



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0716289-8 B1**

**(22) Data do Depósito:** 31/10/2007

**(45) Data de Concessão:** 24/04/2018



★ B R P I 0 7 1 6 2 8 9 B 1 ★

---

**(54) Título:** PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM FILME POLIMÉRICO COMPOSTO TERMICAMENTE VEDÁVEL, FILMES POLIMÉRICOS COMPOSTOS COEXTRUDADOS TERMICAMENTE VEDÁVEIS, USO DE UM FILME COMPOSTO, RECIPIENTE VEDADO E PRODUTO ALIMENTÍCIO

**(51) Int.Cl.:** B32B 27/08; B32B 27/36; B32B 1/02

**(30) Prioridade Unionista:** 01/11/2006 GB 0621777.2, 16/08/2007 GB 0716014.6

**(73) Titular(es):** DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP

**(72) Inventor(es):** MICHAEL R. BERRY; WILLIAM J. BRENNAN; FENGHUA DENG; DANIEL C. SANDERS

**“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM FILME POLIMÉRICO  
COMPOSTO TERMICAMENTE VEDÁVEL, FILMES POLIMÉRICOS  
COMPOSTOS COEXTRUDADOS TERMICAMENTE VEDÁVEIS, USO DE UM  
FILME COMPOSTO, RECIPIENTE VEDADO E PRODUTO ALIMENTÍCIO”**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A invenção se refere, de forma geral, a uma embalagem, particularmente embalagem de produtos alimentícios e, particularmente, produtos alimentícios que podem ser cozidos ou esquentados no forno. A invenção se refere, entre outras coisas, a um filme polimérico com múltiplas camadas adequado para uso como embalagem para um recipiente, particularmente um recipiente de refeições que podem ser cozidas ou esquentadas no forno, prontas para servir. Particularmente, a invenção se refere, a um filme com múltiplas camadas termicamente vedável a e descamável de um recipiente. A invenção ainda se refere à embalagem para produtos alimentícios frescos e congelados, particularmente carne e peixe.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] Recipientes plásticos têm sido crescentemente usados em aplicações de embalagem, tal como embalagem de alimentos e, em particular, para embalagem de alimentos de conveniência, por exemplo, refeições congeladas prontas para servir as quais podem ser aquecidas em um forno de microondas ou em um forno convencional ou ambos. Um recipiente o qual é adequado para uso em um forno de microondas ou um forno convencional é, em geral, referido como "duplamente congelado". Frequentemente, o recipiente plástico é uma bandeja de APET/CPET (um material composto tendo uma camada de tereftalato de polietileno amorfo por cima de uma camada de tereftalato de polietileno cristalino). Recipientes de poliestireno e polipropileno também têm sido usados. O recipiente plástico é, em geral, usado em associação com uma tampa a qual veda o recipiente de forma a impedir

vazamento e secagem dos conteúdos embalados durante armazenamento. Além disso, a tampa não deverá aderir aos conteúdos embalados e deverá ser capaz de suportar o calor gerado no forno. Tais tampas de recipiente normalmente compreendem um filme com múltiplas camadas, frequentemente referido como "filme de formação de tampa", o qual compreende um substrato polimérico flexível, tal como um filme de poliéster biaxialmente orientado e uma camada de revestimento termicamente vedável.

[003] A fabricação de recipientes vedados usando filmes de formação de tampa envolve a formação de uma vedação entre o filme de formação de tampa e o recipiente. Essa vedação é formada colocando a tampa por cima do recipiente e aplicando calor e pressão de forma a amolecer ou fundir a camada de revestimento vedável, de modo que ela adere à superfície do recipiente e forma uma vedação efetiva entre a tampa e o recipiente. A vedação deve ser forte o bastante para prevenir vazamento dos conteúdos. A tampa de filme deverá ser descamável do recipiente pelo consumidor e, em tais casos, a vedação deve ser forte o bastante para prevenir vazamento dos conteúdos, mas não tão forte que resulte em dificuldades na remoção da tampa quando o recipiente tem de ser aberto. Em particular, a tampa não deverá dilacerar durante descamação, o que poderia resultar em porções da tampa em filme caindo nos conteúdos do recipiente, desse modo, contaminando o alimento. Uma vedação forte e propriedades de fácil descamação, isto é, uma descamação limpa, pode ser requerida em temperaturas baixas, por exemplo, ambiente, e alta, por exemplo, após aquecimento dos conteúdos alimentícios embalados em um forno. Além disso, quando de distribuição de um produto alimentício no recipiente a ser vedado, sólidos ou líquidos do produto alimentício ou outros contaminantes podem entrar em contato com e permanecer sobre a superfície superior da tampa do recipiente, o qual tem de ser vedado ao filme de formação de tampa. Isso pode resultar em pobres

propriedades de vedação entre o recipiente e a tampa e, eventualmente, uma embalagem fraca em geral. Um filme com bom desempenho a esse respeito, isto é, o qual mostra boas propriedades de vedação, a despeito da presença de contaminantes entre a tampa e o recipiente, é dito como exibindo boa "vedação sem contaminação" e isso é outra propriedade desejável para esses filmes de formação de tampa termicamente vedáveis. Em filmes de formação de tampa convencionais, esse problema é, tipicamente, considerado aumentando a espessura da camada de vedação térmica, por exemplo, para cerca de 25  $\mu\text{m}$  ou acima, o que é economicamente desvantajoso.

[004] Também é desejável que a embalagem seja tal que ela não proporciona ao consumidor a impressão de que a embalagem, de alguma forma, deteriorou como um resultado das altas temperaturas experimentadas durante o ciclo de cozimento. Assim, é desejável que um filme de embalagem transparente não enbranqueça durante o ciclo de cozimento.

[005] Outra propriedade de vedação desejável é a característica de boa adesão de "solda a quente". Essa propriedade mede, essencialmente, a velocidade na qual uma ligação termicamente vedável é formada quando um filme termicamente vedável aquecido e amolecido (ou fundido) é contatado com a superfície a qual ele tem de ser vedado. A adesão de solda a quente, portanto, corresponde essencialmente à propriedade de resistência da vedação termicamente ligada, mas em que a adesão de solda a quente é medida após um intervalo de tempo muito menor (tipicamente 0,1 segundo) após uma ligação termicamente vedável ser iniciada. A resistência de ligação termicamente vedável é medida uma vez que a ligação termicamente vedável tenha sido completamente formada e normalmente após a ligação termicamente vedável ter esfriado para a temperatura ambiente e pode ser referida como a "resistência da ligação termicamente vedável a frio". Boa adesão de solda a quente é importante para embalagem rápida, eficiente e

confiável. Além disso, em circunstâncias onde o alimento a ser embalado é suficientemente volumoso, de modo que ele se projeta acima da tampa do recipiente, a formação de uma ligação termicamente vedável rápida é desejada. Tipicamente, a adesão de solda a quente é aproximadamente proporcional à resistência de ligação termicamente vedável a frio mas, embora seja desejável maximizar a adesão de solda a quente, se a adesão de solda a quente é muito alta, então, a resistência de ligação termicamente vedável a frio pode ser muito forte para permitir uma descamação fácil e limpa. Em geral, a adesão de solda a quente aumenta à medida que o peso molecular do polímero termicamente vedável aumenta. Muitos polímeros termoplásticos mostram adesão de solda a quente até algum grau, embora em diferentes temperaturas e viscosidades.

[006] Em muitos filmes do estado da técnica, a camada termicamente vedável é aplicada ao substrato usando um solvente orgânico ou uma dispersão ou solução aquosa. O uso de solventes orgânicos é, em geral, desvantajoso porque eles podem ser prejudiciais, perigosos em uso ou tóxicos e prejudiciais ao ambiente. Além disso, filmes feitos dessa forma frequentemente contêm uma quantidade residual de solvente e, assim, podem não ser adequados para uso em aplicações onde eles entram em contato com produtos alimentícios. O uso de solventes orgânicos usualmente envolve uma etapa de revestimento "off-line", isto é, após qualquer operação de estiramento e subsequente cura térmica empregadas durante a fabricação do substrato, uma vez que tais solventes podem causar aderência ou bloqueio do filme durante as operações de enrolamento normais usadas durante fabricação do filme. O uso de uma dispersão ou solução aquosa, tal como no processo do WO-A-96/19333, evita o uso de quantidades substanciais de solventes orgânicos; permite o uso de um processo de revestimento "in-line" mais econômico e eficiente, isto é, em que a camada de revestimento é aplicada

antes do substrato de filme ser estirado ou entre as etapas de estiramento de um processo de estiramento biaxial; mas está limitado a composições de revestimento as quais são solúveis ou adequadamente dispersíveis em água. Um processo in-line evita o uso de outras etapas de aquecimento ou secagem as quais são encontradas em processos de revestimento off-line, particularmente processos de revestimento com solvente off-line. Esses processos podem enfraquecer o filme e deteriorar as propriedades de tensão. Em geral, um filme revestido in-line tem, portanto, propriedades mecânicas superiores. Filmes termicamente vedáveis também têm sido fabricados através de outras técnicas de revestimento in-line. Por exemplo, o GB-2024715 divulga a aplicação de um material poliolefínico sobre um substrato poliolefínico usando uma técnica de revestimento-extrusão entre as operações de estiramento longitudinal e transversal (revestimento "interextração"). Um processo para o revestimento-extrusão interextração in-line de poliolefinas sobre um substrato de poliéster para produzir um filme termicamente vedável é divulgado no GB-1077813. O US-4333968 divulga um método para o revestimento por extrusão interextração de um copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) sobre um substrato de polipropileno para proporcionar um filme descamável termicamente vedável.

[007] Outro aspecto dos filmes para embalagem divulgados aqui é seu uso como uma embalagem "cook-in", na qual um produto alimentício é pré-cozido e enviado ao atacadista, varejista ou consumidor. Embalagem "cook-in" pode compreender uma bandeja dentro da qual é disposto o produto alimentício e um filme de formação de tampão polímero termicamente vedado à bandeja ou pode compreender um filme ou saco polimérico o qual forma o todo da embalagem em torno do produto alimentício. Esses tipos de produtos alimentícios podem ser aquecidos em um forno convencional ou microondas, sem a necessidade de que o consumidor remova a embalagem antes de

aquecimento. Assim, é conhecido embalar a refeição crua em sacos de filme polimérico retráteis os quais são termo-retráteis em torno da refeição e o consumidor cozinha a refeição enquanto ela permanece na embalagem. Tal embalagem "cook-in" vem se tornando crescentemente popular, uma vez que ela reduz a quantidade de tempo gasto no preparo de refeições e requer pouca habilidade do consumidor para cozimento. Embalagem do tipo descrito acima foi divulgada, entre outras coisas, na US-4820536, US-5552169, US-6623821, US-2003/0021870-A1, WO-2003/061957-A1, WO-02/26493-A1 e WO-03/026892-A1. O conceito "cook-in" é particularmente desejável, uma vez que ele evita a necessidade de que o consumidor manipule a carne ou peixe cru, o que alguns consumidores acham desagradável. Além disso, a manipulação de carne ou peixe cru é uma preocupação crescente de uma perspectiva de segurança do alimento e um produto alimentício "cook-in" pré-embalado reduz o risco de contaminação.

[008] A conveniência para o consumidor também pode ser aumentada, uma vez que instruções para cozimento podem ser fornecidas em associação com o produto embalado. Além disso, a pré-embalagem de produtos alimentícios pode ser usada como um mecanismo de controle de porção, o qual vem se tornando desejável em um mercado crescentemente consciente com a saúde. A pré-embalagem também pode melhorar a conveniência para o consumidor permitindo uma redução na duração do ciclo de cozimento, ao mesmo tempo em que assegura que o produto alimentício embalado pode ser apropriada e seguramente cozido, permitindo que os conteúdos alimentícios obtenham uma temperatura central suficientemente alta para matar patógenos e bactérias. Contudo, também é importante equilibrar a conveniência da embalagem "cook-in" com as características de sabor e textura do produto alimentício cozido e seria também desejável proporcionar

aos consumidores produtos alimentícios "cook-in" pré-embalados temperados ou marinados.

[009] Em algumas circunstâncias, também é requerido que filmes vedantes sejam retráteis ou termoformáveis e nem todos os processos de fabricação convencionais para fabricação de filmes vedantes será adequado. Por exemplo, um filme vedante de poliéster não-retrátil pode ser feito através de revestimento por solvente de uma camada vedante de copoliéster sobre um filme de base de PET não retrátil. Contudo, o revestimento por solvente de tal copoliéster sobre uma camada de base de PET retrátil ou uma camada de base de PET termoformável é difícil porque a quantidade de calor que pode ser aplicada ao substrato de base é muito limitada.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

[010] É um objetivo da presente invenção se dirigir a um ou mais dos problemas mencionados acima e proporcionar um meio de embalagem aperfeiçoado e mais econômico, particularmente para produtos alimentícios, particularmente produtos alimentícios que podem ser cozidos ou esquentados no forno e, em particular, para uma refeição que pode ser cozida ou esquentada no forno, pronta para servir. Outro objetivo da presente invenção é proporcionar um filme termicamente vedável e, de preferência, também descamável, adequado para uso como um meio de embalagem, particularmente para produtos alimentícios, particularmente para produtos alimentícios que podem ser cozidos ou esquentados no forno e, em particular para uma refeição que pode ser cozida ou esquentada no forno, pronta para servir.

[011] De acordo com a invenção, é fornecido um filme polimérico composto termicamente vedável, coextrudado compreendendo uma camada de substrato compreendendo um primeiro material de copoliéster tendo, sobre



uma superfície do mesmo, uma camada termicamente vedável compreendendo um segundo material de copoliéster em que:

(i) os primeiro e segundo materiais de copoliéster são diferentes um do outro;

(ii) o copoliéster da camada de substrato compreende um ácido dicarboxílico aromático e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que n é 2 a 8;

(iii) a camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras; e

(iv) o filme composto é retrátil ou termoformável.

[012] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para a produção de um filme polimérico composto termicamente vedável, que compreende as etapas de coextrusão de um substrato compreendendo um primeiro material de copoliéster e uma camada termicamente vedável compreendendo um segundo material de copoliéster, em que:

(i) os primeiro e segundo materiais de copoliéster são diferentes um do outro;

(ii) o copoliéster da camada de substrato compreende um ácido dicarboxílico aromático e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que n é 2 a 8;

(iii) a camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras; e

(iv) o filme composto é retrátil ou termoformável.

[013] O filme composto é, de preferência, também descamável.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[014] Assim, a presente invenção é adequada não apenas para o preparo de filmes compostos retrateis, mas também filmes compostos

termoformáveis e isso é obtido primariamente através de seleção do material polimérico da camada de substrato. Características de retração ou termoformação são conferidas por aspectos composicionais e condições de processo apropriadas, conforme discutido em maiores detalhes abaixo.

[015] De preferência, a retração de um filme composto retrátil é de pelo menos 10% na dimensão da máquina e na dimensão transversal, de preferência pelo menos 25% e, de preferência, pelo menos 40%. A retração é medida sobre o filme composto em si ao invés de sobre o substrato isoladamente. Métodos de controle de retração no filme final através de variação de parâmetros de processo durante as etapas de estiramento e cura térmica de fabricação do filme são bem conhecidos por aqueles habilitados no estado da técnica e discutidos em maiores detalhes abaixo.

[016] Um processo de termoformação é um processo o qual compreende as etapas de aquecimento de um filme para uma temperatura ( $T_1$ ) em que a  $T_1$  está acima da temperatura de transição do vidro ( $T_g$ ) do material e, se o material exibe uma temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) em que a  $T_1$  está abaixo da temperatura de fusão cristalina e, então, sujeição do material à deformação, isto é, deformação do material enquanto ele está em seu estado amolecido, elástico, sólido. Um filme termoformável deve:

(i) amolecer reversivelmente em temperaturas acima da temperatura de transição do vidro ( $T_g$ ) do mesmo e, se o material exibe uma temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), abaixo da temperatura de fusão cristalina, temperaturas nas quais o material assume um estado elástico sólido, de modo que ele é deformável por uma força externa; e

(ii) uma vez que o filme tenha esfriado para abaixo de seu ponto de transição do vidro, reter a deformação a qual foi introduzida no filme enquanto em uma temperatura acima do ponto de transição do vidro.

[017] Além disso, o alongamento (esforço) à ruptura (ETB) deverá ser maior do que os esforços experimentados durante a operação de termoformação e a resistência à tensão ao alongamento máximo (UTS) deverá ser maior do que a tensão de escoamento.

[018] Filmes termoformáveis adequados estão comercialmente disponíveis e aqueles habilitados no estado da técnica estarão cientes de seus métodos de fabricação e das características dos mesmos. A capacidade de termoformação é indicada pela curva de tensão-esforço acima da temperatura de transição do vidro do material (veja, por exemplo, "Thermoforming" por James L. Throne (Pub. Karl Henser Verlag, Munique 1987; ISBN 3-446-14699-7). Um filme polimérico termoformável é caracterizado por uma força relativamente baixa requerida para estirar um filme acima de sua  $T_g$  e uma extensão de estiramento relativamente alta quando comparado com um filme polimérico padrão. Foi verificado que a avaliação quantitativa de capacidade de termoformação via mediação da UTS e ETB, medidos de acordo com a ASTM D882, é insatisfatória, uma vez que descobriu-se que tais medições sobre filmes termoformáveis são relativamente imprecisas em temperaturas acima da  $T_g$ . Ruptura frequentemente ocorre exatamente acima dos suportes quando usando uma tira de filme com um formato retangular, levando a dados imprecisos. Ruptura ocorre em menor alongamento do que o esperado quando usando um formato de "osso de cachorro" para a amostra de filme como um resultado de formação de fendas quando de corte da tira, também levando a medições imprecisas. Avaliação de capacidade de termoformação é mais adequadamente obtida através de medição de um ou mais do módulo de Young, a tensão de escoamento e o módulo pós-cedência, particularmente a tensão de escoamento e o módulo pós-cedência do filme em temperaturas acima da  $T_g$ , conforme descrito aqui abaixo. Medição desses parâmetros em várias temperaturas acima da  $T_g$  proporciona uma indicação geral da

capacidade de termoformação do filme, mas o comportamento de esforço-tensão é essencialmente crítico apenas na temperatura do processo de termoformação, a qual depende de fatores tais como a identidade e espessura do filme, o grau de deformação (ou "extração") requerido, o aparelho usado e a magnitude e taxa do esforço de deformação aplicado. De modo mais fundamental, naturalmente, a capacidade de termoformação requer que o filme deformado retenha o formato deformado, uma vez esfriado. Consequentemente, a característica importante de um filme termoformável é, portanto, o relaxamento de tensão induzida na temperatura de processamento após estiramento do filme no esforço desejado. A característica é usualmente expressa como um percentual de tensão retida após um período de tempo definido (em segundos) ou como o tempo requerido para relaxar a tensão em um percentual definido e, em um filme termoformável, os valores desses parâmetros deverão ser tão baixos quanto possível, conforme é bem conhecido no estado da técnica (veja, por exemplo, "Viscoelastic Properties of Polymers"; John D. Ferry, página 8 em diante, 3ª Ed, Wiley, NY; ISBN 0-471-04894-1; e "Mechanical Properties of Solid Polymers", I. M. Ward, 2ª Ed., John Wiley)).

[019] O percentual de cristalinidade (X) em um filme pode também proporcionar uma indicação da capacidade de um filme de termoformar. Em uma modalidade, o substrato de copoliéster tem um percentual de cristalinidade (X) abaixo de cerca de 50%, mais preferivelmente abaixo de cerca de 45%, mais preferivelmente na faixa de 5 a cerca de 42%, mais preferivelmente na faixa de 3 a cerca de 40%.

[020] O filme composto descrito aqui é, de preferência, um filme termicamente vedável e descamável. Conforme usado aqui, o termo "filme termicamente vedável descamável" se refere a um filme o qual é capaz de formação de uma vedação em uma superfície sob a aplicação de calor, em que a vedação é passível de ruptura sem fratura do filme. A característica de

descamação preferida dos filmes descritos aqui distingue os mesmos de filmes de elevada resistência de vedação ou "soldáveis".

[021] Um filme composto de acordo com a presente invenção exhibe, tipicamente, uma resistência de vedação térmica (em temperatura ambiente) na faixa de cerca de 200 a cerca de 1800 g/25 mm, de preferência cerca de 200 a cerca de 1500 g/25 mm, de preferência cerca de 200 a cerca de 1400 g/25 mm, de preferência pelo menos 300 g/25 mm, de preferência pelo menos 400 g/25 mm e, de preferência, não mais do que cerca de 1200 g/25 mm, mais preferivelmente não mais do que cerca de 1000 g/25 mm, quando vedado ao lado com APET de uma bandeja de APET/CPET típica. Em uma modalidade, a resistência de vedação térmica está, de preferência, na faixa de cerca de 200 a cerca de 1200 g/25 mm e, mais preferivelmente, na faixa de cerca de 400 a cerca de 900 g/25 mm quando vedado ao lado com APET de uma bandeja de APET/CPET típica. Resistências de vedação térmica típicas do filme em si estão na faixa de cerca de 200 a cerca de 1400 g/25 mm, de preferência na faixa de cerca de 400 a cerca de 600 g/25 mm.

[022] A resistência de ligação termicamente vedável pode ser variada de forma a obter o desempenho requerido antes, durante e após o ciclo de cozimento. A resistência da ligação termicamente vedável pode ser variada variando a química e espessura da camada termicamente vedável, bem como as condições de processo usadas para formar a ligação termicamente vedável. Em uma primeira modalidade, a ligação termicamente vedável se destina a ser descamável pelo consumidor e a resistência de ligação termicamente vedável é suficientemente forte, de modo que a ligação termicamente vedável não é rompida durante o ciclo de cozimento, ao mesmo tempo em que permite que o consumidor descame o filme quando de término do ciclo de cozimento. Nessa modalidade, a resistência de ligação termicamente vedável está, tipicamente, na faixa de 200 a 1800 g/2 mm e, de preferência pelo menos 300, mais

preferivelmente pelo menos 400 g/25 mm e, de preferência, na faixa de 400-1500 g/25 mm, de preferência 400-1200 g/25 mm. Em uma modalidade alternativa, a ligação termicamente vedável se rompe durante o ciclo de cozimento, isto é, de modo que o filme composto proporcione uma embalagem autoventilada. Um aumento na pressão dentro da embalagem acima de um limiar predeterminado durante o ciclo de cozimento causa ruptura da ligação termicamente vedável, permitindo que ventilação ocorra através da ligação termicamente vedável rompida. Variação da química e espessura da camada termicamente vedável e/ou variação das condições do processo de formação da ligação termicamente vedável, conforme descrito aqui, pode proporcionar ao fabricante controle sobre o tempo no qual a ligação falha durante o ciclo de cozimento para uma entrada de energia fixa e prescrita durante o ciclo de cozimento. Além disso, variação do design da embalagem e da técnica de vedação pode proporcionar ao fabricante controle do local de falha dentro da ligação termicamente vedável, o que pode ser vantajoso ao prevenir liberação indesejável de líquidos da embalagem durante o ciclo de cozimento e/ou permitir uma abertura fácil e limpa da embalagem pelo consumidor, uma vez que o ciclo de cozimento tenha terminado.

[023] A resistência de adesão de solda a quente do filme pode ser ajustada para assegurar bom desempenho do filme em uso linha de enchimento de bandeja e vedação ou formação de tampa. Um filme o qual mostra boa adesão a quente sobre uma linha de enchimento tem um valor de adesão a quente preferido, medido conforme descrito aqui abaixo, de pelo menos 3 Newtons, de preferência pelo menos 4 Newtons mas, de preferência, não mais do que cerca de 5 Newtons e está, de preferência, na faixa de cerca de 3 a cerca de 5 Newtons.

[024] As respectivas camadas do filme composto são descritas em maiores detalhes abaixo.

[025] A camada de substrato é um filme ou folha de auto-sustentação, pelo que entenda-se um filme ou folha capaz de existência independente na ausência de uma base de sustentação. A resina de copoliéster termoplástica de formação de filme da camada de substrato é o principal componente do substrato e compõe pelo menos 50%, de preferência pelo menos 65%, de preferência pelo menos 80%, de preferência pelo menos 90% e, de preferência, pelo menos 95% em peso do peso total do substrato.

[026] Os copoliésteres sintéticos lineares úteis para a camada de substrato podem ser obtidos através de condensação dos ácidos dicarboxílicos ou seus alquil diésteres inferiores, por exemplo, ácido tereftálico (TA), ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2,5-, 2,6- ou 2,7-naftaleno-dicarboxílico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido hexahidro-tereftálico ou 1,2-bis-p-carbóxfifenóxietano (opcionalmente com um ácido monocarboxílico, tal como ácido piválico) com um ou mais glicóis, particularmente um glicol alifático ou cicloalifático, por exemplo, etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol e dietileno glicol. Glicóis alifáticos são preferidos e, de preferência, etileno glicol, opcionalmente com não mais do que 5 moles % de dietileno glicol (com relação ao teor total de diol do poliéster). Assim, os glicóis são, adequadamente, dióis de baixo peso molecular (isto é, tendo um peso molecular abaixo de cerca de 250) e não é considerado que os glicóis usados no copoliéster da camada de substrato sejam selecionados de óxido de (poli)alquilenos glicóis, tal como PEG, os quais têm, tipicamente, um peso molecular médio acima de 250, mais tipicamente pelo menos 400 e, mais tipicamente, pelo menos cerca de 1000. O copoliéster da camada de substrato contém pelo menos um ácido dicarboxílico aromático, de preferência selecionado dos ácidos dicarboxílicos aromáticos mencionados acima e, de preferência, o referido pelo menos um ácido dicarboxílico é TA. Em uma modalidade, o copoliéster contém apenas um ácido

dicarboxílico aromático o qual é, de preferência, TA. Não se considera que os monômeros de ácido dicarboxílico usados na presente invenção sejam sulfonados, isto é, não se considera que eles sejam selecionados de ácidos dicarboxílicos os quais contêm um grupo ácido sulfônico ou sal do mesmo (isto é, ácidos dicarboxílicos os quais contêm uma porção  $-\text{SO}_3\text{X}$ , onde X é H ou um metal alcalino, tal como sulfo-isoftalato de sódio). O copoliéster da camada de substrato ainda contém pelo menos um (tipicamente apenas um) ácido dicarboxílico alifático saturado da fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ , em que n é 2 a 8, tal como ácido azelaico. Em uma modalidade, a fração de ácido dicarboxílico do copoliéster da camada de substrato consiste de pelo menos um (e de preferência apenas um) ácido dicarboxílico aromático, conforme definido acima, e pelo menos um (e de preferência apenas um) ácido dicarboxílico alifático, conforme definido acima.

[027] De preferência, o copoliéster do substrato compreende pelo menos 90 moles %, com relação à fração de diácido total do copoliéster, de um ácido dicarboxílico aromático e não mais do que 10 moles %, com relação à fração de diácido total do copoliéster, de um ácido dicarboxílico alifático.

[028] A camada de substrato pode conter material reciclado até um nível de 50% em peso da camada de substrato e, de preferência, pelo menos 10%, de preferência pelo menos 25% e, mais preferivelmente, pelo menos 40% em peso da camada de substrato. Por "material reciclado" entenda-se material residual consistindo do filme composto da presente invenção e tal material residual pode ser derivado quando se apara bordas (tipicamente as porções de borda do filme o qual é mantido pelos grampos da matriz de extrusão plana durante fabricação do filme), do filme em excesso que sobra após o filme ter sido dividido ao longo de sua dimensão longitudinal, a partir do filme inicial (isto é, o filme produzido no início de uma operação de fabricação) ou do filme que tenha falhado por outras razões, conforme é bem



conhecido no estado da técnica. É surpreendente que o material de reciclagem pode ser usado na camada de substrato em tais proporções altas, dado que ele contém a cera da camada termicamente vedável sem causar problemas no processo de fabricação do filme.

[029] O substrato pode compreender uma ou mais camadas co-extrudadas distintas dos materiais de formação de filme acima. Os materiais poliméricos das respectivas camadas podem ser os mesmos ou diferentes. Por exemplo, o substrato pode compreender uma, duas, três, quatro ou cinco ou mais camadas e estruturas com múltiplas camadas típicas podem ser do tipo AB, ABA, ABC, ABAB, ABABA ou ABCBA. De preferência, o substrato compreende uma camada.

[030] A camada termicamente vedável é capaz de formação de uma ligação termicamente vedável às superfícies do recipiente e compreende, predominantemente, material polimérico. O material polimérico é o principal componente da camada termicamente vedável e o material polimérico compõe pelo menos 50%, de preferência pelo menos 65%, de preferência pelo menos 80%, de preferência pelo menos 90% e, de preferência, pelo menos 95% em peso do peso total da camada termicamente vedável. O material polimérico da camada termicamente vedável amolece até uma extensão suficiente, de modo que sua viscosidade se torna baixa o bastante para permitir umedecimento adequado para que ele venha a aderir à superfície a qual ele está sendo ligado. A ligação termicamente vedável é realizada através de aquecimento para amolecer o material polimérico da camada termicamente vedável e aplicação de pressão, sem fundir as outras camadas no filme. Assim, o material polimérico da camada termicamente vedável começará a amolecer em uma temperatura de modo que a ligação termicamente vedável pode ser formada em uma temperatura a qual é menor do que a temperatura de fusão do material polimérico do substrato. Em uma modalidade, o material polimérico da camada

termicamente vedável deverá começar a amolecer em uma temperatura de modo que a ligação termicamente vedável pode ser formada em uma temperatura a qual está entre cerca de 5 e 50°C abaixo, de preferência entre cerca de 5 e 30 °C abaixo e, de preferência, pelo menos cerca de 10 °C abaixo da temperatura de fusão do material polimérico do substrato.

[031] Em uma modalidade preferida, a camada termicamente vedável compreende e, tipicamente, consiste essencialmente de, uma resina de copoliéster derivada de pelo menos um (e de preferência apenas um) ácido dicarboxílico aromático e pelo menos um (e de preferência apenas um) ácido dicarboxílico alifático (ou seus alquil diésteres (isto é, até 14 átomos de carbono inferiores) com um ou mais glicóis.

[032] A formação do copoliéster é, convenientemente, realizada de uma maneira conhecida através de condensação ou intertroca de éster, em temperaturas geralmente de até 275°C. De preferência, os ácidos dicarboxílicos aromáticos são selecionados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido ,5-, 2,6- ou 2,7-naptalenodicarboxílico e, de preferência, o ácido dicarboxílico aromático é ácido tereftálico. Não se considera que os monômeros de ácido dicarboxílico usados na camada termicamente vedável sejam sulfonados, isto é, não se considera que eles sejam selecionados de ácidos dicarboxílicos os quais contêm um grupo ácido sulfônico ou sal do mesmo (isto é, ácidos dicarboxílicos os quais contêm uma porção -SO<sub>3</sub>X, onde X é H ou um metal alcalino, tal como sulfo-isoftalato de sódio). Ácidos dicarboxílicos alifáticos preferidos são ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados da fórmula geral C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(COOH)<sub>2</sub>, em que n é 2 a 8, tal como ácido succínico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico ou ácido pimélico, de preferência ácido sebácico, ácido adípico e ácido azelaico e, mais preferivelmente, ácido azelaico. Em uma modalidade, o poliéster contém não mais do que 90% de ácido dicarboxílico aromático (de preferência TA) e pelo

menos 10% de ácido dicarboxílico alifático, os percentuais sendo o percentual molar do teor de diácido total do poliéster, contanto que os copoliésteres das camadas de substrato e termicamente vedável sejam diferentes, conforme discutido aqui acima com relação às temperaturas de amolecimento relativas. De preferência, a concentração do ácido dicarboxílico aromático presente no copoliéster é de não mais do que cerca de 80 moles % e, de preferência, na faixa de 45 a 80 moles %, mais preferivelmente 50 a 70 moles % e, particularmente, 55 a 65 moles %, com base nos componentes de ácido dicarboxílico do copoliéster. A concentração do ácido dicarboxílico alifático presente no copoliéster é de pelo menos cerca de 20 moles % e, de preferência, na faixa de 20 a 55, mais preferivelmente 30 a 50 e, particularmente, 35 a 45 moles %, com base nos componentes de ácido dicarboxílico do copoliéster. Glicóis preferidos são glicóis alifáticos e, mais preferivelmente, alquilenos glicóis. Assim, glicol(is) adequado(s) inclui(em) dióis alifáticos, tais como etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, 1,3-butano diol, 1,4-butano diol, 1,5-pentano diol, 2,2-dimetil-1,3-propano diol, neopentil glicol e 1,6-hexano diol. Etileno glicol ou 1,4-butanodiol é preferido. Assim, os glicóis são, adequadamente, dióis de baixo peso molecular (isto é, tendo um peso molecular abaixo de cerca de 250) e não se considera que os glicóis usados no copoliéster da camada termicamente vedável sejam selecionados de óxido de (poli)alquilenos glicóis, tal como PEG, os quais têm, tipicamente, um peso molecular médio acima de 250, mais tipicamente pelo menos 400 e, mais tipicamente, pelo menos cerca de 1000. O copoliéster da camada termicamente vedável é, assim, adequadamente, um copoliéster linear.

[033] A fabricação da camada termicamente vedável é, tipicamente, realizada usando uma única espécie de poliéster ao invés de uma mistura de diferentes poliésteres.

[034] De preferência, a  $T_g$  do copoliéster é de não mais do cerca de 20°C, de preferência não mais do que cerca de 10°C, de preferência não mais do que cerca de 0°C e, de preferência, não mais do que cerca de -10°C. Em uma modalidade, o ponto de fusão  $T_m$  do copoliéster é, de preferência, de não mais do que cerca de 160°C, de preferência não mais do que cerca de 150°C, mais preferivelmente não mais do que cerca de 140°C e, de preferência, não mais do que cerca de 130°C.

[035] Exemplos particularmente preferidos de tais copoliésteres são (i) copoliésteres de ácido azelaico e ácido tereftálico com um glicol alifático, de preferência etileno glicol; (ii) copoliésteres de ácido adípico e ácido tereftálico com um glicol alifático, de preferência etileno glicol; e (iii) copoliésteres de ácido sebácico e ácido tereftálico com um glicol alifático, de preferência butileno glicol. Polímeros preferidos incluem um copoliéster de ácido sebácico/ácido tereftálico/butileno glicol (de preferência tendo os componentes nas proporções molares relativas de 45-55/55-45/100, mais preferivelmente 50/50/100) tendo um ponto de transição do vidro ( $T_g$ ) de -40°C e um ponto de fusão ( $T_m$ ) de 117°C) e um copoliéster de ácido azelaico/ácido tereftálico/etileno glicol (de preferência tendo os componentes nas proporções molares relativas de 40-50/60-50/100, mais preferivelmente 45/55/100) tendo uma  $T_g$  de -15°C e uma  $T_m$  de 150°C.

[036] A camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras e, tipicamente, apenas um tipo de cera. A cera pode ser uma cera natural ou sintética e, de preferência, tem um ponto de fusão de pelo menos 50°C. Ceras naturais são, de preferência, ceras vegetais (tais como ceras Montana e ozocerita). Ceras de parafina (ceras de baixo peso molecular altamente refinadas compreendendo hidrocarbonetos de cadeia reta) também podem ser usadas. Exemplos de ceras sintéticas compreendem ceras de Fischser-Tropsch (produzidas através de gasificação de carvão e tendo um peso

molecular na faixa de cerca de 300 a cerca de 1400 g/mol) e ceras de polietileno de baixo peso molecular oxidadas e não oxidadas (de preferência oxidadas) (tendo um peso molecular na faixa de cerca de 500 a cerca de 3000 g/mol), bem como as ceras de polipropileno correspondentes. Contudo, uma classe de ceras preferida são as ceras de amida. Ceras amídicas são, em geral, imiscíveis com o copoliéster de base da camada termicamente vedável. A cera de amida pode ser uma amida primária, secundária, terciária ou bis(graxa), tal como oleamida e erucamida. Exemplos de diferentes tipos incluem amidas graxas primárias, tais como oleamida e erucamida. Exemplos dos diferentes tipos incluem amidas graxas primárias, tais como erucamida, beenamida, oleamida ou estearamida; amidas graxas secundárias, tais como estearilerucamida, erucilerucamida, oleilpalmitamida, estearilestearamida ou erucilestearamida; amidas graxas terciárias, tais como dimetolestearamida ou dietilestearamida; e N,N'-bis (amidas) graxas, tais como N,N'-etileno bis(estearamida), N,N'-metileno bis(estearamida), N,N'-propileno bis(estearamida), N,N'-etileno bis(oleamida), N,N'-metileno bis(oleamida) ou N,N'-propileno bis(oleamida). De preferência, a cera é selecionada de N,N'-bis (amidas) graxas e, mais preferivelmente, de N,N'-etileno bis(oleamida) e N,N'-etileno bis(estearamida). A cera auxilia na fabricação através de coextrusão do filme composto compreendendo a camada termicamente vedável mencionada acima.

[037] Em uma modalidade preferida, a cera está presente em um nível de cerca de 0,1 a cerca de 3% em peso, de preferência de cerca de 0,5 a cerca de 3% em peso, de preferência não mais do que 2% em peso e, tipicamente, de cerca de 1 a cerca de 2% em peso do peso total da camada termicamente vedável.

[038] A espessura do filme composto é, de preferência, de cerca de 5 a 300  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de cerca de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , de preferência de

cerca de 5 a cerca de 50  $\mu\text{m}$ , de preferência de cerca de 10 a 30  $\mu\text{m}$  e, tipicamente, de cerca de 12 a cerca de 25  $\mu\text{m}$  de espessura. A camada de substrato é significativamente mais espessa do que a camada termicamente vedável. A espessura da camada termicamente vedável é, de preferência, de cerca de 0,5 a cerca de 4  $\mu\text{m}$ , de preferência de cerca de 1,0  $\mu\text{m}$  a cerca de 3,0  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 2,5  $\mu\text{m}$ .

[039] A folha composta tem, de preferência, uma resistência à tensão final (UTS) na faixa de 14 a 26 Kg/mm<sup>2</sup>.

[040] Formação do composto é realizada através de métodos de extrusão convencionais bem conhecidos no estado da técnica e de acordo com o procedimento descrito abaixo. Em termos gerais, o processo de extrusão compreende as etapas de extrusão de uma ou mais camadas de polímero fundido, resfriamento do extrudado e orientação do extrudado resfriado em pelo menos uma direção.

[041] O filme pode ser uniaxialmente orientado mas, de preferência, é biaxialmente orientado. Orientação pode ser realizada através de qualquer processo conhecido no estado da técnica para produção de um filme orientado, por exemplo, um processo de filme tubular ou plano. Orientação biaxial é realizada extraindo em duas direções mutuamente perpendiculares no plano do filme para obter uma combinação satisfatória de propriedades mecânicas e físicas. Em um processo tubular, orientação biaxial simultânea pode ser realizada através de extrusão de um tubo termoplástico o qual é subsequentemente resfriado, re-aquecido e, então, expandido através de pressão de gás interna para induzir à orientação transversal e extraído em uma taxa a qual induzirá à orientação longitudinal.

[042] No processo de filme plano preferido, o polímero de formação de filme é extrudado através de uma matriz com ranhura e rapidamente resfriado sobre um tambor de fundição resfriado para assegurar

que o polímero é resfriado para um estado amorfo. A orientação é, então, realizada estirando o extrudado resfriado em pelo menos uma direção em uma temperatura acima da temperatura de transição do vidro do poliéster de substrato. Orientação sequencial pode ser realizada através de estiramento de um extrudado plano resfriado primeiramente em uma direção, usualmente a direção longitudinal (ou da máquina), isto é, a direção dianteira através da máquina de estiramento de filme e, então, na direção transversal. Estiramento dianteiro do extrudado é, convenientemente, realizado sobre um conjunto de rolos giratórios ou entre dois pares de rolos de estreitamento, estiramento transversal sendo, então, realizado em uma matriz de extrusão plana. Alternativamente, o filme fundido pode ser estirado simultaneamente nas direções dianteira e transversal em uma matriz de extrusão plana biaxial. O estiramento é, em geral, realizado de modo que a dimensão do filme orientado, particularmente um filme de poliéster, seja de 2 a 5 vezes, geralmente pelo menos 2,5 vezes, de preferência não mais do que 4,5 vezes, mais tipicamente não mais do que 4,0 vezes sua dimensão original na ou em cada direção de estiramento. Na presente invenção, a proporção de estiramento na direção da máquina (MD) está, de preferência, na faixa de cerca de 2,5 a cerca de 3,7. Para um filme passível de estiramento, a proporção de estiramento na direção transversal (TD) é, de preferência, de cerca de 3,0 a cerca de 4,3. Para filmes termoformáveis, a proporção de estiramento na dimensão transversal é, de preferência, de cerca de 3,0 a cerca de 4,0. A etapa de estiramento MD é realizada em temperaturas maiores do que a  $T_g$  do material polimérico da camada de substrato, tipicamente menos de 30°C acima da  $T_g$ , de preferência menos de 20°C acima da  $T_g$  e, mais preferivelmente, menos de 15°C acima da  $T_g$  do material polimérico da camada de substrato. Tipicamente, a etapa de estiramento MD é conduzida na faixa de cerca de 55 a cerca de 80°C. A etapa de estiramento TD é realizada em temperaturas maiores do que a  $T_g$  do

material polimérico da camada de substrato, tipicamente menos de 80°C acima da  $T_g$ , de preferência menos de 60°C acima da  $T_g$  e, mais preferivelmente, menos de 50°C acima da  $T_g$  do material polimérico da camada de substrato. Para os filmes retráteis descritos aqui, a temperatura de estiramento TD está, tipicamente, na faixa de cerca de 65 a cerca de 100°C, de preferência de cerca de 65 a cerca de 90°C, o filme tendo sido pré-aquecido para uma temperatura tipicamente na faixa de cerca de 55 a cerca de 85°C. Para os filmes termoformáveis descritos aqui, a temperatura de estiramento TD está, tipicamente, na faixa de cerca de 90 a cerca de 115°C, tipicamente de cerca de 90 a cerca de 110°C, o filme tendo sido pré-aquecido para uma temperatura tipicamente na faixa de cerca de 80 a cerca de 95°C. Não é necessário estirar igualmente nas direções da máquina e transversal, embora isso seja preferido se propriedades equilibradas são desejadas.

[043] Um filme estirado pode ser e, de preferência, é dimensionalmente estabilizado através de cura térmica sob restrição dimensional em uma temperatura acima da temperatura de transição do vidro do poliéster de substrato, mas abaixo da temperatura de fusão do mesmo, para induzir à cristalização do poliéster de substrato. Cura térmica tem o efeito de proporcionar estabilidade dimensional a um filme estirado e "bloquear" o filme em seu estado estirado. O comportamento de retração de um filme sob a ação de calor depende de e até que ponto o filme foi curado termicamente após qualquer (quaisquer) operação(ões) de estiramento realizada(s) durante sua fabricação. Em geral, um filme o qual experimentou uma temperatura  $T_1$  durante a operação de cura térmica não exibirá substancialmente nenhuma retração abaixo da temperatura  $T_1$  quando subsequentemente exposto ao calor após fabricação. À medida que a temperatura na qual o filme é termicamente curado aumenta, a resistência ao dilaceramento do filme pode mudar. Assim, a temperatura e tempo de cura térmica reais variarão, dependendo da



composição do filme, mas não deverão ser selecionados de modo a degradar substancialmente as propriedades de resistência ao dilaceramento do filme. Dentro dessas restrições, uma temperatura de cura térmica de cerca de 50 a cerca de 250°C é geralmente desejável e, em uma modalidade, de cerca de 100 a cerca de 250°C, mais tipicamente de cerca de 120 a cerca de 230°C. Para um filme retrátil da presente invenção, a temperatura de cura térmica está, tipicamente, na faixa de cerca de 50 a cerca de 200°C, de preferência de cerca de 50 a cerca de 185°C e, em uma modalidade, de cerca de 120 a cerca de 200°C. Para um filme termoformável da presente invenção, a temperatura de cura térmica está, tipicamente, na faixa de cerca de 185 a cerca de 225°C. O relaxamento dimensional ("toe-in"), em que o filme é deixado relaxar em uma determinada dimensão em até cerca de 5% e, tipicamente, cerca de 2-4% durante a etapa de cura térmica, pode ser usado para modular a retração do filme.

[044] O filme composto da presente invenção compreendendo um substrato e uma camada termicamente vedável é feito através de coextrusão, quer através de coextrusão simultânea das respectivas camadas de formação de filme através de orifícios independentes de uma matriz com múltiplos orifícios e, após o que, unificação das camadas ainda fundidas ou, de preferência, através de coextrusão em um único canal no qual correntes fundidas dos respectivos polímeros são primeiro unidas dentro de um canal que leva a uma derivação de matriz e, após o que, extrudados juntos do orifício da matriz sob condições de fluxo de corrente sem intermistura para, desse modo, produzir um filme polimérico com múltiplas camadas, o qual pode ser orientado e termicamente curado conforme aqui antes descrito.

[045] Uma ou mais das camadas do filme pode, convenientemente, conter qualquer um dos aditivos convencionalmente empregados na fabricação de filmes poliméricos. Assim, agentes tais como

agentes de reticulação, corantes, pigmentos, agentes de formação de vazio, lubrificantes, anti-oxidantes, auxiliares de deslizamento, branqueadores ópticos, aperfeiçoadores de brilho, pró-degradantes, modificadores de viscosidade e estabilizantes de dispersão podem ser incorporados conforme apropriado. Em particular, o filme composto pode compreender um enchedor em partícula o qual pode, por exemplo, ser um enchedor em partícula inorgânico ou um enchedor de resina incompatível ou uma mistura de dois ou mais de tais enchedores. Tais enchedores são bem conhecidos no estado da técnica.

[046] Enchedores inorgânicos em partícula incluem enchedores inorgânicos convencionais e, particularmente, óxidos de metal ou metaloides, tais como alumina, talco, sílica (especialmente sílica precipitada ou diatomácea e géis de sílica) e titânia, argila da China calcinada e sais de metal alcalino, tais como os carbonatos e sulfatos de cálcio e bário. Os enchedores inorgânicos em partícula podem ser do tipo com vazios ou sem vazios. Enchedores inorgânicos em partícula adequados podem ser homogêneos e consistir essencialmente de um único material ou composto enchedor, tal como dióxido de titânio ou sulfato de bário apenas. Alternativamente, pelo menos uma proporção do enchedor pode ser heterogênea, o material enchedor primário sendo associado com um componente de modificação adicional. Por exemplo, a partícula de enchedor primária pode ser tratada com um modificador de superfície, tal como um pigmento, sabão, agente de acoplamento tensoativo ou outro modificador para promover ou alterar o grau até o qual o enchedor é compatível com a camada polimérica. Enchedores inorgânicos em partícula preferidos incluem dióxido de titânio e sílica. O enchedor inorgânico deverá ser finamente dividido e o diâmetro médio de partícula distribuído volumétrico (equivalente ao diâmetro esférico correspondendo a 50% do volume de todas as partículas, lido sobre a curva de distribuição cumulativa referente ao volume

% para o diâmetro das partículas - frequentemente referido como o valor de "D(v.0,5)") do mesmo está, de preferência, na faixa de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente 0,05 a 1,5  $\mu\text{m}$  e, particularmente, 0,15 a 1,2  $\mu\text{m}$ . De preferência, pelo menos 90%, mais preferivelmente pelo menos 95% em volume das partículas de enchedor inorgânico estão dentro da faixa do diâmetro médio de partícula distribuído volumétrico de  $\pm 0,8 \mu\text{m}$  e, particularmente,  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ . O tamanho de partícula das partículas de enchedor pode ser medido através de microscopia eletrônica, contador Coulter, análise de sedimentação e dispersão de luz estática ou dinâmica. Técnicas baseadas em difração de luz a laser são preferidas. O tamanho médio de partícula pode ser determinado através de plotagem de uma curva de distribuição cumulativa representando o percentual de volume de partícula abaixo dos tamanhos de partícula escolhidos e medindo o 50° percentil.

[047] Em uma modalidade preferida, a camada termicamente vedável compreende pelo menos cerca de 0,5% e não mais do que cerca de 5% em peso (com base no peso total da camada), de preferência não mais do que cerca de 2% em peso e, de preferência, não mais do que cerca de 1,5% em peso, de partículas de enchedor inorgânico. As partículas de enchedor são selecionadas das partículas de enchedor mencionadas aqui acima e são, de preferência, selecionadas de sílica e talco, de preferência sílica. Nessa modalidade, a capacidade de torção do filme (isto é, a ausência de bloqueio ou aderência quando o filme é enrolado em um rolo) é aperfeiçoada, sem uma redução inaceitável na turvação ou outras propriedades ópticas. Surpreendentemente, descobriu-se que o enchedor, adicionado em um nível de cerca de 0,5 a cerca de 5% em peso, proporciona vantagens em termos de capacidade de descamação do filme pelo fato de que, se os limiares máximos de enchedor conforme descrito aqui são excedidos, então, o filme é suscetível

de dilaceramento quando descamado da superfície (tal como o recipiente antes mencionado) ao qual ele tenha sido termicamente vedado. Embora os inventores não pretendam estar presos à teoria, acredita-se que as partículas de enchedor são muito hermeticamente ligadas ao copoliéster usado para a camada termicamente vedável na presente invenção e que essas partículas de enchedor estão atuando como pontos de início de dilaceramento. Acredita-se que, quando o filme sofre uma descamação, uma concentração suficientemente alta de partículas de enchedor faz com que a tensão local na matriz polimérica exceda um nível crítico e, ao invés de delaminação, o enchedor adere ao copoliéster, causando um dilaceramento.

[048] A capacidade de termoformação pode ser ainda aperfeiçoada através de incorporação de um plastificante, tipicamente na camada de substrato. Plastificantes adequados incluem ésteres de ácido dicarboxílico aromático, tais como ftalato de metila, ftalato de dietila, ftalato de di-n-butila, ftalato de di-n-hexila, ftalato de di-n-heptila, ftalato de di-2-etilhexila, ftalato de di-n-octila, ftalato de di-n-nonila, isoftalato de dietila, isoftalato de di-n-butila, isoftalato de di-2-etilhexila, tereftalato de dietila, tereftalato de di-n-butila, tereftalato de di-2-etilhexila, etc.; ésteres de ácido fosfórico, tais como fosfato de trietila, fosfato de tri-n-butila, fosfato de trioctila, fosfato de cresila, etc.; ésteres de ácido sebácico, tais como sebacato de dimetila, sebacato de dietila, sebacato de di-n-butila, sebacato de diamila, etc.; ésteres de ácido adípico, tal como adipato de hexila, etc.; ésteres, tais como glicolato de butil ftalil butila, citrato de tributila, oleato de tetrahidrofurfurila, ricinoleato de metil acetila, etc.; e polietileno glicol, etc. Em uma modalidade, o plastificante é selecionado de ésteres de ácido dicarboxílico aromático (particularmente ésteres de ácido ftálico) porque eles têm excelente resistência térmica, podem melhorar significativamente a capacidade de termoformação e são isentos de problemas de sublimação e sangria durante o processo de formação de filme. O ponto de

fusão em pressão atmosférica do plastificante é, de preferência, de pelo menos 300°C ou maior, mais preferivelmente pelo menos 350°C. O teor de plastificante na camada é, de preferência, de 0,01 a 5% em peso, mais preferivelmente 0,05 a 2% em peso, com base no peso do material polimérico da camada.

[049] Os componentes da composição de uma camada podem ser misturados juntos de uma maneira convencional. Por exemplo, através de mistura com os reagentes monoméricos a partir dos quais o polímero da camada é derivado ou os componentes podem ser misturados com o polímero através de turbilhonamento ou mistura a seco ou através de composição em uma extrusora, seguido por resfriamento e, usualmente, trituração em grânulos ou lascas. A tecnologia Masterbatching pode também ser aplicada.

[050] Em uma modalidade, o filme da presente invenção é opticamente transparente, de preferência tendo um % de luz visível dispersa (turvação) de 25%, de preferência <15%, <10%, de preferência <8% e, particularmente, <6%, medido de acordo com a norma ASTM D1003.

[051] Em uma modalidade alternativa, o filme é opaco e altamente enchido, de preferência exibindo uma Densidade Óptica de Transmissão (TOD) (Sakura Densitometer; tipo PDA 65; modo de transmissão) na faixa de 0,1 a 2,0, mais preferivelmente 0,2 a 1,5, mais preferivelmente de 0,25 a 1,25, mais preferivelmente de 0,35 a 0,75 e, particularmente, 0,45 a 0,65. O filme é, convenientemente, tornado opaco através de incorporação, na mistura polimérica, de uma quantidade eficaz de um agente de opacificação. Agentes de opacificação adequados incluem um enchedor de resina incompatível, um enchedor inorgânico em partículas ou uma mistura de dois ou mais de tais enchedores, conforme descrito aqui antes. A quantidade de enchedor presente em uma determinada camada está, de preferência, na faixa de 1% a 30%, mais preferivelmente 3% a 20%, particularmente 4% a 15% e,

especialmente, 5% a 10% em peso, com base no peso do polímero da camada. A superfície de um filme opaco exhibe, de preferência, um índice de brancura, medido conforme descrito aqui, na faixa de 60 a 120, mais preferivelmente 80 a 110, particularmente 90 a 105 e, especialmente, 95 a 100 unidades.

[052] A superfície do substrato em contato com a camada termicamente vedável é referida aqui como o lado primário. A superfície do substrato oposta à superfície a qual está em contato com a camada termicamente vedável é referida aqui como o lado secundário. O lado secundário do substrato pode ter, sobre o mesmo, uma ou mais de outras camadas poliméricas ou materiais de revestimento. Qualquer revestimento do lado secundário é, de preferência, realizado "in-line". O filme composto da invenção se destina a ser fabricado, armazenado, vendido e usado sem quaisquer camadas adicionais sobre a superfície exposta da camada termicamente vedável.

[053] Em uma modalidade, o revestimento adicional sobre o lado secundário pode compreender um "revestimento deslizante" de forma a melhorar a capacidade de manipulação e capacidade de torção do filme. Um revestimento deslizante adequado pode ser, por exemplo, uma camada descontínua de uma resina polimérica acrílica e/ou metacrílica opcionalmente ainda compreendendo um agente de reticulação, tal como descrito no EP-A-0408197, a divulgação do qual é incorporada aqui por referência. Um revestimento deslizante alternativo pode compreender um revestimento de silicato de potássio, por exemplo, conforme divulgado nas Patentes U.S. Nos. 5925428 e 5882798, as divulgações das quais são incorporadas aqui por referência.

[054] Em outra modalidade, o lado secundário do substrato tem, disposto sobre o mesmo, uma camada passível de receber impressão ou tinta

e, opcionalmente, uma camada de primer (tal como aquela divulgada no EP-0680409, EP-0429179, EP-0408197, EP-0576179 ou WO-97/37849, as divulgações dos quais são incorporadas aqui por referência) entre o substrato e a camada passível de receber impressão ou tinta de forma a aumentar a adesão. Camadas passíveis de receber impressão ou tinta adequadas são divulgadas, por exemplo, no EP-0696516, US-5888635, US-5663030, EP-0289162, EP-0349141, EP-0111819 e EP-0680409, as divulgações dos quais são incorporadas aqui por referência. Uma camada passível de receber tinta preferida compreende uma resina polimérica metacrílica e/ou acrílica, conforme divulgado no EP-A-0408197. Um polímero para camada de recepção preferido compreende unidades monoméricas de alquil acrilato e unidades monoméricas de alquil metacrilato, de preferência etil acrilato e alquil metacrilato (de preferência metil metacrilato). Em uma modalidade preferida, as unidades monoméricas de alquil acrilato estão presentes em uma proporção de cerca de 30 a cerca de 65 moles % e as unidades monoméricas de alquil metacrilato estão presentes em uma proporção de cerca de 20 a cerca de 60 moles %. Em uma modalidade particularmente preferida, o polímero compreende cerca de 35 a 60 moles % de etil acrilato, cerca de 30 a cerca de 55 moles % de metil metacrilato e cerca de 2 a 20 moles % de metacrilamida. Tais polímeros são, de preferência, aplicados ao substrato como uma dispersão aquosa ou, alternativamente, como uma solução em um solvente orgânico. A composição polimérica pode ser aplicada a um substrato de filme já orientado. Contudo, a aplicação é, de preferência, realizada antes ou durante a(s) operação(ões) de estiramento. Onde o substrato é biaxialmente orientado, a camada passível de receber tinta é, de preferência, aplicada entre os dois estágios (longitudinal e transversal) da operação de estiramento biaxial.

[055] Em uma modalidade, o filme composto consiste de um substrato e uma camada termicamente vedável, conforme definido aqui, isto é,

nenhuma outra camada está presente no filme. Em uma modalidade alternativa, o filme composto consiste de um substrato, uma camada termicamente vedável e, sobre a segunda superfície do substrato, uma camada passível de receber impressão ou tinta e, opcionalmente, uma camada de primer de promoção de adesão entre o substrato e a camada passível de receber impressão ou tinta.

[056] O filme composto da presente invenção é particularmente destinado a uso em associação com um recipiente ou receptáculo para um produto alimentício, particularmente alimentos de conveniência prontos para consumo, que podem ser aquecidos em um forno, particularmente um forno de microondas. Contudo, a invenção também é aplicável a refeições prontas para consumo que se destinam a aquecimento em qualquer outro tipo de forno, tal como um forno de convecção convencional, um forno de radiação direta e um forno de ar quente forçado. O recipiente pode ser, por exemplo, uma bandeja termoformada, bacia termoformada ou garrafa moldada a sopro. O recipiente pode ser formado de poliéster, tal como tereftalato de polietileno ou polipropileno, poliestireno ou pode ser revestida de PVDC ou pode ser vidro. A invenção é particularmente adequada para uso com um recipiente de APET/CPET, especialmente uma bandeja termoformada, a qual é adequada para embalagem de alimento ou bebida. Outros tipos adequados de recipiente incluem uma bandeja metalizada e uma bandeja formada de cartão ou papelão revestido com PET. De utilidade particular são bandejas formadas de cartolina de PET metalizada (particularmente metalizada rapidamente). Por exemplo, a bandeja pode ser produzida de PET o qual tenha sido metalizado para uma densidade óptica na faixa de cerca de 0,01 a 4,0 e o qual é laminado em cartão. Em uma modalidade, a bandeja é uma bandeja com suporte de lâminas feita de materiais tais como aqueles divulgados no GB-A-2280342, EP-A-0563442 ou GB-A-2250408 ou é uma bandeja com suporte de lâminas



produzida de acordo com as divulgações desses documentos, os quais são incorporados aqui por referência.

[057] O filme composto descrito aqui, quando usado como um filme de formação de tampa para um recipiente pode ser retrátil ou termoformável. Um filme de formação de tampa é, de preferência, termicamente vedável e descamável, conforme descrito aqui acima.

[058] De acordo com outro aspecto da invenção, é proporcionado o uso do filme composto descrito pela presente invenção como ou na fabricação de um filme de formação de tampa adequado para termicamente vedável a um receptáculo contendo um produto alimentício, particularmente uma refeição que pode ser cozida ou esquentada no forno, pronta para consumo.

[059] A invenção ainda proporciona um recipiente vedado compreendendo um receptáculo contendo um produto alimentício, particularmente uma refeição que pode ser cozida ou esquentada no forno, e uma tampa formada a partir de um filme composto, conforme definido aqui. O recipiente vedado é produzido através de métodos bem conhecidos por aqueles habilitados no estado da técnica. Uma vez que o alimento a ser embalado tenha sido introduzido no receptáculo, a tampa de filme termicamente vedável é afixada usando temperatura e/ou pressão usando técnicas e equipamento convencionais.

[060] O filme composto da presente invenção também pode ser usado como uma embalagem "cook-in", conforme descrito aqui. Tal embalagem pode tomar a forma de um saco ou bolsa "cook-in", em que o filme composto envolve completamente o produto alimentício e, nesse sentido, atua como o único meio de embalagem. Nessa modalidade, vedação é realizada através de vedação térmica de uma primeira porção do filme a uma segunda porção do filme. Tais vedações são realizadas através de técnicas

convencionais e incluem "vedações com aletas" e "vedações por sobreposição" e são, tipicamente, vedações com aletas. A ligação termicamente vedável é, tipicamente, formada em temperaturas na faixa de cerca de 110 a cerca de 150°C. Onde o filme composto é retrátil nessa modalidade, o filme pode ser termo-retrátil em torno da superfície do produto alimentício, o que, tipicamente, é realizado através de imersão da mercadoria embalada em um tanque de água em uma temperatura acima de 90°C ou passando através de um túnel aquecido em ar em uma temperatura acima de 90°C.

[061] Outros tipos de embalagem "cook-in" incluem um filme de recepção termoformável em associação com um filme de cobertura distinto, o qual também pode ser termoformável. O produto alimentício é disposto entre os dois filmes, em que pelo menos uma das superfícies de contato dos filmes de recepção e cobertura é uma superfície termicamente vedável. Um filme composto termoformável e termicamente vedável conforme descrito aqui pode ser usado em tal conjunto como o filme de recepção e/ou o filme de cobertura. Em uma modalidade, um filme de recepção termoformável, conforme descrito aqui, é usado com um filme de cobertura o qual é um filme polimérico termoplástico, de preferência poliéster, o qual é opcionalmente termicamente vedável e, tipicamente, exibe uma baixa retração (de preferência de menos de 7%, de preferência menos de 5%, de preferência menos de 3%, nas dimensões da máquina e/ou transversal, conforme medido aqui). Uma descrição de técnicas de termoformação típicas aparece em Modern Plastics Encyclopedia, 1984-1985, nas páginas 329-336. Existem muitas formas diferentes de termoformação de uma folha plástica, incluindo formação de pregas, formação a vácuo, formação tampão-assistida, formação a vácuo tampão-assistida, extração profunda, molde combinado, "snapback" e folha torcida. De preferência, termoformação a vácuo é usada, de acordo com técnicas convencionais e usando equipamento comercialmente disponível. Assim, uma

porção externa elevada e uma porção central indentada para recebimento do produto alimentício são proporcionadas no filme de recepção através de termoformação, de modo que o filme de recepção assume substancialmente o formato geral de uma bandeja. Uma vez que o produto está adequadamente disposto na mesma, o filme de cobertura é, então, alinhado com o filme de recepção cheio e os dois filmes mantidos em contato e termicamente vedados juntos através de aplicação de calor e pressão, desse modo, formando a embalagem vedada. Vácuo pode ser e, de preferência, é aplicado durante o processo de vedação para evacuar a embalagem. Tipicamente, a ligação termicamente vedável é realizada dentro de uma faixa de temperatura de 120 a cerca de 180°C. Tipicamente, o tempo de residência requerido para realizar a ligação termicamente vedável é de cerca de 0,1 a cerca de 10 segundos. A pressão da placa de vedação é de cerca de 1 a 10 bars. O produto alimentício embalado é, tipicamente, então, esfriado para uma temperatura entre cerca de -7 e 5°C em um refrigerador ou congelador e mantido na temperatura desejada durante armazenamento e transporte para o atacadista, varejista ou consumidor, até que o produto alimentício esteja pronto para ser consumido. Em uma modalidade, a embalagem, particularmente se autoventilada, pode ser proporcionada com um material ou camada absorvente de líquido a qual está disposta entre o filme de recepção e o produto alimentício de forma a absorver qualquer líquido liberado do mesmo durante o ciclo de cozimento e impedir vazamento para fora da embalagem.

[062] A invenção ainda proporciona um produto alimentício vedado, embalado, particularmente uma refeição que pode ser cozida ou esquentada no forno, em que a embalagem compreende um filme composto conforme definido aqui. A invenção, portanto, ainda proporciona um produto alimentício vedado, embalado, particularmente uma refeição que pode ser cozida ou esquentada no forno, em que a embalagem a qual realiza e forma a

vedação em torno do produto alimentício é um filme composto, conforme definido aqui, termicamente vedado em si.

[063] Onde a embalagem é autoventilada durante o ciclo de cozimento, a funcionalidade de autoventilação da embalagem é proporcionada e controlada essencialmente através de controle da resistência da ligação termicamente vedável ao invés de qualquer retração do filme subsequente à embalagem do produto alimentício e durante o ciclo de cozimento. De preferência, os filmes compostos termoformáveis e vedáveis divulgados aqui não deverão exibir retração significativa durante o ciclo de cozimento, isto é, qualquer retração deverá ser de menos de 5%, de preferência menos de 3% e, de preferência, menos de 2% nas dimensões da máquina e transversal do filme, por exemplo, conforme medido colocando a embalagem em um forno a 190°C durante 5 minutos.

[064] Os seguintes métodos de teste podem ser usados para determinar determinadas propriedades do filme polimérico:

(i) A turvação em ângulo amplo é medida usando um Hazegard System XL-211, de acordo com a ASTM D 1003-61.

(ii) O índice de brancura é medido usando um Colorgard System 2000, Modelo/45 (fabricado pela Pacific Scientific) com base nos princípios descritos na ASTM D313.

(iii) A resistência à vedação térmica é medida como segue. O filme é vedado, por meio da camada de termicamente vedável, a uma bandeja de APET/CPET típica (obtida da Faerch S/A, Dinamarca) usando um aparelho de vedação de bandeja Microseal PA 201 (obtido da Packaging Automation Ltda., Inglaterra) em uma temperatura de 180°C e pressão de 80 psi durante dois segundos. Tiras (25 mm de largura) do filme vedado e da bandeja são cortados a 90°C para vedação e a carga requerida para puxar a vedação medida usando um Instron operando em uma velocidade de cruzeta de 0,25

$\text{mm}^{-1}$ . O procedimento é, em geral, repetido 4 vezes e um valor médio de 5 resultados calculado.

(iv) A resistência à vedação térmica do filme composto em si é medida posicionando juntas e aquecendo as camadas termicamente vedáveis de duas amostras do filme a  $160^{\circ}\text{C}$  durante 0,5 segundos sob uma pressão de 80 psi. O filme vedado é esfriado para a temperatura ambiente e o composto vedado cortado em tiras de 25 mm de largura. A resistência de vedação térmica é determinada medindo a força requerida, sob tensão linear por largura unitária de vedação, para descamar as camadas do filme em uma velocidade constante de  $0,25 \text{ mm}^{-1}$ .

(v) Adesão de solda a quente é medida de acordo com a ASTM F1921-98 ("Standard test methods for the hot seal strength (hot tack) of thermoplastics polymers and blends comprising the sealing surface of flexible webs") usando um testador de tensão a quente Davinor J&B. Tiras do filme composto (largura de 25 mm) são vedadas na máquina em uma superfície de APET/CPET (obtido da Faerch S/A, Dinamarca) em condições de temperatura e força de vedação definidas e a resistência à vedação resultante é medida em uma determinada velocidade de descamação em tempos definidos após a vedação ter sido feita. Nesse trabalho, a temperatura de vedação foi de  $150^{\circ}\text{C}$ ; a pressão de vedação foi de  $1 \text{ N/mm}^2$ ; o tempo de vedação foi de 0,5 segundos; o tempo de resfriamento (isto é, o tempo entre fazer a vedação e realizar a medição de resistência à vedação) foi de 0,1 segundo; e a velocidade de descamação foi de  $120 \text{ mm/s}$ .

(vi) A retração é medida colocando a amostra em um forno em uma temperatura de  $190^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos. O comportamento de retração é avaliado usando 5 amostras de filme.

(vii) A resistência à tensão final é medida de acordo com a ASTM D882-88, tomando a média dos valores nas dimensões longitudinal e

transversal do filme.

(viii) A capacidade de termoformação pode ser inferida a partir da curva de tensão-esforço acima da temperatura de transição do vidro do polímero com referência aos parâmetros de módulo de Young, tensão de escoamento e módulo pós-cedência e, particularmente, com referência à tensão de escoamento e módulo pós-cedência. Uma curva de tensão-esforço representativa é apresentada na Figura 1.

[065] O módulo de Young é uma medida da rigidez de um determinado material. O módulo de Young representa a taxa de alteração de tensão com esforço e pode ser determinado experimentalmente a partir do declínio inicial da curva de tensão-esforço durante testagem de tensão. Assim, o módulo de Young é a proporção da resistência à tensão para o alongamento abaixo da tensão de escoamento. O valor mencionado aqui é calculado como a maior proporção entre um alongamento de 0 e 10%.

[066] A tensão de escoamento pode ser determinada a partir da curva de tensão-esforço exibida durante testagem de tensão e representa a tensão na qual deformação permanente de um espécime submetido à tensão começa a ocorrer, isto é, a tensão acima da qual o material se alonga além de recuperação. O valor mencionado aqui é calculado como a tensão na qual a proporção de tensão para alongamento diminuiu em 60% a partir de seu maior valor (isto é, o módulo de Young). Desejavelmente, a tensão de escoamento deverá estar tão próxima de zero quanto possível na temperatura de processamento do processo de termoformação.

[067] O módulo pós-cedência é uma medida do endurecimento por esforço de um determinado material e é o declínio da curva de tensão-esforço quando um material é submetido a esforço além do ponto de cedência. Um aumento de tensão é requerido para produzir deformação adicional. Assim, o coeficiente de módulo pós-cedência é a proporção da resistência à tensão

para o alongamento acima da tensão de escoamento (e, naturalmente, abaixo do alongamento à ruptura). O valor mencionado aqui é calculado como a proporção média entre uma faixa de alongamento (%) de E1 para E2 (i)  $10 \leq (E2-E1) \leq 20$ ; (ii)  $60 \leq E2 \leq 120$ ; e (iii)  $50 \leq E1 \leq 100$  (faixa a qual está, tipicamente, entre 60 e 80% mas, em alguns casos, entre 40 e 60% ou 50 e 60% ou 100 e 120%, dependendo do formato da curva). Desejavelmente, o módulo pós-cedência deverá estar tão próximo de zero quanto possível na região de processamento de interesse, isto é, as regiões de esforço e temperatura utilizadas no processo de termoformação.

[068] O módulo de Young, a tensão de escoamento e o coeficiente de módulo pós-cedência são medidos em várias temperaturas: 25°C;  $T_g$ ;  $T_g + 50^\circ\text{C}$ ; e  $T_g + 100^\circ\text{C}$ . Usando uma borda reta e um cortador de amostra calibrado (10 mm  $\pm$  0,5 mm no meio da tira), cinco tiras em formato de osso de cachorro (500 mm de comprimento) do filme são cortadas ao longo da direção da máquina. O mesmo procedimento é repetido para a direção transversal. Cada amostra é testada usando uma máquina de teste de materiais Instron modelo 311, usando grampos de ação pneumática com faces de dente de borracha e uma caixa quente. A temperatura é variada conforme requerido. A velocidade de cruzeta (taxa de separação) é de 25 mm.min<sup>-1</sup>. A taxa de esforço é de 50%. O alongamento é precisamente medido através de vídeo-registro da distância entre dois pontos pretos pré-marcados sobre a tira.

[069] (ix) A temperatura de transição do vidro é medida através de Calorimetria por Exploração Diferencial (DSC). Um espécime polimérico de 10 mg tomado do filme é seco durante 12 horas sob vácuo a 80°C. O espécime seco é aquecido a 290°C durante 2 minutos e, então, resfriado sobre um bloco de resfriamento. O espécime resfriado é aquecido de 0°C para 290°C em uma taxa de 20°C/minuto usando um Perkin-Elmer DSC7B. O Perkin-Elmer foi calibrado em uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, de modo que as

temperaturas de resfriamento tivessem sido corrigidas através da adição de 3,9°C aos resultados gerados por computador. A temperatura de transição do vidro mencionada é a inicial.

[070] (x) O percentual de cristalinidade pode ser medido através de Calorimetria por Exploração Diferencial. Uma amostra de 5 mg, tomada do filme, é aquecida de 0 para 300°C a 80°C/minuto sobre o Perkin Elmer DSC7B. O percentual de cristalinidade admite que a cristalinidade está presente em todas as amostras.

[071] A invenção é ainda ilustrada através dos exemplos a seguir. Será apreciado que os exemplos são para fins ilustrativos apenas e não se destinam a limitar a invenção conforme descrito acima. Modificação de detalhes pode ser feita sem se desviar do escopo da invenção.

### **EXEMPLOS**

#### **EXEMPLO 1**

[072] Um filme composto foi fabricado através de coextrusão, na qual a primeira camada (substrato) era um copoliéster não-enchido de ácido azelaico/ácido tereftálico/etileno glicol (6/94/100) e a segunda camada era um copoliéster termicamente vedável de ácido azelaico/ácido tereftálico/etileno glicol (45/55/100) tendo uma T<sub>g</sub> de - 15°C e uma T<sub>m</sub> de 150°C. A camada termicamente vedável ainda compreendia 1,5% em peso (com relação à composição total da camada) de uma cera de N,N'-etileno.bis(oleamida) (EBO; obtida como Crodamide EBO da Croda) e 3% em peso (com relação à composição total da camada) de partículas enchedoras de sílica com um tamanho médio de partícula de 1 µm.

[073] Os copoliésteres foram coextrudados usando correntes distintas fornecidas a partir de extrusoras distintas a um único conjunto de coextrusão com canal. As camadas de polímero foram extrudadas através de uma matriz de formação de filme sobre um tambor de resfriamento giratório



refrigerado a água em várias velocidades de linha para proporcionar um extrudado composto fundido amorfo. O extrudado fundido foi aquecido para uma temperatura de cerca de 60°C e, então, estirado longitudinalmente em uma proporção de extração dianteira de cerca de 3,5:1. O filme polimérico foi passado em um forno de matriz de extrusão plana em uma temperatura de cerca de 90°C, onde a folha foi estirada na direção dos lados para aproximadamente 3,6 vezes suas dimensões originais e, então, curado termicamente em temperaturas de cerca de 50°C. A espessura final do filme era de 26 µm, na qual a segunda camada (termicamente vedável) tinha 2,5 µm de espessura. A retração do filme foi de 26% na MD e 42% na TD. O filme tinha uma turvação de 15%. A resistência de vedação térmica do filme em si era de 900 g/25 mm. O filme exibia uma descamação manual fácil e limpa da bandeja. A resistência de vedação térmica do filme ao APET era de 750 g/25 mm. A resistência de vedação térmica do filme ao CPET era de 400 g/25 mm.

### **REIVINDICAÇÕES**

1. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM FILME POLIMÉRICO COMPOSTO TERMICAMENTE VEDÁVEL, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de coextrusão de um substrato compreendendo um primeiro material de copoliéster e uma camada termicamente vedável compreendendo um segundo material de copoliéster; resfriamento rápido do extrudado; estiramento do extrudado resfriado para uma proporção de estiramento na faixa de 3,0 a 4,3 na direção transversal (TD) em uma temperatura na faixa de 65 a 100°C, em que o filme foi pré-aquecido a uma temperatura na faixa de 55 a 85°C; estiramento do extrudado resfriado para uma proporção de estiramento na faixa de 2,5 a 3,7 na direção da máquina (MD) a uma temperatura maior do que a  $T_g$  do substrato polimérico; e, opcionalmente, cura térmica do filme a uma temperatura na faixa de 50 a 200°C, em que:

(i) o primeiro e segundo materiais de copoliéster são diferentes um do outro;

(ii) o copoliéster da camada de substrato compreende um ácido dicarboxílico aromático e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que  $n$  é 2 a 8;

(iii) a camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras;

(iv) a  $T_g$  do copoliéster da camada termicamente vedável é de não mais do que 20°C; e

(v) o filme composto é retrátil.

2. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM FILME POLIMÉRICO COMPOSTO TERMICAMENTE VEDÁVEL, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de coextrusão de um substrato compreendendo um primeiro material de copoliéster e uma camada

termicamente vedável compreendendo um segundo material de copoliéster; resfriamento rápido do extrudado; estiramento do extrudado resfriado para uma proporção de estiramento na faixa de 3,0 a 4,0 na direção transversal (TD) a uma temperatura na faixa de 90 a 115°C, em que o filme foi pré-aquecido a uma temperatura na faixa de 80 a 95°C; estiramento do extrudado resfriado a uma proporção de estiramento na faixa de 2,5 a 3,7 na direção da máquina (MD) a uma temperatura maior do que a  $T_g$  do substrato polimérico; e, opcionalmente, cura térmica do filme em uma temperatura na faixa de 185 a 225°C, em que:

(i) os primeiro e segundo materiais de copoliéster são diferentes um do outro;

(ii) o copoliéster da camada de substrato compreende um ácido dicarboxílico aromático e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que  $n$  é 2 a 8;

(iii) a camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras;

(iv) a  $T_g$  do copoliéster da camada termicamente vedável é de não mais do que 20°C; e

(v) o filme composto é termoformável.

3. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a referida cera é selecionada a partir de ceras minerais, vegetais e sintéticas.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a referida cera é uma cera de amida.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a referida cera é selecionada de N,N'-etileno bis(oleamida) e N,N'-etileno bis(estearamida).

6. FILME POLIMÉRICO COMPOSTO COEXTRUDADO,

TERMICAMENTE VEDÁVEL, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada de substrato compreendendo um primeiro material de copoliéster tendo, sobre uma superfície do mesmo, uma camada termicamente vedável compreendendo um segundo material de copoliéster em que:

(i) os primeiro e segundo materiais de copoliéster são diferentes um do outro;

(ii) o copoliéster da camada de substrato compreende um ácido dicarboxílico aromático e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que n é 2 a 8;

(iii) a camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras;

(iv) a  $T_g$  do copoliéster da camada termicamente vedável é de não mais do que 20°C; e

(v) o filme composto é retrátil.

7. FILME POLIMÉRICO COMPOSTO COEXTRUDADO, TERMICAMENTE VEDÁVEL, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada de substrato compreendendo um primeiro material de copoliéster tendo, sobre uma superfície do mesmo, uma camada termicamente vedável compreendendo um segundo material de copoliéster em que:

(i) os primeiro e segundo materiais de copoliéster são diferentes um do outro;

(ii) o copoliéster da camada de substrato compreende um ácido dicarboxílico aromático e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que n é 2 a 8;

(iii) a camada termicamente vedável compreende uma ou mais ceras;

(iv) a  $T_g$  do copoliéster da camada termicamente vedável é de não mais do que 20°C; e

(v) o filme composto é retrátil ou termoformável.

8. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o copoliéster do substrato compreende pelo menos 90 moles %, com relação à fração de diácido total do mencionado copoliéster, de um ácido dicarboxílico aromático, e não mais do que 10 moles %, com relação à fração de diácido total do copoliéster, de um ácido dicarboxílico alifático.

9. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que o ácido dicarboxílico aromático do copoliéster do substrato é o ácido tereftálico.

10. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o referido ácido dicarboxílico alifático é selecionado a partir do grupo que consiste de ácido sebácico, ácido adípico e ácido azelaico.

11. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 10, caracterizado pelo fato de que o glicol do copoliéster do substrato é o etileno glicol.

12. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que a camada termicamente vedável compreende um copoliéster compreendendo não mais do que 90 moles %, com relação à fração de diácido total do copoliéster, de um ácido dicarboxílico aromático e não mais do que 10 moles %, com relação à fração de diácido total do copoliéster, de um ácido dicarboxílico alifático.

13. FILME, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o copoliéster da camada termicamente vedável compreende ácido tereftálico e um ácido dicarboxílico alifático saturado de fórmula  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , em que n é 2 a 8.

14. FILME, de acordo com uma das reivindicações 12 ou 13,

caracterizado pelo fato de que o ácido dicarboxílico aromático está presente no copoliéster termicamente vedável na faixa de 45 a 80 moles %, com base nos componentes de ácido dicarboxílico do copoliéster.

15. FILME, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido ácido dicarboxílico aromático está presente no copoliéster na faixa de 55 a 65 moles %, com base nos componentes de ácido dicarboxílico do copoliéster.

16. FILME, de acordo com uma das reivindicações 12 a 15, caracterizado pelo fato de que o copoliéster da camada termicamente vedável é um copoliéster de ácido azelaico e ácido tereftálico com etileno glicol; em que as proporções molares relativas de ácido azelaico/ácido tereftálico/etileno glicol estão na faixa de 40-50/60-50/100.

17. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 16, caracterizado pelo fato de que a espessura total do filme composto está na faixa de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

18. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 17, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada termicamente vedável está na faixa de 0,5 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

19. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 18, caracterizado pelo fato de que a retração do filme composto é de pelo menos 10% nas direções da máquina e transversal.

20. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 19, caracterizado pelo fato de que é biaxialmente orientado.

21. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 20, caracterizado pelo fato de que é descamável.

22. FILME, de acordo com uma das reivindicações 6 a 21, caracterizado pelo fato de que a referida cera é selecionada a partir de ceras minerais, vegetais e sintéticas.

23. FILME, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a referida cera é uma cera de amida.

24. FILME, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a referida cera é selecionada de N,N'-etileno bis(oleamida) e N,N'-etileno bis(estearamida).

25. USO DE UM FILME COMPOSTO, conforme descrito em uma das reivindicações 6 a 24, caracterizado pelo fato de que é como ou na fabricação de um filme de formação de tampa para vedação térmica a um receptáculo contendo um produto alimentício.

26. RECIPIENTE VEDADO, caracterizado pelo fato de que compreende um receptáculo contendo um produto alimentício, em que o referido recipiente compreende adicionalmente uma tampa formada a partir de um filme composto, conforme definido em uma das reivindicações 6 a 24.

27. PRODUTO ALIMENTÍCIO, caracterizado pelo fato de que é embalado, em que a embalagem compreende um filme conforme descrito em uma das reivindicações 6 a 24.