.

[073] No processo de bolha tripla, a estrutura coextrudada de camadas múltiplas pode ser aquecida na segunda bolha para uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão da composição de PHA.

[074] A estrutura coextrudada de camadas múltiplas pode ser aquecida na terceira bolha a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão da composição de PHA.

[075] Este processo de bolha tripla permite a fabricação de estruturas de camadas múltiplas coextrudadas, que compreendem, pelo menos, uma camada mono- ou biaxialmente orientada da composição PHA que possui excelentes propriedades de barreira, assim como as boas propriedades mecânicas, em combinação com outras camadas funcionais.

[076] A coextrusão pode ser realizada através da ligação de diversas extrusoras, processando os materiais correspondentes, em geral, na forma de granulados, de um molde circular ou anular, para a formação de um filme tubular de camadas

múltiplas.

[077] A composição de PHA que constitui, pelo menos, uma camada correspondente no filme de camadas múltiplas pode ser alimentada na extrusora 1 (E1), através de métodos conhecidos no estado da técnica, tal como para a formação da camada mais externa do filme tubular de camadas múltiplas.

[078] O polímero que constitui a camada de adesão do filme de camadas múltiplas da presente invenção pode ser alimentado na extrusora 2 (E2), através de métodos conhecidos no estado da técnica, tal como para a formação da camada do meio do filme tubular de camadas múltiplas, pelo menos, uma camada de adesão adjacente à composição de PHA e à camada selante.

[079] O polímero que constitui a camada selante do filme de camadas múltiplas da presente invenção pode ser alimentado na extrusora 3 (E3), através de métodos conhecidos no estado da técnica, tal como para a formação da camada interna do filme tubular de camadas múltiplas.

[080] A primeira bolha (B1) é formada sobre uma extremidade do filme tubular de camadas múltiplas, com referência à Figura 1, possui um diâmetro (D1) que sai do molde, e na outra extremidade por um conjunto de rolos R1 que formam a extremidade hermeticamente fechada da primeira bolha B1.

[081] Na primeira bolha B1, o filme tubular de camadas múltiplas que sai do molde e possui um diâmetro inicial D1, é rapidamente resfriado de tal maneira para obter uma quantidade mínima de cristalização na estrutura.

[082] Um resfriamento rápido pode ser obtido através do resfriamento brusco do filme coextrudado tubular de camadas múltiplas que sai por meio de um primeiro banho-maria W1 a uma temperatura a partir de 0,1° C a 50° C, de maior preferência, a partir de 0,1° C a 25° C e um comprimento a partir de 0,4 a 5 m, de preferência, a partir de 1 a 3 m. O tempo de permanência no banho resfriamento brusco de água pode ser ajustado para variar de 1 a 20 segundos.

[083] Após o resfriamento, um filme coextrudado tubular de camadas múltiplas solidificado, em seguida, pode ser passado através de um conjunto de rolos que são imersos em um segundo banho-maria W2a uma temperatura de 60 a 95° C.

O segundo banho-maria possui um comprimento variável de 1 a 2 metros e o tempo de permanência neste banho, dependendo da velocidade da linha de filme que pode ser de 1 a 20 segundos.

[084] O banho-maria W2 pode ser substituído por ou suplementado com quaisquer meios de aquecimento adequados, tais como, por exemplo, uma ventoinha de ar quente, um aquecedor de IR ou bobinas de aquecimento.

[085] O banho-maria W2 pode pré-aquecer o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas solidificado passando para uma temperatura em que pode ser estirado sem rasgar, superior a 60° C, de preferência, a partir de 60° C a 85° C, de maior preferência, a partir de 65° C e 75° C. Em termos mais gerais, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas solidificado é aquecido a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da camada que possui a temperatura mais elevada de transição de vidro. Após ter sido pré-aquecida, no segundo banho-maria W2, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas solidificado amolecido, em seguida, é inflado para a formação da segunda bolha. Inflar a estrutura tubular amolecida permite que a estrutura seja orientada através do estiramento nas duas direções MD e TD na segunda bolha B2, ao mesmo tempo.

[086] O estiramento na direção MD pode ser alcançado ajustando a velocidade V2 de um segundo conjunto de rolos de laminagem R2 que formam a extremidade a montante (na direção da extrusora) da segunda bolha e a velocidade V3 de um terceiro conjunto de rolos de laminagem R3 que forma a extremidade a jusante (para longe da extrusora) da segunda bolha. Em geral, V3 é superior a V2, de preferência 2 a 4 vezes superior a V2. Demonstrada de maneira alternativa, a proporção determinada por $V3/V2$ é equivalente à proporção do estiramento e, de preferência, é de 2 a 3.

[087] O estiramento na direção TD pode ser alcançado ajustando a pressão P1 no interior da segunda bolha B2. Para ajustar a pressão P1, a distância L1 entre um primeiro conjunto de rolos de laminagem R2 que forma a extremidade a montante (na direção da extrusora) hermeticamente fechada da segunda bolha

B2, e um segundo conjunto de rolos de laminagem R3 que forma a extremidade a jusante hermeticamente fechada (para longe da extrusora) da segunda bolha B2 pode ser ajustada. A redução da distância L1 entre os dois conjuntos de rolos de laminagem (R2, R3) pode aumentar a pressão P1, enquanto que o aumento da distância L1 pode reduzir a pressão P1 no interior da segunda bolha. Após o estiramento na direção TD, o diâmetro inicial D1 do filme tubular de camadas múltiplas amolecido pode ser aumentado para um diâmetro D2, em que a proporção entre D2 e D1 é a partir de 2 a 5, de preferência, a partir de 2,5 a 3,5.

[088] O filme tubular de camadas múltiplas é orientado através do estiramento na segunda bolha B2 sob aquecimento. O aquecimento pode ser fornecido através da passagem do filme tubular de camadas múltiplas através do banho-maria W2 antes do conjunto de rolos de laminagem R2, e pode ser suplementado com uma fonte de calor alternativa, a fim de manter o filme tubular de camadas múltiplas, a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão da composição de PHA na segunda bolha. De preferência, a temperatura do filme coextrudado de camadas múltiplas na segunda bolha B2 pode ser a partir de 60° C a 85° C ou 65° C a 75° C.

[089] No caso em que o segundo banho-maria W2 é substituído por, ou suplementado com uma fonte de calor alternativo, tal como uma ventoinha de ar quente, um aquecedor de IR ou bobinas de aquecimento, a fonte de calor alternativa, de preferência, está localizada imediatamente após o segundo conjunto de rolos de laminagem R2 selando a extremidade a montante (na direção da extrusora) da segunda bolha.

[090] Ao passar pelo terceiro conjunto de rolos de laminagem R3, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas estirado pode ser achatado para ser mais facilmente transportado.

[091] Após passar através do conjunto de rolos de laminagem R3, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas é passado através de um quarto conjunto de rolos de laminagem R4 que formam a extremidade a montante hermeticamente fechada (na direção da extrusão) da terceira bolha B3, e um

quinto conjunto de rolos de laminagem R5 que formar a extremidade a jusante hermeticamente fechada (para longe da extrusora) da terceira bolha B3.

[092] O quarto e quinto conjunto de rolos de laminagem (R4, R5) são separados por uma distância L2 que pode ser ajustada para aumentar ou reduzir a pressão P2 na terceira bolha B3 a fim de permitir que o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas previamente estirado relaxe na direção TD.

[093] Em geral, isto pode ser alcançado através do ajuste da pressão P2 na terceira bolha B3, de tal maneira que a pressão P2 é inferior à pressão P1. A pressão é ajustada através da modificação da distância L2 entre o quarto e o quinto conjunto de rolos de laminagem (R4, R5) da terceira bolha B3, essa pressão pode modificar o diâmetro D3. A proporção de relaxamento é determinada através da proporção de D3/D2, enquanto que D3, em geral, é inferior a D2 e de maneira concomitante, a proporção entre D3/D2 é inferior a 1. Normalmente, a proporção de D3/D2 pode estar entre 0,8 e 0,95 ou entre 0,85 e 0,9.

[094] A velocidade V4 do quarto conjunto de rolos de laminagem R4 e a velocidade V5 do quinto conjunto de rolos de laminagem podem ser ajustadas para permitir que o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas previamente estirado relaxe na direção MD.

[095] Em geral, isto pode ser alcançado ajustando a velocidade V5 do quinto conjunto de rolos de laminagem R5 de tal maneira que V5 é inferior a V4. A proporção de relaxamento é determinada através de V5/V4, enquanto V5, em geral, é inferior a V4 e de maneira concomitante, a proporção de V5/V4 é inferior a 1. Normalmente, a proporção de V5/V4 pode ser a partir de 0,8 a 0,95, de maior preferência, a partir de 0,85 a 0,9.

[096] A temperatura da terceira bolha, a pressão P2 e a proporção de V5/V4 podem ser ajustadas individualmente, ou em paralelo para obter um filme coextrudado tubular de camadas múltiplas, apresentando uma retração térmica variando a partir de 1 a 60%, de 5 a 50%, de 10 a 40%, ou de 15 a 30%, quando medida a uma temperatura de 40 a 100° C.

[097] A temperatura da terceira bolha pode ser ajustada por um aquecedor de IR, aquecedor de ar aquecido ou de vapor, e pode ser selecionada dependendo da retração térmica desejada para estar presente no filme coextrudado tubular de camadas múltiplas acabado na direção MD e/ou direção TD, por aquecimento a uma temperatura superior a um conjunto para a terceira bolha. Por outro lado, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas pode não apresentar qualquer retração térmica por aquecimento a uma temperatura inferior à de um conjunto para a terceira bolha B3.

[098] O filme tubular de camadas múltiplas é relaxado na terceira bolha B3 sob aquecimento. Para manter o filme tubular de camadas múltiplas a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea de, pelo menos, uma camada de composição de PHA e o ponto de fusão de, pelo menos, uma camada de composição de PHA na segunda bolha, um meio de aquecimento adequado pode ser utilizado, tais como um aquecedor IR, aquecedor de ar aquecido ou de vapor. De preferência, a temperatura do filme coextrudado de camadas múltiplas na terceira bolha B3 é superior na segunda bolha, de maior preferência, a partir de 70° C a 120° C.

[099] Dependendo das programações selecionadas na terceira bolha, a estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas pode apresentar uma retração térmica a partir de 1% a 60%, de 5 a 50%, de 10 a 40%, de 15 a 30%, ou de 30% a 50%, quando exposta a um banho-maria quente a 90° C durante 1 min.

[0100] Dependendo das programações selecionadas na terceira bolha, a estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas pode apresentar uma retração térmica a partir de 1 a 10%, de 1 a 8%, de 1 a 7%, de 1 a 5%, ou de 1 a 3% quando exposta a um forno de circulação de ar quente a 120° C durante 1 min.

[0101] Após passar através do quinto conjunto de rolos de laminagem R5, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas é passado através de um conjunto de rolos, achatado e armazenado em um rolo S.

[0102] Opcionalmente, o filme coextrudado tubular de camadas múltiplas, que sai do quinto conjunto de rolos de laminagem R5 pode ser cortado em um lado por

uma faca de corte K para a produção de um filme coextrudado de camadas múltiplas planar que pode ser armazenado em um rolo S.

[0103] O processo acima fornece a fabricação de um filme coextrudado de camadas múltiplas que compreende, pelo menos, uma camada da composição de PHA mono- ou biaxialmente orientada, pelo menos, uma camada de adesão e, pelo menos, uma camada selante.

[0104] A estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas pode ser utilizada, em especial, nas aplicações de embalagem, mas também pode ser utilizada nas aplicações de não embalagem, tais como, por exemplo, a fabricação de fitas ou de têxteis, para as aplicações de construção, paisagismo, ou vestuário. Por exemplo, a estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas pode ser utilizada no artigo de embalagem, tal como um filme de cobertura (*lidding film*) ou como um filme de retração.

[0105] Também é fornecido um artigo que compreende uma estrutura de filme coextrudado de camadas múltiplas descrita acima. O artigo pode ser utilizado para a embalagem de ingredientes alimentares que possuem arestas pontiagudas e/ou cortadas, tais como, por exemplo, o café, arroz, carne que contém ossos ou lascas de ossos, macarrão seco.

EXEMPLOS

[0106] Um filme coextrudado de camadas múltiplas foi produzido em uma linha de produção de bolha tripla (3B) da Kuhne Anlagenbau GmbH, Alemanha.

[0107] Onze (11) extrusoras foram ligadas a um molde circular para coextrudar uma estrutura tubular de camadas múltiplas que possui 11 camadas.

O molde circular foi programado a uma temperatura de 230° C e configurado para extrudar as camadas na ordem seguinte, a partir da parte externa (a) para a parte interna (k):

(a)	uma resina de ácido polilático, pode ser comercialmente obtida de NatureWorks LCC sob a marca registrada INGENEO.
(b)	uma resina de acrilato de etileno modificada anidrida, pode ser comercialmente obtida de E.I. du Pont de Nemours and Company sob a marca registrada BYNEL [®] Série 2100
(c)	uma resina de polietileno de baixa densidade, pode ser comercialmente obtida de Lyondell Basell sob a marca registrada Lupolen 2420/COC
(d)	uma resina de polietileno de baixa densidade, pode ser comercialmente obtida de Lyondell Basell sob a marca registrada Lupolen 2420/COC
(e)	uma resina de acrilato de etileno modificada anidrida, pode ser comercialmente obtida de E.I. du Pont de Nemours and Company sob a marca registrada Bynel [®] Série 2100
(f)	uma mistura de náilon 6 e náilon 6.6, pode ser comercialmente obtida de UBE Group sob a marca registrada UBE 6034B de 6/6.6 PA
(g)	um copolímero de etileno- álcool de vinila (EVOH), pode ser comercialmente obtido de Nippon Gihsei sob a marca registrada SOARNOL 2904
(h)	uma mistura de náilon 6 e náilon 6.6, pode ser comercialmente obtida de UBE Group sob a marca registrada UBE 6034B
(i)	uma resina de acrilato de etileno modificada anidrida, pode ser comercialmente obtida de E.I. du Pont de Nemours and Company sob a marca registrada Bynel [®] Série 2100
(j)	resina de polietileno de baixa densidade, pode ser comercialmente obtida de Lyondell Basell sob a marca registrada Lupolen 2420/COC
(k)	uma composição selante que consiste em uma mistura de 95% em peso de resina de polietileno e 5% em peso de resina de polipropileno

[0108] A estrutura tubular de camadas múltiplas que sai do molde circular foi direcionada para um banho-maria que possui uma temperatura de 10° C durante o resfriamento brusco e executada por meio de um calibrador programando o diâmetro de 74,5 mm. A estrutura tubular de camadas múltiplas, em seguida, foi

transportada através de rolos para um banho-maria a uma temperatura de 88° C, para pré-aquecer a estrutura, e posteriormente foi biaxialmente orientada na direção da máquina (MD) e na direção transversal (TD), simultaneamente.

[0109] A orientação na direção transversal foi alcançada pelo aquecimento da estrutura tubular de camadas múltiplas, para uma temperatura de 70° C, com uma ventoinha de ar quente, e insuflando a estrutura tubular de camadas múltiplas aquecida a partir de um diâmetro de 74,5 mm para um diâmetro de 245 mm, resultando em uma proporção de estiramento de 3,29 na direção transversal.

[0110] A orientação na direção da máquina foi alcançada por aquecimento da estrutura tubular de camadas múltiplas, para uma temperatura de 70° C, com uma ventoinha de ar quente, e que estira a estrutura tubular de camadas múltiplas aquecida, programando os rolos a jusante, de 2,5 vezes a velocidade dos rolos a montante, resultando em uma proporção de estiramento de 2,5 na direção da máquina.

[0111] A estrutura tubular de camadas múltiplas agora biaxialmente orientada, em seguida, foi achatada, resfriada até à temperatura ambiente e transportada através de rolos, e posteriormente submetida ao relaxamento na direção da máquina (MD) e na direção transversal (TD), simultaneamente.

[0112] O relaxamento na direção transversal foi alcançado por aquecimento da estrutura tubular de camadas múltiplas, para uma temperatura de 97° C, com uma ventoinha de ar quente, e insuflando a estrutura tubular de camadas múltiplas aquecida e, permitindo a redução do seu diâmetro de 245 mm para um diâmetro de 191 mm, resultando em uma proporção de estiramento de 0,78 na direção transversal.

[0113] O relaxamento na direção transversal foi alcançado por aquecimento da estrutura tubular de camadas múltiplas, para uma temperatura de 97° C, com uma ventoinha de ar quente, e programando os rolos a jusante para 0,92 vezes a velocidade dos rolos a montante, por conseguinte, permitindo, que a estrutura tubular de camadas múltiplas aquecida se retraia, resultando em uma proporção de estiramento de 0,92 na direção da máquina.

[0114] A estrutura tubular de filme coextrudado de camadas múltiplas biaxialmente orientada, obtida dessa maneira, em seguida, foi cortada em um lado através de uma faca de corte, para obter uma estrutura achatada de filme coextrudado de camadas múltiplas que foi enrolada em um rolo.

[0115] Na estrutura tubular de filme coextrudado de camadas múltiplas biaxialmente orientada, obtida dessa maneira, que possui uma espessura total de 75 μm , as camadas individuais possuíam as seguintes espessuras:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
Espessura (μm)	7,5	5,25	21	3	6	3,75	4,5	6	3,75	3	11,25

[0116] Em uma experiência comparativa, um filme pré-fabricado de ácido polilático biaxialmente orientado, que possui uma espessura de 20 μm e pode ser comercialmente obtido de Treofan France (Mantes-la-Jolie) sob a designação PLA121, foi revestido por extrusão através do depósito de uma massa fundida da composição selante em dito filme de ácido polilático.

[0117] A massa fundida possuía uma temperatura de 300° C, ao sair do molde de extrusão, e ocasiona que o filme de ácido polilático aqueça a 120° C quando em contato com a massa fundida.

[0118] O contato do material fundido com o filme de ácido polilático, o filme de ácido polilático retrai na transversal e na direção da máquina e apresenta vincos e rugas. Além disso, a adesão entre a composição selante foi inferior a 1 N / 15 mm.

[0119] A composição selante consistia em 80% em peso de uma primeira resina de acrilato de etileno modificada (disponível de E.I. du Pont de Nemours and Company sob a marca registrada Bynel[®] 22E780) e 20% em peso de uma segunda resina de acrilato de etileno modificada (disponível de E.I. du Pont de Nemours and Company sob a marca registrada Appeel[®] 20D855).

[0120] Conforme pode ser deduzido a partir da descrição acima da experiência comparativa, atualmente não é possível fabricar as estruturas de filme de camadas múltiplas comercialmente viáveis que compreendem uma camada de ácido polilático orientada através dos métodos convencionais, em que o filme de ácido polilático orientado é aquecido, sem a geração de defeitos devidos à

retração térmica do filme de ácido poliláctico orientado.

[0121] Em contraste, a fabricação de tais estruturas de camadas múltiplas por meio do processo de bolha tripla evita estes problemas e fornece uma alternativa eficiente para os métodos de laminação à “frio” que empregam os adesivos à base de solventes.

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura coextrudada de camadas múltiplas, caracterizada pelo fato de compreender, pelo menos, uma camada de composição de poli(ácido hidroxialcanóico) monoaxialmente ou biaxialmente orientada, pelo menos, uma camada de adesão (*tie layer*), e pelo menos, uma camada selante, uma camada de composição de poli(ácido hidroxialcanóico), pelo menos, uma camada de adesão e, pelo menos, uma camada selante, sendo que
a estrutura é orientada e a estrutura é um filme ou folha; e
a estrutura possui uma retração térmica a partir de 1 a 60%, ou 30 a 50%, em um banho-maria a 90° C durante 1 min.
2. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de possuir uma retração térmica a partir de 1 a 10%, ou 1 a 3%, em um banho-maria a 120° C durante 1 min.
3. Estrutura, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a composição de poli(ácido hidroxialcanóico) compreender um policondensado de ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxibutírico, ou combinações de dois ou mais dos mesmos; e
a estrutura incluir camadas de um ácido polilático, um acrilato de etileno modificado anidrido, um polietileno, um polietileno, um acrilato de etileno modificado anidrido, uma poliamida, um álcool de etileno de vinila, uma poliamida, um acrilato de etileno modificado anidrido, um polietileno, e uma camada selante.
4. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a estrutura de camadas múltiplas, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 3.
5. Artigo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o artigo ser um filme de cobertura (*lidding film*).
6. Artigo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o artigo ser um artigo de embalagem.
7. Artigo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de a estrutura de camadas múltiplas ser utilizada como um filme de cobertura do artigo de embalagem.

8. Processo, caracterizado pelo fato de compreender a coextrusão de uma camada de composição de poli(ácido hidroxialcanóico), uma camada de adesão, e uma camada selante sob uma condição eficaz para produzir uma estrutura tubular coextrudada de camadas múltiplas; resfriar a estrutura tubular coextrudada de camadas múltiplas em uma primeira bolha; orientar a estrutura tubular coextrudada de camadas múltiplas sob aquecimento em uma segunda bolha para produzir uma estrutura tubular orientada de camadas múltiplas, e relaxar a estrutura tubular orientada de camadas múltiplas sob aquecimento em uma terceira bolha para produzir uma estrutura de camadas múltiplas, sendo que a estrutura de camadas múltiplas, ser conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 3;

a camada de adesão ser selecionada a partir do grupo que consiste em um polietileno, um polipropileno, copolímeros de etileno, um polietileno modificado, um polipropileno modificado, um copolímero de (met)acrilato de etileno alquila modificado, e combinações de dois ou mais dos mesmos, sendo que o copolímero de (met)acrilato de etileno alquila contém, por peso do copolímero, 4 a 28% de unidades de repetição derivadas a partir de (met)acrilato de alquila;

o polietileno no polietileno modificado, o polipropileno no polipropileno modificado, ou o copolímero de (met)acrilato de etileno alquila no copolímero de (met)acrilato de etileno alquila modificado são modificados com um ácido, um anidrido, ou um epóxido; e a camada selante é selecionada a partir do grupo que consiste em copolímero de (met)acrilato de etileno alquila, copolímero de ácido de etileno, ionômero de etileno, e combinações de dois ou mais dos mesmos; e

a camada selante ser uma composição selante selecionada a partir do grupo que consiste em polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno, copolímero de ácido de etileno, ionômero de etileno, produzidos a partir de copolímero de ácido de etileno e combinações de dois ou mais dos mesmos.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de a orientação ser realizada a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão da composição de polímero poli(ácido hidroxialcanóico).

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de o relaxamento ser realizado a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão da composição de polímero poli(ácido hidroxialcanóico).

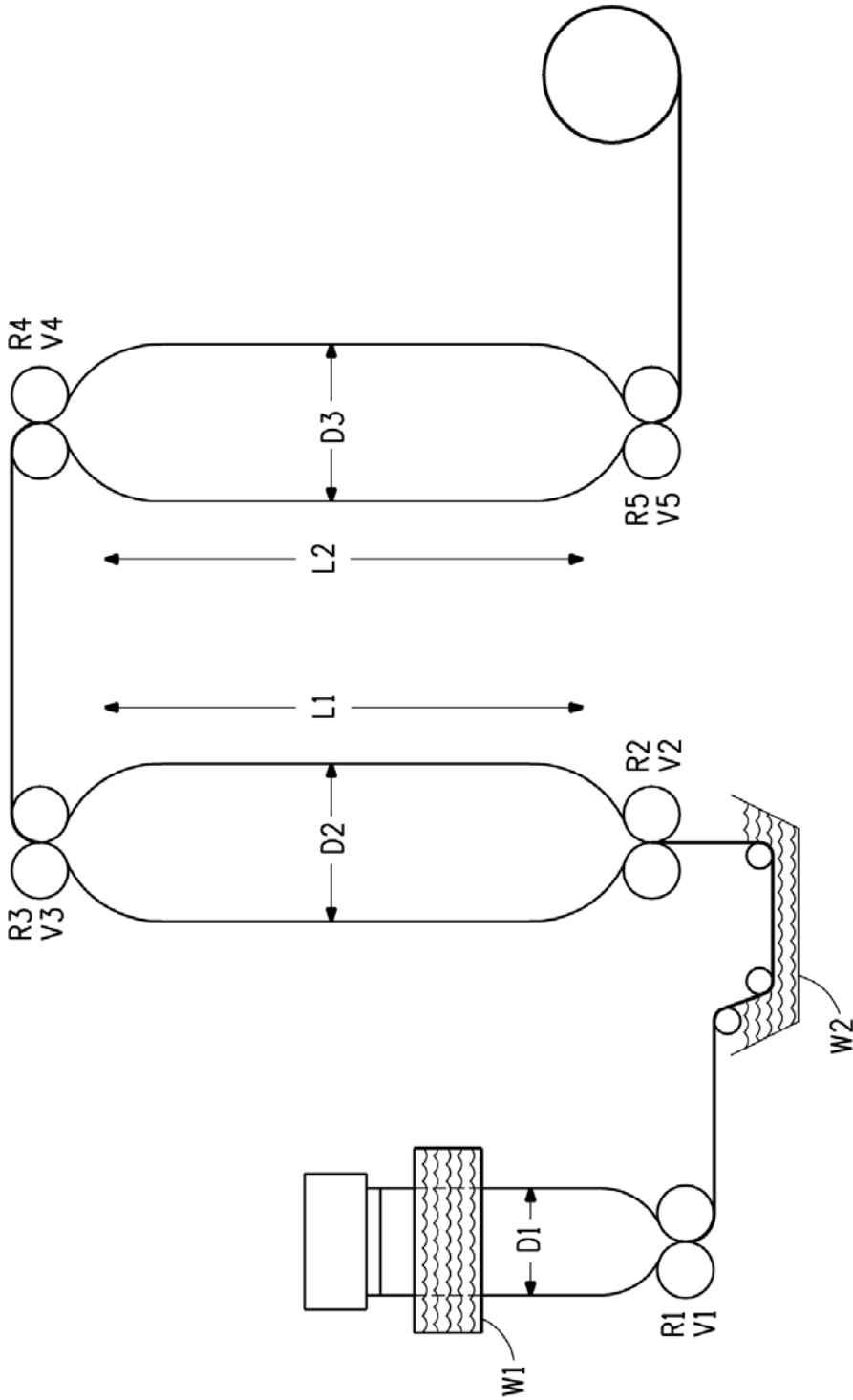


Fig. 1