

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2013/010231 A1

(43) Data de Publicação Internacional
24 de Janeiro de 2013 (24.01.2013) **WIPO | PCT**

- (51) Classificação Internacional de Patentes :
B32B 25/08 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2011/000232
- (22) Data do Depósito Internacional :
18 de Julho de 2011 (18.07.2011)
- (25) Língua de Depósito Internacional : Português
- (26) Língua de Publicação : Português
- (72) Inventor; e
- (71) Requerente : HAIPEK FILHO, Paulo [BR/BR]; Rua Piacá, 136, Alto de Pinheiros, 05465-060 São Paulo - SP (BR).
- (74) Mandatário : DAVID DO NASCIMENTO ADVOGADOS ASSOCIADOS; Av. Paulista, 1294 - 16º Andar, Cerqueira César, 01310-915 São Paulo - SC (BR).
- (81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : CO-EXTRUDED FILM COMPRISING AT LEAST THREE LAYERS AND USE THEREOF

(54) Título : FILME COEXTRUDADO COMPREENDENDO PELO MENOS 3 CAMADAS E USO

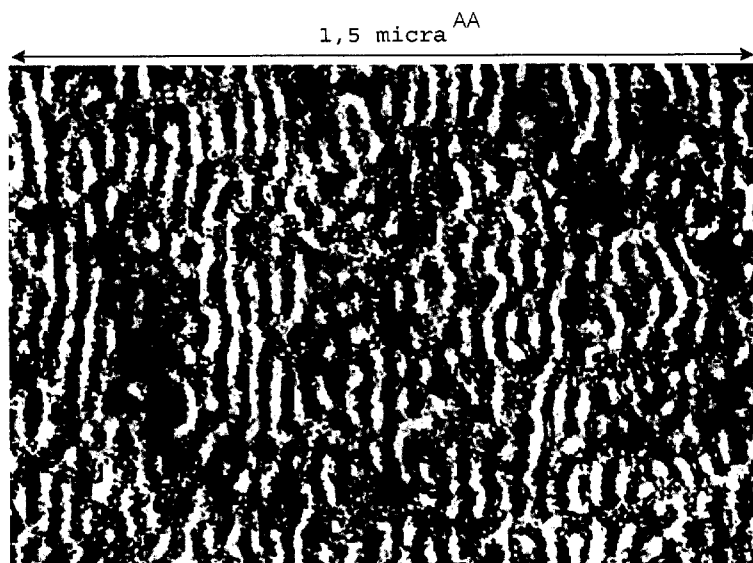


Fig. 1

(57) Abstract : The present invention solves the problems found in the prior art by means of a co-extruded film comprising at least three layers, and characterised in that the inner layer (A) made of polyethylene or polypropylene accounts for 50-80% of the thickness thereof, the outer layers (B) made of a mixture of at least two styrene-butadiene block copolymers account for 10-25% of the thickness thereof, and in that the mixture of block copolymers comprises 5-20% elastomeric thermoplastic block copolymer and 80-95% thermoplastic block copolymer. These films can be used for wrapping candy, and when they are monoaxially oriented they can be used as heat-shrinkable packaging.

(57) Resumo : A presente invenção resolve os problemas da técnica através de um filme coextrudado compreendendo pelo menos 3 camadas, caracterizado por compreender 50 a 80% em espessura na camada interna (A) compreendendo Polietileno ou Polipropileno, 10 a 25% em espessura nas camadas externas (B) compreendendo uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de

estireno-butadieno, em que a dita mistura de copolímeros em bloco compreende entre 5 a 20% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico e entre 80 a 95% de um copolímero em bloco termoplástico. Os ditos filmes podendo ser usados como filmes para embalagens de bala e quando mono-orientados como embalagens termos encolhíveis.



WO 2013/010231 A1

FILME COEXTRUDADO COMPREENDENDO PELO MENOS 3
CAMADAS E USO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo de
5 produção de filmes termoplásticos coextrudados.
Particularmente, filmes coextrudados com propriedades de
rigidez, torção e encolhimento melhoradas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A coextrusão é a extrusão de filmes de múltiplas
10 camadas simultaneamente através do uso de máquinas extrusoras
e de matrizes especiais que combinam os diferentes materiais
em camadas. Esse tipo de extrusão atua de forma a conferir ao
filme final uma combinação das características individuais de
cada um dos materiais componentes da estrutura. É uma técnica
15 bem conhecida e vem sendo largamente utilizada pelos
fabricantes de filmes plásticos.

Diversos tipos de filmes plásticos se utilizam de
polímeros que fornecem propriedades de rigidez ao mesmo e
dentre os polímeros há na técnica o uso do ácido poliláctico
20 PLA, politereftalato de etileno PET e do poliestireno PS para
essa finalidade. Entre os polímeros citados acima, o PS é um
polímero especialmente interessante quando se pensa em filmes
balão coextrudados, e recentemente diversas iniciativas estão
sendo propostas para viabilizar o uso desse polímero para
25 embalagens plásticas. Particularmente o PS é conhecido por
suas propriedades de rigidez, clareza e facilidade de
impressão e as maiores desvantagens do uso do PS em filmes
balão seria sua dificuldade de processamento, principalmente
em se tratando de filmes monocamada. Uma das alternativas
30 para contornar essas dificuldades seria a utilização de uma
ou mais camadas de poliolefinas no filme final ou a
combinação de PS com certos copolímeros que consigam reduzir
suas propriedades indesejáveis.

Particularmente, quando se pensa na produção de embalagens plásticas para balas, necessita-se de uma embalagem que consiga fornecer rigidez (devido ao senso comum de que essas embalagens devem fazer seu barulho característico no ato da abertura), propriedades de torção adequada (que seja um filme que permaneça torcido uma vez fechado) e que seja barato (tanto por seus materiais quanto pelo processo empregado para a produção do mesmo). Esses filmes são geralmente feitos de polipropileno (PP) ou cloreto de polivinila (PVC) e possuem a espessura preferencial entre 30 e 50 µm. Entretanto, esses filmes, quando fabricados com PP, apresentam propriedades ruins de torção, geralmente quebrando e causando um aspecto desagradável ao produto final bem como o PVC encontra restrições de caráter ambiental. Muitas vezes, em virtude da baixa capacidade de torção torna-se necessário o uso de lâminas de metal (e.g. alumínio) para garantir que a embalagem fique torcida de uma forma adequada. Quanto à rigidez, esses filmes também deixam a desejar e altas espessuras são necessárias a fim de se atingir as características desejadas.

Algumas soluções já foram propostas na técnica relativas a fornecerem filmes coextrudados contendo PS para os mais diversos usos e dentre elas:

O documento WO1998052749 revela um filme coextrudado orientado adequado para uso como filme de janela de envelopes de correio, que tem uma camada de poliolefina e uma camada de superfície não lustrosa de poliestireno. O documento descreve que ocorre um aumento na rigidez e na aderência entre as camadas dos filmes quando esses são orientados.

O documento WO1998052749 revela um filme com uma camada núcleo que compreende homopolímero ou copolímero de polipropileno e uma camada externa que compreende uma mistura

de poliestireno e um poliestireno modificado borrachoso. A camada externa também compreende um composto compatibilizante para compatibilizar a camada interna de polipropileno à camada externa de poliestireno. Um dos compostos utilizados
5 como compatibilizantes é copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS).

O documento US2003/0091850 revela um filme multicamada para ser utilizado como um filme de embalagem, laminação ou rótulo produzido por coextrusão que tem duas
10 camadas externas feitas de uma poliolefina, uma mistura de poliolefina ou um copolímero de olefina, e uma camada núcleo que consiste de uma mistura de homopolímeros de estireno e copolímeros bloco de estireno-butadieno-estireno. Adicionalmente, o filme produzido é adequado para um filme de
15 rótulo e um filme de embalagem, particularmente como filme para balas. Em uma realização do documento US2003/0091850 é produzido um filme com 5 camadas em que a camada mais interna compreende uma poliolefina, mistura de poliolefina ou copolímeros de olefina; duas camadas adjacentes à camada mais
20 interna que compreendem homopolímero de estireno e copolímeros bloco de estireno-butadieno-estireno; e duas camadas externas que compreendem poliolefinas, mistura de poliolefinas e/ou copolímeros de olefina.

Dessa forma, a presente invenção visa encontrar
25 alternativas aos filmes plásticos da técnica e que sejam filmes que consigam conciliar alta rigidez, boas características de torção e com baixo consumo de PS. Adicionalmente, a presente invenção visa encontrar filmes que possuam as características acima citadas e que sejam filmes
30 adequados para o uso como embalagens plásticas para as mais diversas finalidades.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção resolve os problemas da técnica

através de um filme coextrudado compreendendo pelo menos 3 camadas, caracterizado por compreender 50 a 80% em espessura na camada interna (A) compreendendo Polietileno ou Polipropileno, 10 a 25% em espessura nas camadas externas (B) compreendendo uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno, em que a dita mistura de copolímeros em bloco compreende entre 5 a 20% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico e entre 80 a 95% de um copolímero em bloco termoplástico.

10 Adicionalmente o dito filme preferencialmente pode ser mono-orientado em taxas de estiro entre 1:1,2 e 1:3,0, proporcionando ainda maior rigidez ao filme final, bem como fornecendo ao dito filme características vantajosas de encolhimento e adesão entre as camadas.

15 O dito filme é adequado como embalagens para bala e, quando dotado das características de estiro, adequado como embalagens de papeis higiênicos e para certos tipos de rótulos termo-encolhíveis.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

20 A figura 1 demonstra uma micrografia de 1,5 micra na horizontal da estrutura do copolímero em bloco termoplástico de estireno-butadieno obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

25 A figura 2 demonstra uma micrografia de 12 micra na horizontal de um poliestireno de alto impacto (HIPS) obtida por MET.

30 A figura 3 demonstra um esquema linear da disposição estrutural das moléculas dentro de um copolímero em bloco termoplástico de estireno-butadieno de acordo com a presente invenção.

 A figura 4 demonstra um esquema frontal da disposição das moléculas dentro de um copolímero em bloco termoplástico de estireno-butadieno de acordo com a presente

invenção.

A figura 5 demonstra um esquema superior da disposição das moléculas dentro de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico de estireno-butadieno de acordo com a presente invenção. (que as "esferas" são blocos de estireno e as "espirais" os blocos de estireno-butadieno)

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

No contexto do presente pedido de patente quando se lê "filme" deve-se entender o mesmo como um material que compreende uma ou mais camadas de polímeros e que tem espessura abaixo de aproximadamente 250 µm.

No contexto do presente pedido de patente quando se lê "copolímero em bloco elastomérico termoplástico" deve-se entender o mesmo como um copolímero que apresenta capacidade de sofrer deformações elásticas devido à distribuição das cadeias do copolímero de estireno-butadieno que passam a se ligar quimicamente a moléculas de estireno, conforme demonstrado na figura 5. Particularmente, a presente invenção utiliza copolímero em bloco elastomérico termoplástico de estireno/butadieno, também conhecido como S-TPE (Styrene thermoplastic elastomer) obtido através da copolimerização de estireno/butadieno em blocos com uma sequência de blocos "rígidos" e "flexíveis" e que contém uma fase contínua de elastômero formada por blocos randômicos internos de poli(estireno/co-butadieno) resultando em uma estrutura com características como as demonstradas na figura 5. Adicionalmente, tal copolímero contém pelo menos 65% de estireno e uma fração de elastômero de pelo menos 70%. A fração elastomérica sendo dotada de uma estrutura tal como definida na figura 5.

No contexto do presente pedido de patente quando se lê "copolímero em bloco termoplástico" deve-se entender o mesmo como um copolímero que é formado pela ligação de blocos

de polímeros diferentes e intercalados de uma forma regular. Particularmente, a presente invenção utiliza copolímeros em bloco termoplásticos de acordo com as estruturas moleculares das figuras 3 e 4. A micrografia da estrutura molecular do copolímero em bloco termoplástico da presente invenção é
5 apresentada na figura 1 e pode-se perceber uma estrutura bastante organizada do mesmo.

A presente invenção resolve os problemas da técnica através de um filme coextrudado compreendendo pelo menos 3
10 camadas, caracterizado por compreender 50 a 80% em espessura na camada interna (A) compreendendo Polietileno ou Polipropileno, 10 a 25% em espessura nas camadas externas (B) compreendendo uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno, em que a dita mistura de
15 copolímeros em bloco compreende entre 5 a 20% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico e entre 80 a 95% de um copolímero em bloco termoplástico.

Essa disposição de camadas e materiais atua ocasionando um aumento significativo da rigidez,
20 principalmente quando se leva em conta a pequena quantidade de copolímero de estireno-butadieno (tanto rígido quanto borrachoso) utilizada em comparação aos filmes atualmente utilizados na técnica, ou seja, com um material rígido nas camadas externas e um material de preenchimento na camada
25 interna.

Entretanto, o uso de uma camada externa contendo unicamente um copolímero em bloco rígido ainda possui os inconvenientes de conter diversas das características indesejáveis inerentes ao PS (fácil quebra e difícil
30 processamento), bem como ainda há a necessidade de melhorar a interação com a camada de PE ou PP presente no núcleo do filme. A presente invenção contorna esse problema da técnica através da combinação do dito copolímero em bloco rígido

misturado com um copolímero em bloco borrachoso. A adição desse novo copolímero em bloco elastomérico termoplástico diminui a rigidez característica que a utilização do poliestireno ocasiona e melhora a processabilidade do filme durante sua produção e um aumento da interação entre as camadas externas e a camada interna.

Dessa forma, o filme da presente invenção consegue fornecer filmes com alta rigidez, porém, com uma diminuição considerável das dificuldades de processamento inerentes ao poliestireno.

O material de preenchimento consiste a princípio de Polietileno ou Polipropileno, podendo ser facilmente substituído por outras poliolefinas que possam sofrer uma interação adequada com os copolímeros em bloco usados na presente invenção.

Os copolímeros em bloco termoplástico e elastomérico termoplástico da presente invenção (cuja morfologia encontra-se na micrografia da figura 1) possuem morfologias e estruturas moleculares bastante distintas dos copolímeros de estireno-butadieno enxertados, em geral, conhecidos pela sigla HIPS (High Impact Polystyrene) da figura 2). As diferenças na morfologia e estrutura molecular entre os copolímeros em bloco e copolímeros enxertados são responsáveis pelas distintas propriedades físico-químicas, como tenacidade, transparência, viscosidade, brilho, etc.

Os copolímeros usados nas camadas externas da presente invenção são copolímeros em bloco estireno-butadieno. Esses copolímeros possuem uma polaridade elevada quando comparados com outros copolímeros em bloco similares como SBS ou SEBS e atuam de forma a aumentar a compatibilidade da camada que contém o PE ou PP e camadas de copolímeros, aumentando a adesão entre as mesmas de uma forma proporcional a participação dos copolímeros na formulação.

Em uma realização preferida o dito filme pode ser mono-orientado em taxas de estiro entre 1:1,3 e 1:3,0. Esse estiro, fornecendo assim ao dito filme características vantajosas de rigidez que serão somadas as características já inerentes do filme multicamada, além de fornecer uma maior adesão entre as camadas de copolímeros e o PE. Adicionalmente, esses filmes por se encontrarem em um estado tensionado após seu processamento, são considerados ótimos filmes termo-encolhíveis, ou seja, filmes que quando da aplicação de uma temperatura próxima a sua temperatura de estabilização térmica, ou seja, aquela temperatura a que foi submetido o filme logo após o processo de mono-orientação, sofrem um encolhimento controlado no sentido de sua orientação. Tais filmes são particularmente úteis quando se pensa em embalagens para papéis higiênicos.

Em uma realização preferida o dito filme é um filme de 3 camadas compreendendo uma camada interna de PE ou PP, camadas externas compreendendo uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno e em que a mistura de copolímeros em bloco compreende de 5 a 20% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico e 80 a 95% de um copolímero em bloco termoplástico.

Em uma realização preferida a dita mistura de copolímeros em bloco compreende de 7 a 15% de copolímero em bloco elastomérico termoplástico e 93 a 85% do copolímero em bloco termoplástico, mais preferivelmente de 7 a 10% de copolímero em bloco elastomérico termoplástico e 93 a 90% do copolímero em bloco termoplástico.

Em uma realização preferida a camada interna contendo PE ou PP, adjacente à camada contendo a uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno é uma camada interna com até 10% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico. Ou seja, para filmes com 5

camadas, somente as camadas que estão adjacentes à camada externa conforme descrita na presente invenção conterão até 10% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico.

Os filmes da presente invenção podem ser aditivados com controladores do coeficiente de atrito do filme, de aditivos antibloqueio, de aditivos antiestáticos, de aditivos destinados a conferir uma cor específica ao produto final, entre outros.

Os filmes da presente invenção são extrudados com espessuras entre 18 e 180 micrometros, preferencialmente entre 22 e 100 micrometros. Quando os ditos filmes são orientados esses filmes possuem espessuras entre 15 e 60 micrometros, preferencialmente entre 18 e 45 micrometros.

Em uma realização preferida os filmes da presente invenção possuem uma disposição de espessura entre as camadas de acordo com a tabela 1:

| Camada | Material | % da espessura total |
|-------------|---|----------------------|
| B (externa) | PS _{rígido} + PS _{borrachoso} | 10 - 25 |
| A (interna) | PE ou PP | 50 - 80 |
| B (externa) | PS _{rígido} + PS _{borrachoso} | 10 - 25 |

As ditas espessuras sendo sempre as mesmas nas camadas externas a fim de se evitar que ocorra um efeito de "encanoamento" do filme.

Dessa forma, pode-se perceber que os filmes da presente invenção, devido a disposição específica de composição de polímeros e de sua disposição de camadas, conseguem fornecer filmes que reduzem significativamente a quantidade de copolímero de poliestireno empregado para que se consiga propriedades de rigidez adequadas para as finalidades acima.

EXEMPLOS

O presente exemplo é fornecido de forma a demonstrar a produção dos filmes da presente invenção bem como algumas das propriedades finais do dito filme.

Preparação do filme:

5 As camadas externas foram preparadas a partir de uma mistura de dois tipos de poliestireno (copolímero poliestireno-butadieno rígido de densidade de $1,01 \text{ g/cm}^3 = 89,5\%$, copolímero de poliestireno-butadieno borrachoso de densidade $0,998 \text{ g/cm}^3$ (7%), agente deslizando (1,5%), agente antibloqueio (1,5%) e agente auxiliar de fluxo (0,5%). A
10 camada central foi preparada a partir de uma mistura de 30% de polietileno linear de baixa densidade metalocênico e 70% de polietileno de baixa densidade.

Utilizou-se uma coextrusora (marca Carnevalli) de 3
15 camadas com uma matriz de 400 mm de diâmetro com abertura de lábio de 1,3 mm. A largura do filme foi de 1360 mm o que corresponde a uma razão de insuflamento de 1:2,16.

As camadas externas (B) foram produzidas com a mesma espessura (6 micra) e a camada interna (A) com 18 micra
20 o que, em outras palavras significa que cada uma das camadas externas (B) corresponde a 20% da espessura total de do filme e a camada interna (A) corresponde a 60% da espessura total do filme. A espessura total do filme extrudado foi de 30 micra.

25 Mono-orientação:

Foi realizada em equipamento de mono-orientação longitudinal utilizando uma taxa de estiro de 1: 1,363. Tal taxa de estiro reduziu a espessura original do filme de 30 micra para 22 micra. O processo de estiro foi realizado na
30 velocidade de 45 m/min na entrada do equipamento, temperatura de pré-aquecimento de $97 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de estiro de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e estabilização a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

A tabela 2 que demonstra algumas das características e propriedades do filme produzido pela presente invenção:

| Característica | Norma | | Valor |
|----------------------------|------------|-----|----------|
| Densidade | | | 0,956 |
| Tensão de ruptura | | | |
| | ASTM D 882 | DM | > 20 Mpa |
| | ASTM D 882 | DT | > 8 MPa |
| Alongamento na ruptura | | | |
| | ASTM D 882 | DM | 80% |
| | ASTM D 882 | DT | > 300% |
| Opacidade (22 micrometros) | D 1003 | | < 3% |
| Brilho | D 2457 | 60° | > 140 |
| Encolhimento (130 °C) | | DM | > 65% |
| | | DT | < 10% |

DM = (Direção da máquina)

5 DT = (Direção transversal)

As presentes normas de medição das propriedades dos filmes obtidos pela presente invenção são de acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM).

10 Cabe ressaltar ainda que, embora a invenção tenha sido descrita em relação ao que é atualmente considerado como a realização mais prática e preferida, deve ficar compreendido que a invenção não deve ser limitada à realização apresentada, mas ao contrário, se presta a cobrir várias modificações e arranjos equivalentes incluídos dentro
 15 do caráter e do âmbito das reivindicações anexas. Por conseguinte, o âmbito das reivindicações anexas deverá estar de acordo com uma interpretação mais ampla, de modo a abranger todas essas modificações e ajustes semelhantes.

REIVINDICAÇÕES

1. Filme coextrudado de pelo menos 3 camadas, caracterizado por compreender:

5 50 a 80% em espessura na camada interna (A) compreendendo PE ou PP;

10 a 25% em espessura nas camadas externas (B) compreendendo uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno; em que

10 a dita mistura de copolímeros em bloco compreende entre 5 a 20% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico e entre 80 a 95% de um copolímero em bloco termoplástico.

15 2. Filme, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que o dito filme é um filme de 3 camadas compreendendo:

50 a 80% em espessura na camada interna (A) compreendendo PE ou PP;

20 10 a 25% em espessura nas camadas externas (B) compreendendo uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno; em que

a dita mistura de copolímeros em bloco de (SB) compreende de 5 a 20% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico e 80 a 95% de um copolímero em bloco termoplástico.

25 4. Filme, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado em que a dita mistura de copolímeros em bloco SB compreende de 7 a 15% de copolímero em bloco elastomérico termoplástico e 93 a 85% do copolímero em bloco termoplástico.

30 5. Filme, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado em que a dita mistura de copolímeros em bloco SB compreende de 7 a 10% de copolímero em bloco elastomérico termoplástico e 93 a 90% do copolímero em bloco

termoplástico.

6. Filme, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que o dito filme é adicionalmente mono-orientado em taxas de estiro entre 1:1,3 a 1:3,0.

5 7. Filme, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado em que o dito filme é mono-orientado em taxas de estiro entre 1:1,3 e 1:2,0.

8. Filme coextrudado de pelo menos 3 camadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a dita
10 camada interna contendo PE ou PP, adjacente à camada contendo a uma mistura de pelo menos dois copolímeros em bloco de estireno-butadieno é uma camada com até 10% de um copolímero em bloco elastomérico termoplástico.

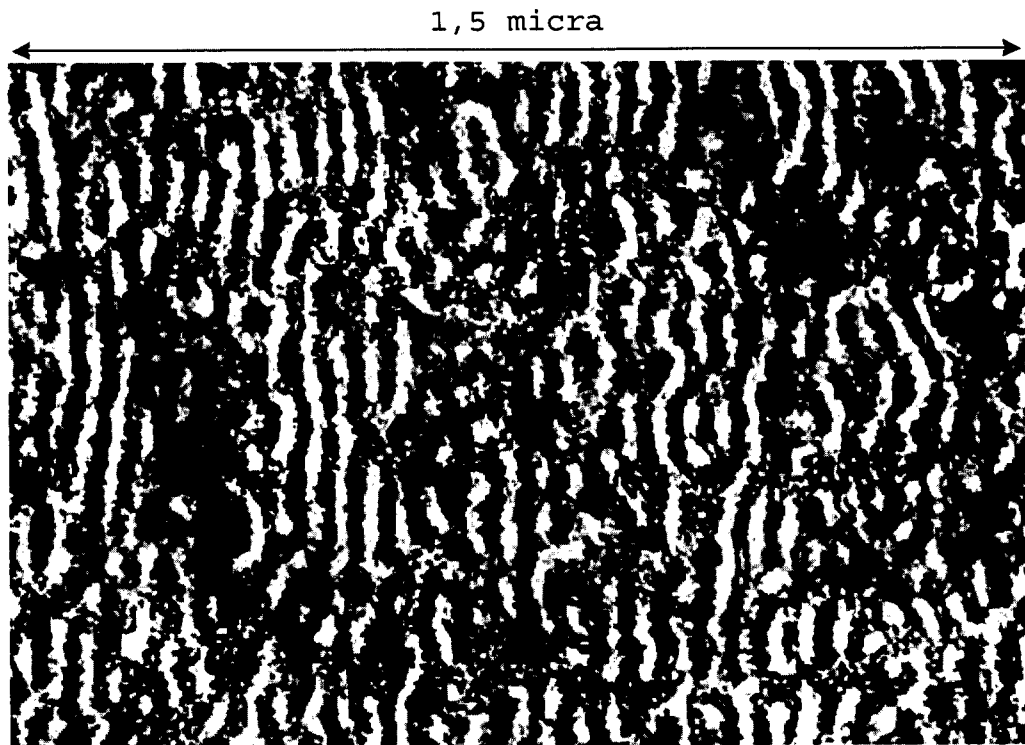
9. Uso de um filme tal como definido na
15 reivindicação 1 ou 2, caracterizado por ser para embalagens de bala.

10. Uso de um filme tal como definido na reivindicação 6, caracterizado por ser para embalagens termo-
20 encolhíveis.

20

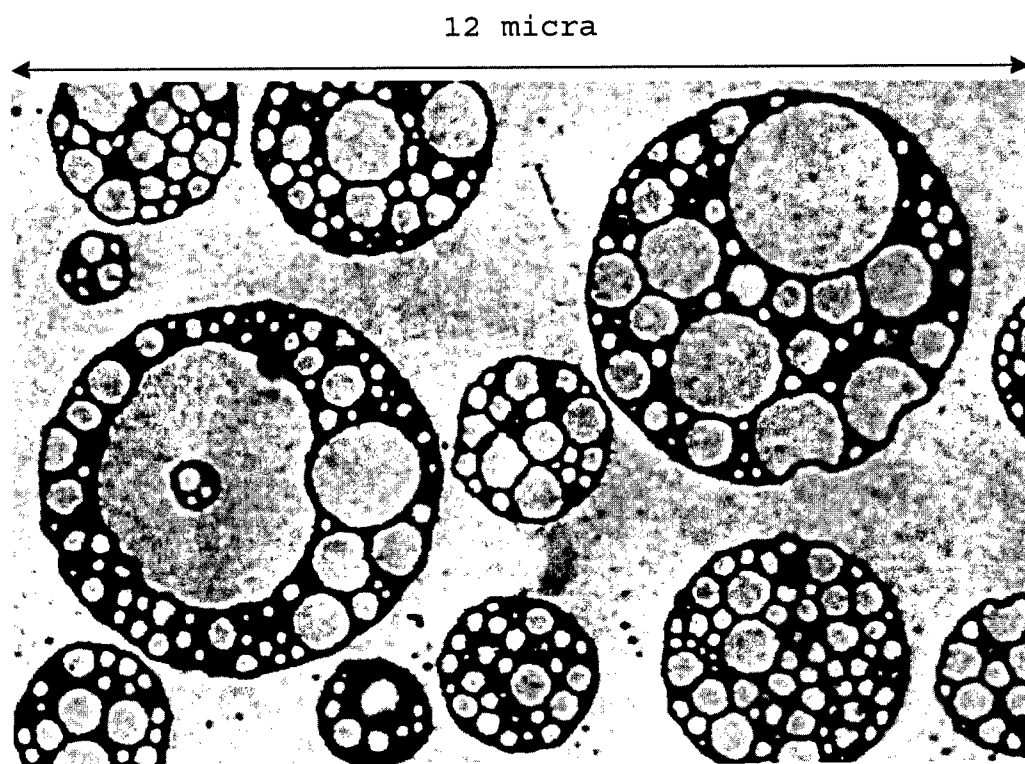
25

30



5

Fig. 1



10

Fig. 2

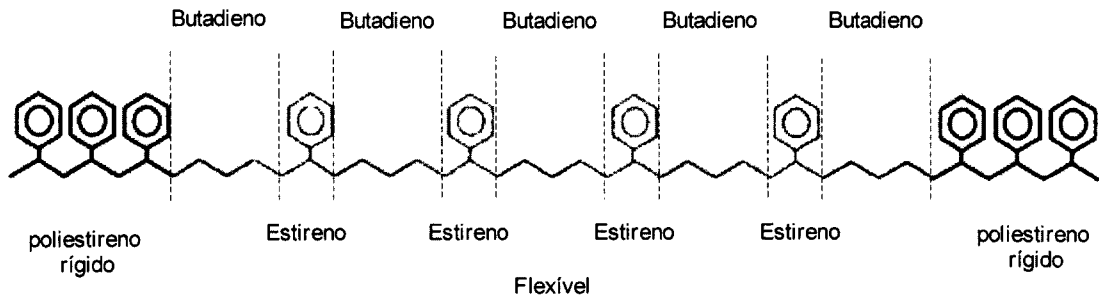


Fig. 3

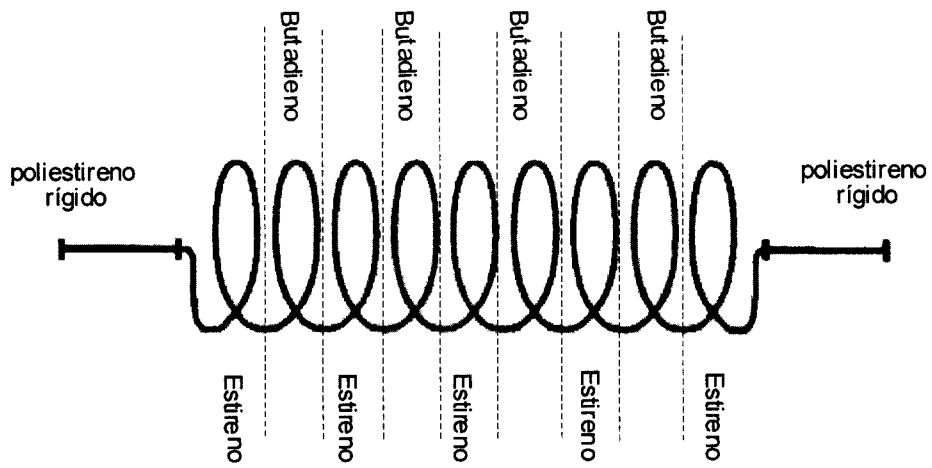


Fig. 4

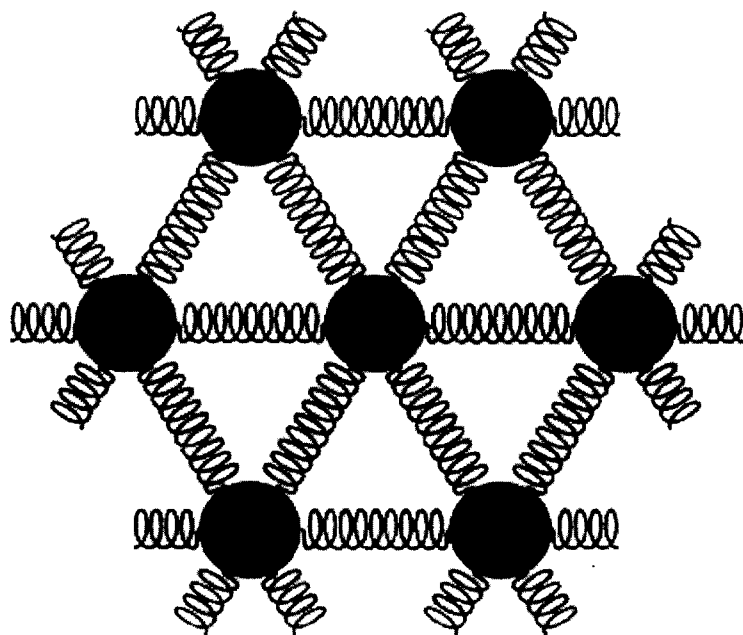


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2011/000232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 25/08 (2006.01), B32B 27/32 (2006.01), C08J 5/18 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

INPI-BR

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC e PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 2004024433 A2 (RATTA VARUN [US]) 25 March 2004 (2004-03-25) abstract; page 3, line 28 - page 4, line 10; page 6, line 1 page 7, line 22; claims | 1 to 8 |
| Y | EP 1138604 A1 (FINA RESEARCH [BE]) 04 October 2001 (2001 - 10-04) abstract; claims | 1 to 8 |
| Y | EP 1306209 A1 (NORDENIA DEUTSCHLAND GRONAU [DE]) 02 May 2003 (2003-05-02) ***The whole document*** | 1 to 10 |
| A | US 6060136 A (CRYOVAC INC [US]) 09 May 2000 (2000-05-09) ***The whole document*** | 1 to 10 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2011

Date of mailing of the international search report

26 September 2011

Name and mailing address of the ISA/

INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIALRua Mayrink Veiga nº 9, 18º andar
cep: 20090-050, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Facsimile No.

Authorized officer

Airton José de Luna

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2011/000232

| | | | |
|------------------|------------|--|--|
| WO 2004024433 A2 | 2004-03-25 | AU 2003268092 A1 BR 0314444 A CN 1681650 A EP 1539489 A2 JP 2005538867 A JP 4495590 B2 KR 20050049494 A MX PA05002885 A US 2006057410 A1 WO 2004024433 A3 | 2004-04-30 2005-07-19 2005-10-12 2005-06-15 2005-12-22 2010-07-07 2005-05-25 2005-10-05 2006-03-16 2004-09-16 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP 1138604 A1 | 2001-10-04 | AU 8959901 A EP 1417130 A1 US 2004126520 A1 WO 0189939 A1 | 2001-12-03 2004-05-12 2004-07-01 2001-11-29 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP 1306209 A1 | 2003-05-02 | DE 10152865 A1 DE 50200693 D1 EP 1306209 B1 US 2003091850 A1 US 6783842 B2 | 2003-05-15 2004-09-02 2004-07-28 2003-05-15 2004-08-31 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| US 6060136 A | 2000-05-09 | AT 228433 T AU 690671 B2 AU 720875 B2 AU 726242 B2 AU 1830597 A AU 2231295 A AU 7444496 A BR 9507252 A BR 9611097 A BR 9707386 A CA 2127409 A1 CA 2234104 A1 CA 2245678 A1 DE 69717421 D1 EP 0752930 A1 EP 0871571 A1 EP 0880437 A1 JP 11513623 T MX 9604117 A MX 9806308 A NZ 283867 A NZ 321150 A NZ 331140 A US 5491019 A US 5638660 A US 5849127 A US 5962092 A US 6294210 B1 US 6517950 B1 WO 9526269 A1 WO 9713640 A1 WO 9728964 A1 | 2002-12-15 1998-04-30 2000-06-15 2000-11-02 1997-08-28 1995-10-17 1997-04-30 1997-09-02 1999-07-13 1999-07-20 1995-09-29 1997-04-17 1997-08-14 2003-01-09 1997-01-15 1998-10-21 1998-12-02 1999-11-24 1997-09-30 1998-11-29 1998-02-26 2000-02-28 1999-08-30 1996-02-13 1997-06-17 1998-12-15 1999-10-05 2001-09-25 2003-02-11 1995-10-05 1997-04-17 1997-08-14 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2011/000232

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B32B 25/08 (2006.01), B32B 27/32 (2006.01), C08J 5/18 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B32B

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

INPI-BR

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC e PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoria* | Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado | Relevante para as reivindicações Nº |
|------------|--|-------------------------------------|
| X | WO 2004024433 A2 (RATTA VARUN [US]) 25 março 2004 (2004-03-25) resumo; página 3, linha 28 – página 4, linha 10; página 6, linha 1 – página 7, linha 22; reivindicações | 1 a 8 |
| Y | EP 1138604 A1 (FINA RESEARCH [BE]) 04 outubro 2001 (2001-10-04) resumo; reivindicações | 1 a 8 |
| Y | EP 1306209 A1 (NORDENIA DEUTSCHLAND GRONAU [DE]) 02 maio 2003 (2003-05-02) ***todo documento*** | 1 a 10 |

Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C

Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

- "A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.
- "E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional
- "L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial
- "O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.
- "P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

- "I" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.
- "X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.
- "Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.
- "&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

25 agosto 2011

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

260911

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 18º andar
cep: 20090-050, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Nº de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Airton José de Luna

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2011/000232

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoria* | Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado | Relevante para as reivindicações N° |
|------------|---|-------------------------------------|
| A | US 6060136 A (CRYOVAC INC [US]) 09 maio 2000 (2000-05-09) ***todo documento*** ----- | 1 a 10 |

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº

PCT/BR2011/000232

| Documentos de patente citados no relatório de pesquisa | Data de publicação | Membro(s) da família de patentes | Data de publicação |
|--|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| WO 2004024433 A2 | 2004-03-25 | AU 2003268092 A1 | 2004-04-30 |
| | | BR 0314444 A | 2005-07-19 |
| | | CN 1681650 A | 2005-10-12 |
| | | EP 1539489 A2 | 2005-06-15 |
| | | JP 2005538867 A | 2005-12-22 |
| | | JP 4495590 B2 | 2010-07-07 |
| | | KR 20050049494 A | 2005-05-25 |
| | | MX PA05002885 A | 2005-10-05 |
| | | US 2006057410 A1 | 2006-03-16 |
| | | WO 2004024433 A3 | 2004-09-16 |
| EP 1138604 A1 | 2001-10-04 | AU 8959901 A | 2001-12-03 |
| | | EP 1417130 A1 | 2004-05-12 |
| | | US 2004126520 A1 | 2004-07-01 |
| | | WO 0189939 A1 | 2001-11-29 |
| EP 1306209 A1 | 2003-05-02 | DE 10152865 A1 | 2003-05-15 |
| | | DE 50200693 D1 | 2004-09-02 |
| | | EP 1306209 B1 | 2004-07-28 |
| | | US 2003091850 A1 | 2003-05-15 |
| | | US 6783842 B2 | 2004-08-31 |
| US 6060136 A | 2000-05-09 | AT 228433 T | 2002-12-15 |
| | | AU 690671 B2 | 1998-04-30 |
| | | AU 720875 B2 | 2000-06-15 |
| | | AU 726242 B2 | 2000-11-02 |
| | | AU 1830597 A | 1997-08-28 |
| | | AU 2231295 A | 1995-10-17 |
| | | AU 7444496 A | 1997-04-30 |
| | | BR 9507252 A | 1997-09-02 |
| | | BR 9611097 A | 1999-07-13 |
| | | BR 9707386 A | 1999-07-20 |
| | | CA 2127409 A1 | 1995-09-29 |
| | | CA 2234104 A1 | 1997-04-17 |
| | | CA 2245678 A1 | 1997-08-14 |
| | | DE 69717421 D1 | 2003-01-09 |
| | | EP 0752930 A1 | 1997-01-15 |
| | | EP 0871571 A1 | 1998-10-21 |
| | | EP 0880437 A1 | 1998-12-02 |
| | | JP 11513623 T | 1999-11-24 |
| | | MX 9604117 A | 1997-09-30 |
| | | MX 9806308 A | 1998-11-29 |
| | | NZ 283867 A | 1998-02-26 |
| | | NZ 321150 A | 2000-02-28 |
| | | NZ 331140 A | 1999-08-30 |
| | | US 5491019 A | 1996-02-13 |
| | | US 5638660 A | 1997-06-17 |
| | | US 5849127 A | 1998-12-15 |
| | | US 5962092 A | 1999-10-05 |
| | | US 6294210 B1 | 2001-09-25 |
| | | US 6517950 B1 | 2003-02-11 |
| | | WO 9526269 A1 | 1995-10-05 |
| | | WO 9713640 A1 | 1997-04-17 |

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional Nº
PCT/BR2011/000232

| Documentos de patente citados no relatório de pesquisa | Data de publicação | Membro(s) da família de patentes | Data de publicação |
|--|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| | | WO 9728964 A1 | 1997-08-14 |