República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112019007332-9 B1

(22) Data do Depósito: 12/10/2017

(45) Data de Concessão: 28/03/2023

(54) Título: PELÍCULA DE MÚLTIPLAS CAMADAS DE COBERTURA EXTENSÍVEL OU DE RÓTULO EXTENSÍVEL

(51) Int.Cl.: B32B 27/32; B32B 1/08; B32B 25/14; B32B 27/18.

(30) Prioridade Unionista: 18/10/2016 EP 16382472.5.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): SHAUN PARKINSON; JESUS NIETO; RAJEN M. PATEL.

(86) Pedido PCT: PCT US2017056275 de 12/10/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/075324 de 26/04/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/04/2019

(57) Resumo: As modalidades se referem a uma película de múltiplas camadas de cobertura extensível ou rótulo extensível compreendendo uma primeira camada de pele, uma segunda camada de pele e uma camada central dispostas entre a primeira camada de pele e a segunda camada de pele, em que: primeira camada de pele, segunda camada de pele ou ambas independentemente compreendem pelo menos 50% em peso de uma resina de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), em que a resina LLDPE da pele apresenta cada uma das seguintes propriedades: fração de Fracionamento de Eluição de Cristalização (CEF) inferior a 8% acima de uma temperatura de eluição de 94°C; e um índice de fusão (I2) de 0,1 a 2,0 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C. A camada central compreende uma resina de polietileno com uma cristalinidade em peso de 10% a 40% e um único pico de fusão, medido por calorimetria de varredura diferencial

“PELÍCULA DE MÚLTIPLAS CAMADAS DE COBERTURA EXTENSÍVEL OU DE RÓTULO EXTENSÍVEL”

CAMPO TÉCNICO

[0001] As modalidades da presente divulgação se referem normalmente a composições adequadas para estruturas de película multicamadas de cobertura extensível, especificamente composições utilizadas na camada de revestimento das estruturas de película multicamada de cobertura extensível.

FUNDAMENTOS

[0002] As coberturas extensíveis são películas de embalagem úteis na unificação de grânulos de mercadorias para embarque e transporte. As coberturas são tipicamente formadas de película reforçado, então abertas sobre quatro “braços de alongamento”, esticadas a um tamanho maior que o artigo a ser coberto, depois colocadas sobre o dito artigo (aplicando também uma certa extensão na direção da aplicação) e braços removidos. A elasticidade inerente da película a obriga a se contrair em volta do artigo, proporcionando proteção de 5 lados e uma certa força de retenção de carga onde necessário.

[0003] Uma cobertura deve fornecer alongamento, elasticidade (para se adaptar bem ao redor do artigo envolvido), resistência à perfuração (para evitar furos nos cantos da paleta ou em áreas afiadas do artigo), resistência ao rasgo (para que quaisquer furos que se formem não se propaguem em rasgos), capacidade de vedação (desempenho de aderência a quente para reduzir o tempo de ciclo da operação de cobertura) e, para certas aplicações, força de retenção. Ocasionalmente, névoa de película baixa também é necessária.

[0004] As composições de película típicas utilizadas para fazer coberturas extensíveis se baseiam em coextrusões que utilizam uma camada nuclear típica de copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) ou menos comumente, copolímeros de etileno-acrilato de butila (EBA). Também são utilizados polietileno de baixa densidade linear elastomérico e plastomérico (LLDPE). O EVA/EBA fornece uma boa elasticidade e uma resistência à perfuração razoável e o PEBDL elastomérico/plastomérico (se usado) proporciona melhor

resistência à punção e ruptura em comparação com as soluções de EVA ou EBA. Em coextrusões típicas de coberturas extensíveis, a camada central compreende normalmente 60% da estrutura da película e as películas exteriores cobrem os restantes 40%. A função da camada de revestimento é conferir propriedades físicas, tais como punção, rasgo e força de retenção, bem como facilitar a fácil abertura da cobertura através de desempenho de bloqueio baixo. Portanto, a camada de revestimento normalmente tem um nível de cristalinidade maior do que a camada de núcleo. No entanto, a elasticidade do material da camada de revestimento também tem que ser levada em conta para tirar vantagem da camada de núcleo muito elástica. Se a camada de revestimento apresentar propriedades elásticas fracas, então, independentemente da camada de núcleo muito elástica, pode ocorrer um fenômeno conhecido como “faixa de tigre”.

[0005] Esse fenômeno de “faixa de tigre” é visto como listras visuais na direção vertical durante a aplicação ou após a aplicação de uma cobertura extensível. A espessura da película na área da faixa pode ser significativamente menor que o restante da película e, de fato, podem até resultar em furos. As faixas são causadas por um estiramento irregular e não uniforme da película em torno de um palete durante a fase de aplicação, resultando em áreas da película que se esticam além da tensão de cedência. Uma vez ultrapassada tensão de cedência, as propriedades ópticas da película são alteradas devido a um rearranjo molecular, que muitas vezes pode ser observado como uma melhoria na claridade. Estas áreas manifestam-se como faixas na aplicação da cobertura extensível e são indesejáveis devido ao fato de a película ter se desbastado excessivamente e poder resultar em orifícios na cobertura extensível. Por conseguinte, existe uma necessidade contínua de camadas de revestimento com uma composição molecular que seja elástica o suficiente para impedir a formação de faixas de tigre, ao mesmo tempo que cumpre os outros requisitos de desempenho da camada de revestimento, conforme descrito anteriormente.

SUMÁRIO

[0006] Desta maneira, as presentes modalidades se referem a películas em multicamadas para aplicações de coberturas extensíveis, especificamente, películas de camadas multicamadas que possuem uma ou mais camadas de revestimento adequadas para reduzir as faixas de tigres.

[0007] De acordo com uma modalidade desta divulgação, é provida uma cobertura extensível ou película de multicamadas de rótulo extensível compreendendo uma primeira camada de revestimento, uma segunda camada de revestimento e uma camada de núcleo disposta entre a primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento. A primeira camada de revestimento, a segunda camada de revestimento ou ambas independentemente compreendem pelo menos 50% em peso de uma resina de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), em que a resina LLDPE de revestimento apresenta cada uma das seguintes propriedades: uma fração de Fracionamento de eluição de cristalização (CEF) inferior a 8% acima da temperatura de eluição de 94 °C; e um índice de fusão (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C. Adicionalmente, a camada de núcleo compreende uma resina de polietileno tendo % em peso de cristalinidade de 10% a 40% e um único pico de fusão medido por calorimetria de varredura diferencial

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0008] A seguinte descrição detalhada de modalidades específicas da presente divulgação pode ser mais bem compreendida quando lida em conjunto com os seguintes desenhos.

[0009] FIG. 1 é um gráfico que ilustra os resultados de CEF (Massa Eluída (dWT/dT) em função da Temperatura) para os Exemplos Comparativos de LLDPE 1 e 2 e o Exemplo de LLDPE.

[0010] FIG. 2 é uma curva de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) que ilustra a relação entre o fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) para os Exemplos Comparativos 1 e 2 de LLDPE e o Exemplo de LLDPE.

[0011] FIG. 3 é uma curva de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

que ilustra a relação entre o fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) para a resina de polietileno central.

[0012] FIG. 4 é um gráfico de barras que ilustra a deformação permanente quando submetido aos testes de cobertura extensivel 60/40 e 100/75 para os Exemplos de Película Comparativos 1 e 2 e o Exemplo de Película.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0013] Modalidades específicas do presente pedido serão agora descritas. Esta divulgação pode, contudo, ser configurada de formas diferentes e não deve ser interpretada como sendo limitada às modalidades estabelecidas nesta divulgação. Em vez disso, estas modalidades são fornecidas de modo que esta revelação seja minuciosa e completa e transmita totalmente o escopo da matéria para os versados na técnica.

[0014] O termo "polímero" se refere a um composto polimérico preparado por polimerização de monômeros, seja do mesmo tipo ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero abrange o termo "homopolímero", normalmente empregado para se referir a polímeros preparados apenas um tipo de monômero e o termo "copolímero" que se refere a polímeros preparados de pelo menos dois monômeros.

[0015] O termo "copolímero de polietileno" se refere a um polímero que contém mais que 50 por cento em mol de monômero de etileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis) e, opcionalmente, pode conter pelo menos um comonômero. O termo "copolímero de etileno/α-olefina" se refere a um polímero que contém mais que 50 mols por cento de monômero de etileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis) e pelo menos um outro comonômero de α-olefina.

[0016] As modalidades da presente divulgação se referem a uma película multicamadas de cobertura extensível ou de rótulo extensível que compreendem uma primeira camada de revestimento, uma segunda camada de revestimento e uma camada de núcleo disposta entre a primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento. As camadas de pele, isto é, a primeira camada de revestimento e/ou a segunda camada de revestimento

podem incluir uma ou múltiplas subcamadas na camada de revestimento. Por exemplo, as películas multicamadas representadas nos Exemplos a seguir incluem duas subcamadas em cada uma das primeira e segunda camadas de revestimento.

[0017] A primeira camada de revestimento, uma segunda camada de revestimento ou ambas podem compreender pelo menos 50% em peso de uma resina de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) de revestimento. A resina LLDPE de revestimento apresenta cada uma das seguintes propriedades: uma fração de Fracionamento por eluição de cristalização (CEF) inferior a 8% acima da temperatura de eluição de 94 °C e um índice de fusão (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C.

[0018] A camada de núcleo, a qual também pode incluir uma ou mais subcamadas, compreende uma resina de polietileno tendo % em peso de cristalinidade de 10% a 40% e um único pico de fusão como medido por calorimetria de varredura diferencial.

CAMADA(S) DE REVESTIMENTO

[0019] Como afirmado anteriormente, a resina de LLDPE de revestimento tem uma fração de CEF inferior a 8% acima de uma temperatura de eluição de 94 °C. Em outras modalidades, a resina LLDPE da revestimento pode ter uma fracção de CEF inferior a 6% acima de uma temperatura de eluição de 94 °C.

[0020] Em outra modalidade, a resina LLDPE de revestimento pode ter um único pico de fusão medido por DSC. Em outras modalidades, a resina LLDPE da revestimento pode ter um único pico de fusão dentro de uma faixa de temperatura de fusão de 102ºC a 120ºC ou de 102ºC a 115ºC ou de 105ºC a 115ºC conforme medido por DSC.

[0021] A resina de camada de revestimento LLDPE inclui um copolímero de etileno/α-olefina compreendendo: menos de 100 por cento, por exemplo, pelo menos 70 por cento, ou pelo menos 80 por cento, ou pelo menos 90 por cento, em peso das unidades derivadas de etileno; e menos de 30 por cento, por exemplo, menos de 25 por cento ou menos de 20 por cento ou menos de 10

por cento, em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α-olefina.

[0022] Os comonômeros de α-olefinas têm tipicamente não mais que 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de α-olefina podem ter 3 a 12 átomos de carbono ou de 4 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros de α-olefina exemplares incluem, mas não estão limitados a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-1-penteno. Em outras modalidades, o um ou mais comonômeros de as-olefina podem ser selecionados de 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno.

[0023] Como afirmado anteriormente, a resina LLDPE de revestimento tem um índice de fusão, I_2, de 0,1 a 2,0 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C. Todos os valores individuais e subintervalos de 0,1 a 2,0 g/10 min são incluídos e divulgados no presente documento; por exemplo, o I_2 pode variar desde um limite inferior de 0,1, 0,3, 0,5, 0,8, 1,0, 1,2 ou 1,4 g/10 min até um limite superior de 0,9, 1,1, 1,3, 1,5 ou 2,0 g/10 min. Além disso, o I_2 pode ser de 0,1 a 1,5 g/10 min ou, alternativamente, de 0,1 a 1,0 g/10 min, de 0,2 a 1,0 g/10 min ou de 0,5 a 1,5 g/10 min ou de 0,9 a 1,5 g/10 min.

[0024] Além disso, a resina LLDPE de revestimento pode ter uma razão de fluxo de fusão, I_{10}/I_2, de 5,5 a 12, em que o índice de fusão (I_{10}) é medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 10 kg e uma temperatura de 190 °C. Em outras modalidades, a razão de fluxo de fusão I_{10}/I_2 pode ser de 5,5 a 10 ou de 5,5 a 8 ou de 6 a 8 ou de 6,5 a 8.

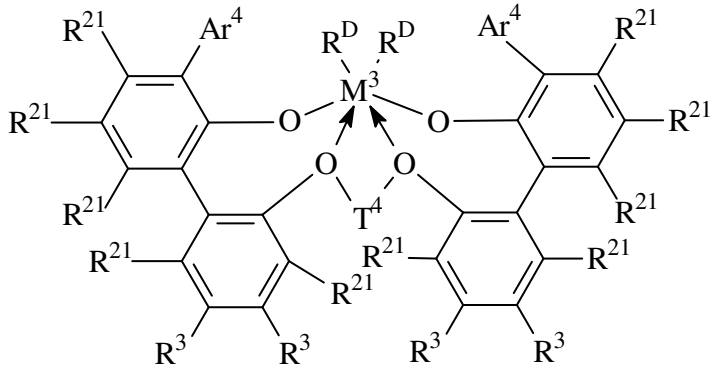
[0025] A resina LLDPE de revestimento pode ter uma densidade na faixa de 0,905 a 0,925 g/cm^3. Todos os valores individuais e subintervalos de 0,905 a 0,925 g/cm^3 são incluídos e divulgados aqui. Por exemplo, a densidade pode variar de 0,906 a 0,922 g/cm^3, ou de 0,910 a 0,920 g/cm^3.

[0026] A resina LLDPE de revestimento pode ter uma distribuição de peso molecular (MWD) na faixa de 2,0 a 3,5, conforme determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC). MWD é definido como Mw/Mn com Mw sendo um peso molecular médio ponderado e Mn sendo um peso

molecular médio numérico. Todos os valores individuais e subintervalos de 2,0 a 3,5 são incluídos e divulgados no presente documento; por exemplo, o MWD pode variar de um limite inferior de 2, 2,1, 2,2, 2,4, 2,5 ou 2,6 até um limite superior de 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,7, 2,9, 3,0, 3,2 ou 3,5. Dito de outro modo, o MWD pode ser de 2,0 a 3,5 ou, alternativamente, de 2,0 a 3,0 ou, alternativamente, de 2,0 a 2,8 ou, alternativamente, de 2,0 a 2,5.

[0027] Várias metodologias são contempladas para produzir a resina LLDPE de revestimento, por exemplo, polimerização de etileno e um ou mais comonômeros de α-olefina na presença de um ou mais catalisadores, tais como um catalisador Ziegler-Natta, um catalisador Phillips, um catalisador metaloceno, um catalisador de pós-metaloceno, um catalisador de complexo de geometria restrito (CGC), catalisador complexo de bifenil fenol (BPP) ou combinações dos mesmos. Um método para preparar o LLDPE aqui divulgado é descrito em detalhes na Patente US 5.977.251, cuja divulgação é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[0028] Em uma modalidade, o LLDPE é preparado por meio de um processo de polimerização em solução em um reator único, em que o processo compreende a polimerização do etileno e opcionalmente uma ou mais α-olefinas na presença de um sistema de catalisador compreendendo um complexo metálico de um ariloxiéter polivalente correspondente à fórmula (I):



(I)

em que M^3 é Ti, Hf ou Zr, preferivelmente Zr;

[0029] Ar^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo C_{9-20} aril substituído, em que os substituintes, independentemente em cada ocorrência, são selecionados do grupo que consiste em grupos alquil; cicloalquil e aril; e

derivados destes substituídos por halo, tri-hidrocarbilsilil- e halo-hidrocarbil, com a condição de que pelo menos um substituinte não tenha coplanaridade com o grupo aril ao qual está ligado;

[0030] T^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo C_{2-20} alquileno, cicloalquileno ou cicloalcenileno, ou um derivado deste substituído de forma inerte;

[0031] R^{21} é independentemente, em cada ocorrência, grupo de hidrogênio, halo, hidrocarbil, tri-hidrocarbilsilil, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbil, alcóxi ou di(hidrocarbil)amino de até 50 átomos sem contar hidrogênio;

[0032] R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, hidrocarbil, tri-hidrocarbilsilil, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbil, alcóxi ou amino de até 50 átomos sem contar hidrogênio ou dois grupos R^3 no mesmo anel de arileno ou um grupo R^3 e um R^{21} no mesmo ou em um anel diferente de arileno juntos formam um grupo de ligando divalente ligado ao grupo arileno em duas posições ou juntam dois anéis de arileno diferentes; e

[0033] R^D é independentemente em cada ocorrência halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou 2 grupos R^D juntos são um grupo hidrocarboneto, hidrocarbila, dieno ou poli(hidrocarbil)silileno.

[0034] A composição do copolímero etileno/α-olefina pode ser produzida através de uma polimerização em solução de acordo com o seguinte processo exemplar.

[0035] Todas as matérias-primas (etileno, 1-hexeno) e o solvente do processo (um solvente isoparafínico de alta pureza de faixa de ebulição estreita comercialmente disponível sob o nome comercial ISOPAR™ E da ExxonMobil Corporation) são purificados com peneiras moleculares antes da introdução no ambiente de reação. O hidrogênio é fornecido em cilindros pressurizados como um grau de elevada pureza e não é mais purificado. A corrente de alimentação de monômero (etileno) do reator é pressurizada via compressor mecânico para uma pressão acima da pressão de reação, aproximada a 750 psig. A alimentação de solvente e comonômero (1-hexeno) é pressurizada

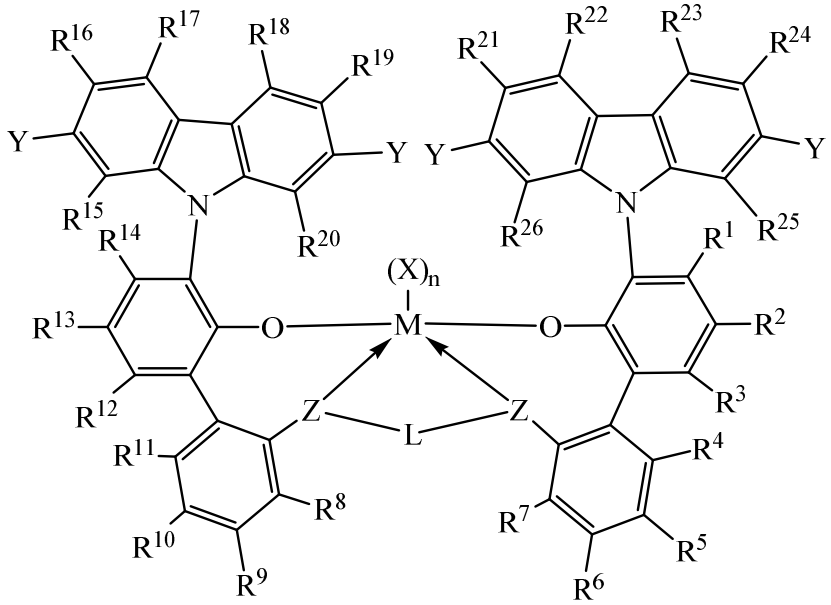
através de uma bomba mecânica de deslocamento positivo para uma pressão acima da pressão de reação, aproximadamente 750 psig. Os componentes de catalisador individuais são diluídos manualmente em lote para concentrações de componentes especificadas com solvente purificado (ISOPAR™ E) e pressurizados a uma pressão acima da pressão de reação, aproximadamente 750 psig. Todos os fluxos de alimentação da reação são medidos com medidores de fluxo de massa e controlados independentemente com sistemas de controle de válvulas automatizados por computador.

[0036] O solvente combinado, o monômero, o comonômero e a alimentação de hidrogênio para o reator são independentemente controlados por temperatura em qualquer lugar entre 5°C a 50°C e tipicamente 40°C passando a corrente de alimentação através de um permutador de calor. O comonômero fresco alimentado ao reator de polimerização é injetado no reator. Os componentes de catalisador são injetados no reator de polimerização através de ferrões de injeção especialmente projetados, sem tempo de contato prévio ao reator. A alimentação do componente de catalisador primário é controlada por computador para manter a concentração do monômero do reator em um alvo especificado. Os dois componentes de cocatalisador são alimentados com base em razões molares especificadas calculadas para o componente de catalisador primário. Imediatamente após cada local de injeção fresca (alimentação ou catalisador), as correntes de alimentação são misturadas com o conteúdo do reator de polimerização em circulação com elementos de mistura estáticos. Os conteúdos do reator são continuamente circulados através de permutadores de calor responsáveis pela remoção do calor de reação e com a temperatura do lado do líquido de resfriamento responsável por manter ambiente isotérmico de reação à temperatura de reator especificada. A circulação em torno de cada ciclo do reator é proporcionada por uma bomba de parafuso. À medida que o fluxo sai do reator, ele é contactado com um agente desativador, por exemplo, água, para parar a reação. Além disso, vários aditivos como antioxidantes podem ser adicionados neste ponto. A corrente passa, então, por outro conjunto de elementos de mistura estáticos para

dispersar uniformemente o agente desativador e aditivos do catalisador.

[0037] Após a adição de aditivo, o efluente (contendo solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, componentes de catalisador e polímero fundido) passa através de um permutador de calor para aumentar a temperatura da corrente em preparação para a separação do polímero dos outros componentes de reação de ponto de ebulição mais baixo. A corrente entra, então, em um sistema de separação e desvolatilização em dois estágios onde o polímero é removido do solvente, hidrogênio e monômero e comonômero não reagidos. A corrente reciclada é purificada antes de entrar no reator novamente. O fundido polimérico separado e desvolatilizado é bombeada através de uma matriz especialmente concebida para peletização submersa, cortada em peletes sólidos uniformes, seca e transferida para um funil.

[0038] Em outra modalidade, o LLDPE é preparado através de um processo de polimerização em um sistema de reator único de circuito fechado em fase de solução, em que o sistema de catalisador compreende (a) um ou mais pró-catalisadores compreendendo um complexo de ligante de metal da fórmula (II) a seguir:



(II)

em que:

[0039] M é titânio, zircônio ou ráfnio, cada um independentemente em estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e n é um número inteiro de 0 a 3, e

em que quando n é 0, X está ausente; e

[0040] cada X independentemente é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois Xs são tomados em conjunto para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e X e n são escolhidos de tal forma que o complexo metal-ligante da fórmula (II) seja, no geral, neutro; e

[0041] cada Z, independentemente, é O, S, N(C_1-C_{40})hidrocarbila ou P(C_1-C_{40})hidrocarbila; e

[0042] é hidrocarbileno (C_3-C_{40}) ou heterohidrocarbileno (C_3-C_{40}), em que o hidrocarbileno (C_3-C_{40}) em uma porção que compreende um ligante de cadeia principal do ligante com 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z na fórmula (I) (ao qual L está ligado) e o hetero-hidrocarbileno (C_3-C_{40}) tem uma porção que compreende uma cadeia principal de ligante de 3 átomos a 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z na fórmula (I), em que cada uma da cadeia principal de ligante de 3 átomos a 10 átomos de carbono do hetero-hidrocarbileno (C_3-C_{40}) independentemente é um átomo de carbono ou heteroátomo, em que cada heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)2, Si(R^C)2, Ge(R^C)2, P(R^P) ou N(R^N), em que independentemente cada R^C é hidrocarbila (C_1-C_{30}), cada R^P é hidrocarbila (C_1-C_{30}); e cada R^N é hidrocarbila (C_1-C_{30}) ou está ausente; e

[0043] R^{1-26} são cada um independente selecionados do grupo constituído por um hidrocarbila (C_1-C_{40}), hetero-hidrocarbila (C_1-C_{40}), Si(R^C)3, Ge(R^C)3, P(R^P)2, N(R^N)2, OR^C, SR^C, NO_2, CN, CF_3, R^CS(O)-, R^CS(O)2-, (R^C)2C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)2NC(O)-, átomo de halogênio, átomo de hidrogênio e qualquer combinação dos mesmos, cada um dos grupos hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, Si(R^C)$_3$, Ge(R^C)$_3$, P(R^P)$_2$, N(R^N)$_2$, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)$_2$-, (R^C)$_2$C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)$_2$NC(O)-, hidrocarbileno e hetero-hidrocarbileno independentemente é não substituído ou substituído com um ou mais substituintes R^S, cada R^S independentemente é um átomo de halogênio, substituição de poliflúor, substituição de perflúor, alquila (C_1-C_{18}) não substituído, F_3C-, FCH_2O-,

F_2HCO-, F_3CO-, R_3Si-, R_3Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, $RS(O)_2$-, R_2P-, R_2N-, R_2C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- ou $R_2NC(O)$- ou dois de R^S são tomados em conjunto para formar um alquileno (C_1-C_{18}) não substituído, no qual cada R independente é um alquila (C_1-C_{18}) não substituído;

[0044] quando R^7 é H, então R^8 é um hidrocarbila (C_1-C_{40}); hetero-hidrocarbila (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)^2$, OR^C, SR^C, NO_2, CN, CF_3, $R^CS(O)$-, $R^CS(O)_2$-, $(R^C)2C$=N-, $R^CC(O)O$-, $R^COC(O)$-, $R^CC(O)N(R)$-, $(R^C)_2NC(O)$- ou átomo de halogênio; ou quando R^8 é H, então R^7 é um hidrocarbila (C_1-C_{40}); hetero-hidrocarbila (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C, SR^C, NO_2, CN, CF_3, $R^CS(O)$-, $R^CS(O)2$-, $(R^C)_2C$=N-, $R^CC(O)O$-, $R^COC(O)$-, $R^CC(O)N(R)$-, $(R^C)_2NC(O)$- ou átomo de halogênio;

[0045] opcionalmente dois ou mais grupos R dos grupos R^{1-26} (por exemplo, de R^{1-7}, R^{8-14}, R^{8-11}, R^{1-3}, R^{4-7}, $R^{15-20,}$ R^{21-26}) podem combinar-se em estruturas de anel com essas estruturas de anel tendo de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio; e Y tem a fórmula $–T(R^d)_b$ e contém mais de quatro átomos diferentes de hidrogênio, em que T é, independentemente para cada ocorrência de Y, selecionado do grupo que consiste em C, Si, Ge, N, O, S, P ou uma combinação deste e em que T é substituído por substituintes R^d ,b sendo um inteiro de 1 a 3, dependendo da valência de T e R^d, cada R^d é um substituinte e é selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, (C_1-C_{40})hidrocarbil; (C_1-C_{40})hetero-hidrocarbil; $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C, SR^C, NO_2, CN, CF_3, $R^CS(O)$-, $R^CS(O)_2$-, $(R^C)_2C$=N-, $R^CC(O)O$-, $R^COC(O)$-, $R^CC(O)N(R)$-, $(R^C)_2NC(O)$-, átomos de halogênio e qualquer combinação destes.

[0046] Tal como aqui utilizado, o termo “hidrocarbila (C_1-C_{40})” significa um radical hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono e o termo “hidrocarbileno (C_1-C_{40})" significa um dirradical hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono, em que cada radical e dirradical hidrocarboneto ente é independentemente aromático (6 átomos de carbono ou mais) ou não aromático, saturado ou insaturado, de cadeia linear ou ramificada, cíclico (incluindo mono e policíclicos, fundidos e não fundidos, incluindo bicíclicos, 3 átomos de carbono

ou mais) ou acíclicos, ou uma combinação de dois ou mais dos mesmos; e cada radical e dirradical independentemente hidrocarboneto é o mesmo ou diferente de outro radical e dirradical, respectivamente hidrocarboneto, e independentemente é não substituído ou substituído por um ou mais R^S.

[0047] Em uma ou mais modalidades, um hidrocarbila (C_1-C_{40}) independentemente é um alquila (C_1-C_{40}) não substituído ou substituído, cicloalquila (C_3-C_{40}), cicloalquil (C_3-C_{20})-alquileno (C_1-C_{20}), arila (C_6-C_{40}) ou aril (C_6-C_{20})-alquileno (C_1-C_{20}). Mais preferencialmente, cada um dos grupos hidrocarbila (C_1-C_{40}) mencionados anteriormente independentemente tem um máximo de 20 átomos de carbono (isto é, hidrocarbila (C_1-C_{20})) e ainda mais preferencialmente um máximo de 12 átomos de carbono.

[0048] Os termos “alquila (C_1-C_{40})” e “alquila (C_1-C_{18})” significam um radical hidrocarboneto saturado linear ou ramificado de 1 a 40 átomos de carbono ou de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, um radical que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Exemplos de alquila (C_1-C_{40}) não substituído são alquila (C_1-C_{20}) não substituído; alquila (C_1-C_{10}) não substituído; alquila (C_1-C_5) não substituído; metila; etila; 1-propila; 2-propila; 1-butila; 2-butila; 2-metilpropila; 1,1-dimetiletila; 1-pentila; 1-hexila; 1-heptila; 1-nonila; e 1-decila. Exemplos de alquila (C_1-C_{40}) substituído são alquila (C_1-C_{20}) substituído, alquila (C1-C10) substituído, trifluorometila e alquila (C_{45}). O alquila (C_{45}) é, por exemplo, alquila (C_{27}-C_{40}) substituído por um R^S, que é um alquila (C_{18}-C_5), respectivamente. Preferivelmente, cada alquila (C_1-C_5) independentemente é metila, trifluorometila, etila, 1-propila, 1-metiletila ou 1,1-dimetiletila.

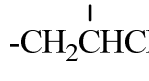
[0049] O termo “arila (C_6-C_{40})" significa um radical hidrocarboneto aromático não substituído ou substituído (por um ou mais R^S) mono, bi ou tricíclico de 6 a 40 átomos de carbono, dos quais pelo menos de 6 a 14 dos átomos de carbono são átomos de carbono do anel aromático e o radical mono, bi ou tricíclico compreende 1, 2 ou 3 anéis, respectivamente; em que o anel 1 é aromático e os 2 ou 3 anéis independentemente são fundidos ou não fundidos e pelo menos um dos 2 ou 3 anéis é aromático. Exemplos de arila (C_6-C_{40}) não substituído são arila (C_6-C_{20}) não substituído; arila (C6-C_{18}) não substituído; 2-

alquil (C_1-C_5)-fenil; 2,4-bis alquil (C_1-C_5)-fenila; fenila; fluorenila; tetra-hidrofluorenila; indacenila; hexa-hidroindacenila; indenila; di-hidroindenila; naftila; tetra-hidronaftila; e fenantreno. Exemplos arila (C_6-C_{40}) substituído são arila (C6-C_{20}) substituído; arila (C_6-C_{18}) substituído; 2,4-bis[alquil(C_{20})]-fenila; polifluorofenila; pentafluorofenila; e fluoren-9-ona-1-ila.

[0050] O termo “cicloalquila (C_3-C_{40})" significa um radical hidrocarboneto cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Outros grupos cicloalquil (por exemplo, (C_3-C_{12})alquil)) são definidos de forma análoga. Exemplos de (C_3-C_{40})cicloalquil não substituído são (C_3-C_{20})cicloalquil não substituído, (C_3-C_{10})cicloalquil, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclo-hexil, ciclo-heptil, ciclooctil, ciclononil e ciclodecil substituídos. Exemplos de (C_3-C_{40})cicloalquil substituído são (C_3-C_{20})cicloalquil substituído, (C_3-C_{10})cicloalquil, ciclopentanon-2-il e 1-fluorociclohexil substituídos.

[0051] Exemplos de hidrocarbileno (C_1-C_{40}) são arileno (C_6-C_{40}), cicloalquileno (C_3-C_{40}) e alquileno (C_1-C_{40}) substituídos ou não substituídos (por exemplo, alquileno(C_1-C_{20})). Em algumas modalidades, os dirradicais são um mesmo átomo de carbono (por exemplo, -CH_2-) ou em átomos de carbono adjacentes (isto é, 1,2-dirradicais), ou estão espaçados por um, dois ou mais átomos de carbono intermediários (por exemplo, respectivos 1,3-diradicais, 1,4-dirradicais, etc.). É preferido um 1,2, 1,3, 1,4, ou um alfa, omega-dirradical e mais preferencialmente um 1,2-dirradical. O alfa, omega-dirradical é um dirradical que tem o espaçamento máximo da estrutura do carbono entre os carbonos radicais. Mais preferido é uma versão de 1,2 dirradical, 1,3-dirradical ou 1,4-dirradical de (C_6-C_{18})arileno, (C_3-C_{20})cicloalquileno ou (C_2-C_{20})alquileno.

[0052] O termo “alquileno(C_1-C_{40})” significa um dirradical de cadeia linear ou ramificada saturada (isto é, os radicais não estão em átomos de anel) de 1 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Exemplos de alquileno (C_1-C_{40}) não substituído são alquileno (C1-C20) não substituído, incluindo alquileno 1,2-alquileno (C_2-C_{10}) não substituído; 1,3-alquileno (C_3-C_{10}); 1,4-alquileno (C_4-C_{10}); -CH_2-, -CH_2CH_2-, -$(CH_2)_3$-,

, -$(CH_2)_4$-, -$(CH_2)_5$-, -$(CH_2)_6$-, -$(CH_2)_7$-, -$(CH_2)_8$- e -$(CH_2)_4C(H)(CH_3)$-. Exemplos de alquileno (C_1-C_{40}) substituído são alquileno (C_1-C_{20}) substituído, -CF_2-, -C(O)-, e -$(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5$- (isto é, um 1,20-eicosileno normal substituído com 6,6-dimetil). Como mencionado anteriormente dois R^S podem ser tomados em conjunto para formar um alquileno (C_1-C_{18}), exemplos de alquileno (C_1-C_{40}) substituído também incluem 1,2-bis (metileno)ciclopentano, 1,2-bis(metileno)ciclo-hexano, 2,3-bis(metileno)-7,7-dimetil-biciclo [2.2.1]heptano e 2,3-bis(metileno)biciclo [2.2.2]octano.

[0053] O termo “cicloalquileno(C_3-C_{40})” significa um dirradical cíclico (isto é, os radicais estão em átomos do anel) de 3 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Exemplos de (C_3-C_{40})cicloalquileno não substituído são 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno e 1,2-ciclohexileno. Exemplos de cicloalquileno (C_3-C_{40}) substituído são 2-oxo-1,3-ciclopropileno e 1,2-dimetil-1,2-ciclo-hexileno.

[0054] O termo "hetero-hidrocarbila (C_1-C_{40})" significa um radical hetero-hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono e o termo "hetero-hidrocarbileno (C_1-C_{40}) significa um dirradical hetero-hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono e cada hetero-hidrocarboneto tem independentemente um ou mais heteroátomos O; S; S(O); $S(O)_2$; $Si(R^C)_2$; $Ge(R^C)_2$; $P(R^P)$; and $N(R^N)$, em que independentemente cada R^C é hidrocarbila (C_1-C_{18}) não substituído, cada R^P é hidrocarbila(C_1-C_{18}) não substituído; e cada R^N é hidrocarbila não substituído (C_1-C_{18}) ou ausente (por exemplo, ausente quando N compreende -N= ou N substituído com tri-carbono). O radical de hetero-hidrocarboneto e cada um dos dirradicais de hetero-hidrocarboneto independentemente está em um átomo de carbono ou heteroátomo deste, embora de preferência esteja em um átomo de carbono quando ligado a um heteroátomo na fórmula (I) ou a um heteroátomo de outro hetero-hidrocarbila ou hetero-hidrocarbileno. Cada hetero-hidrocarbila (C_1-C_{40}) e hetero-hidrocarbileno (C_1-C_{40}) independentemente é não substituído ou substituído (por um ou mais R^S), aromático, não aromático, saturado ou insaturado, de cadeia linear ou ramificada, cíclico (incluindo mono e policíclico, policíclico fundido e não fundido) ou acíclico, ou uma combinação de dois ou

mais dos mesmos; e cada um é respectivamente o mesmo ou diferente de outro.

[0055] O pró-catalisador que compreende o complexo metal-ligante de fórmula (I) pode se tornar cataliticamente ativo, em algumas modalidades, ao entrar em contato ou ser combinado com o cocatalisador de ativação ou utilizando uma técnica de ativação, tal como as que são conhecidas na técnica para uso com reações de polimerização de olefinas à base de metal. Cocatalisadores de ativação adequados, para serem utilizados aqui, incluem alquil alumínios; alumoxanos poliméricos ou oligoméricos (também conhecido como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; e compostos não poliméricos, não coordenantes, formadores de íons (incluindo o uso de tais compostos sob condições oxidantes). Uma técnica de ativação adequada é a eletrólise em massa. As combinações de um ou mais dos cocatalisadores de ativação anteriores e técnicas são também contempladas. O termo "alquil alumínio" significa um di-hidreto de monoalquilalumínio ou di-haleto de monoalquilalumínio, um hidreto de dialquilalumínio ou um haleto de dialquilalumínio ou um trialquilalumínio. Os aluminoxanos e suas preparações são conhecidos, por exemplo, no Número de Patente dos Estados Unidos (Patente US) 6.103.657. Exemplos de alumoxanos poliméricos ou oligoméricos preferidos são metilalumoxano, metilalumoxano modificado com tri-isobutilalumínio, e isobutilalumoxano.

[0056] Cocatalisadores de ativação de ácido de Lewis são compostos de metal do Grupo 13 contendo de 1 a 3 hidrocarbis substituintes, tal como aqui descrito. Em algumas modalidades, os compostos de metal do Grupo 13 exemplificativos são tri(hidrocarbil)-alumínio substituído ou compostos de tri(hidrocarbil)-boro. Em algumas outras modalidades, os compostos de metal exemplificativos do Grupo 13 são compostos de tri(hidrocarbil) alumínio substituído ou os compostos de boro tri(hidrocarbil) são tri((C_1-C_{10})alquil)alumínio ou compostos de boro tri((C_6-C_{18})aril e derivados halogenados dos mesmos (incluindo per-halogenados). Em algumas outras modalidades, os compostos exemplificativos de metal do Grupo 13 são

tris(fluoro-fenil-substituído)boranos, em outras modalidades, tris(pentafluorofenil)borano. Em algumas modalidades, o cocatalisador de ativação é um borato tris(hidrocarbila (C_1-C_{20})) (por exemplo, tritil tetrafluoroborato) ou um tri(hidrocarbil (C_1-C_{20}))amônio tetra (hidrocarbil (C_1-C_{20}))borano (por exemplo, bis(octadecil)metilamônio tetraquis (pentafluorfenil)borano)). Como usado aqui, o termo "amônio" significa um cátion de nitrogênio que é um hidrocarbila $(C_1\text{-}C_{20})_4N^+$, a (hidrocarbila (C_1-C_{20}))3N(H)+, a (hidrocaqrbila $(C_1\text{-}C_{20}))_2N(H)^{2+}$, hidrocarbila ($C_1$-$C_{20}$) $N(H)^{3+}$ ou $N(H)^{4+}$, em que cada hidrocarbila (C_1-C_{20}) pode ser igual ou diferente.

[0057] Exemplos de combinações de cocatalisadores de ativação de ácido de Lewis neutro incluem misturas compreendendo uma combinação de um tri(alquil ($_1$-C_4))alumínio e um composto halogenado de tri(aril (C_6-C_{18}))boro, especialmente um tris(pentafluorofenil)borano. Outras modalidades exemplares são combinações de tais misturas de ácido Lewis neutro com um alumoxano polimérico ou oligomérico e combinações de um único ácido de Lewis neutro, particularmente de tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico. E uma ou mais modalidades, a razão em moles de (complexo metal-ligante):(tris (pentaflúor-fenilborano): (alumoxano) [por exemplo, (complexo metal-ligante do Grupo 4): (tris (pentaflúor-fenilborano):(alumoxano)] é de 1:1:1 a 1:10:30. Outras modalidades exemplares são de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0058] Muitos cocatalisadores de ativação e técnicas de ativação foram previamente ensinados em relação a diferentes complexos metal-ligante nas seguintes Patentes US: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; e US 7.163.907. Exemplos de hidrocarbilóxidos adequados são descritos na Patente US 5.296.433. Exemplos de sais de ácidos de Bronsted adequados para os catalisadores de polimerização de adição são divulgados na Patente US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Exemplos de sais adequados de um agente oxidante catiônico e um ânion compatível, não coordenante, como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição, são

divulgados na Patente US 5.321.106. Exemplos de sais carbênicos adequados como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição são divulgados na Patente US 5.350.723. Exemplos de sais de silílio adequados, como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição, são divulgados na Patente US 5.625.087. Exemplos de complexos adequados de álcoois, mercaptanos, silanois e oximas, com tris(pentafluorofenil)borano são divulgados na Patente US 5.296.433. Alguns destes catalisadores também estão descritos em uma parte de Patente US 6.515.155 B1, começando na coluna 50, na linha 39 e indo até à coluna 56, na linha 55, apenas parte da qual é aqui incorporada por referência.

[0059] Em algumas modalidades, o pró-catalisador que compreende o complexo metal-ligante de fórmula (I) pode ser ativado para formar uma composição de catalisador ativo por combinação com um ou mais cocatalisadores, tais como um cocatalisador de formação de cátions, um ácido de Lewis forte ou uma combinação dos mesmos. Cocatalisadores adequados para utilização incluem aluminoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente aluminoxano de metil, bem como compostos inertes, compatíveis, não coordenantes, formadores de íons. Cocatalisadores adequados exemplificativos incluem, mas não estão limitados a, aluminoxano de metil modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, amina de tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-), trietilalumínio (TEA) e quaisquer combinações dos mesmos.

[0060] Em algumas modalidades, um ou mais dos cocatalisadores de ativação anteriores são usados em combinação um com o outro. Uma combinação especialmente preferida de uma mistura de um tri((C_1-C_4)hidrocarbil)alumínio, tri((C_1-C_4)hidrocarbil) borano, ou um borato de amônio com um composto de alumoxano oligomérico ou polimérico.

[0061] A razão do número total de mols de um ou mais complexos metal-ligante de fórmula (I) para o número total de mols de um ou mais dos co-catalisadores de ativação é de 1:10 000 a 100:1. Em algumas modalidades, a razão é pelo menos 1:5.000, em algumas outras modalidades, pelo menos

1:1.000; e 10:1 ou menos, e em algumas outras modalidades, 1:1 ou menos. Quando é utilizado apenas um alumoxano como cocatalisador de ativação, preferivelmente o número de moles do alumoxano que é utilizado é pelo menos 100 vezes o número de moles do complexo metal-ligante de fórmula (I). Quando o tris(pentafluorofenil)borano sozinho é utilizado como cocatalisador de ativação, em algumas outras modalidades, o número de mols do tris(pentafluorofenil)borano que é utilizado para o número total de mols de um ou mais complexos de metal-ligante de fórmula (I) é de 0,5:1 a 10:1, em algumas outras modalidades, de 1:1 a 6:1, em algumas outras modalidades, de 1:1 a 5:1. Os cocatalisadores de ativação remanescentes são geralmente utilizados em quantidades em mol aproximadamente iguais às quantidades em mol totais de um ou mais complexos metal-ligante de fórmula (I).

[0062] Opcionalmente, a resina de LLDPE de revestimento pode ainda compreender componentes adicionais, tais como um ou mais outros polímeros e/ou um ou mais aditivos. Tais aditivos incluem, mas não estão limitados a, agentes antiestáticos, intensificadores de cor, corantes, lubrificantes, enchimentos, tais como TiO_2 ou $CaCO_3$, opacificantes, nucleadores, auxiliares de processamento, pigmentos, antioxidantes primários, antioxidantes secundários, auxiliares de processamento, estabilizantes de UV, antibloqueio, agentes deslizantes, agentes de pegajosidade, retardantes de chama, agentes antimicrobianos, agentes redutores de odor, agentes antifúngicos e combinações destes. A resina de LLDPE de revestimento pode conter de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento por peso combinado de tais aditivos, com base no peso do LLDPE, incluindo tais aditivos.

[0063] Além da resina LLDPE de revestimento, a primeira camada de pele, a segunda camada de revestimento ou ambas também podem incluir, independentemente, uma ou mais resinas de polietileno de baixa densidade (LDPE), etileno acetato de vinila (EVA) ou uma resina LLDPE adicional em uma mistura com a resina LLDPE de revestimento. O termo “mistura” significa uma mistura física íntima (isto é, sem reação) de dois ou mais polímeros. Uma mistura pode ou não ser miscível (não separada por fase a nível molecular).

Uma mistura pode ou não ser separada por fase. Uma mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, tal como determinado a partir de espectroscopia eletrônica de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raios-X e qualquer outro método conhecido na técnica. A mistura pode ser efetuada através da mistura física dos dois ou mais polímeros a nível macro (por exemplo, misturando em fusão resinas ou compostos) ou a nível micro (por exemplo, formando simultaneamente no mesmo reator).

[0064] A resina LDPE, que é um copolímero de etileno/α-olefina com um maior grau de ramificação de cadeia longa que a resina LLDPE de revestimento, tem uma densidade de 0,915 g/cm^3 a 0,925 g/cm^3 e um índice de fusão, I_2 de 0,1 a 2,0 g/10 min. Em outra modalidade, o LDPE pode ter uma densidade de 0,918 g/cm^3 a 0,922 g/cm^3 e um I_2 de 0,1 a 0,5 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C.

[0065] Vários produtos comerciais de LDPE são considerados adequados, por exemplo, DOW™ LDPE 132I da The Dow Chemical Company, Midland, MI. Da mesma forma, vários produtos de EVA comerciais são considerados adequados, por exemplo, Nexxstar™ Low EVA-0011 da Exxon Mobil Corporation. Algumas modalidades da resina LLDPE adicional podem ter propriedades semelhantes às da resina LLDPE da revestimento descrita anteriormente; no entanto, outras resinas de LLDPE também são consideradas adequadas para a primeira camada de pele, a segunda camada de revestimento ou ambas.

[0066] Como discutido anteriormente, a resina de revestimento LLDPE pode incluir aditivos opcionais adicionais. Em vez ou além destes aditivos de resina de revestimento LLDPE, a primeira camada de revestimento, a segunda camada de revestimento ou ambas podem independentemente incluir aditivos. Estes aditivos podem incluir, mas não estão limitados a agentes antibloqueio, agentes de deslizamento ou combinações dos mesmos. Os agentes de deslizamento podem incluir erucamida ou estearil erucamida e são tipicamente misturados com um polímero, tal como LDPE em um lote padrão. Agentes de

deslizamento comerciais podem incluir o AMPACET 10061, que está comercialmente disponível na Ampacet. Os agentes antibloqueio podem incluir sílica ou talco. Muitos produtos comerciais combinam o agente de deslizamento e o agente antibloqueio em um lote padrão. Um lote padrão como este comercial é o SCHULMAN T9530 fornecido por A. Schulman.

[0067] Várias quantidades são contempladas para cada componente da primeira camada de revestimento, a segunda camada de revestimento ou ambas. Em uma modalidade, a primeira e/ou segunda camada de revestimento compreende 100% em peso da resina LLDPE da pele. Em outras formas de realização, a primeira e/ou segunda camada de revestimento compreende de 50% em peso a 99% em peso da resina de LLDPE da pele, ou de 60% em peso a 95% em peso da resina de LLDPE da revestimento ou de 70% em peso a 90% em peso da resina de LLDPE da revestimento ou de 80% em peso a 90% em peso da resina LLDPE da pele. Além disso, o LDPE, EVA, a resina LLDPE adicional ou suas combinações podem estar presentes na primeira camada de revestimento, na segunda camada de revestimento, ou em ambos os níveis até 50% em peso, ou de 1% em peso a 40% em peso ou de 10% em peso a 30% em peso ou de 10% em peso a 25% em peso ou de 10% em peso a 20% em peso.%. O aditivo adicional (por exemplo, o agente de deslizamento ou agente antibloqueio) pode estar presente na primeira camada de revestimento, na segunda camada de revestimento, ou em ambos os níveis até 10% em peso, ou de 0,5% em peso a 8% em peso ou de 1% em peso a 5% em peso.%.

CAMADA DE NÚCLEO

[0068] Como afirmado anteriormente, a camada de núcleo da película multicamada compreende uma resina de polietileno com uma % em peso de cristalinidade de 10% a 40% e um único pico de fusão medido por DSC. Em outras modalidades, a resina de polietileno central pode ter uma % em peso de cristalinidade de 20% a 40%, como medido por DSC. Além disso, a resina de polietileno do núcleo pode ter um único pico de fusão dentro de uma faixa de temperatura de fusão de 50 a 105 °C ou de 55 °C a 102 °C.

[0069] Várias composições são consideradas adequadas para a resina de polietileno central. Por exemplo, e não como limitação, a resina de polietileno central pode incluir copolímeros de acrilato de butil etila (EBA), copolímeros de acetato de etilvinila (EVA), homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno/α-olefina ou suas combinações. Um produto EBA comercial adequado é o ALCUDIA® PA-1704 fornecido pela Repsol.

[0070] Os copolímeros de etileno/α-olefina podem incluir menos de 30 por cento, por exemplo, menos de 25 por cento, ou menos de 20 por cento, ou menos de 10 por cento, em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de α-olefina. O comonômero de α-olefina pode ter 3 a 12 átomos de carbono ou de 4 a 8 átomos de carbono. Em uma ou mais modalidades, a resina de polietileno centra é uma resina LLDPE com uma densidade de 0,870 a 0,907 g/cm^3 ou de 0,890 a 0,905 g/cm^3. Além disso, a resina de polietileno central pode ter um índice de fusão (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, ou um I_2 de 0,5 a 1,0 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C.

[0071] A resina de polietileno central pode incluir ELITE™ AT 6101 um copolímero de etileno/α-olefina fornecido pela The Dow Chemical Company, Midland, MI, ou pode incluir plastômeros de etileno/α-olefina e elastômeros, tais como AFFINITY™ PL 1880 e AFFINITY™ PF 1140 ambos fornecidos pela The Dow Chemical Company, Midland, MI.

[0072] Em uma modalidade, a camada de núcleo pode incluir 100% em peso da resina de polietileno do núcleo; no entanto, contempla-se que resinas adicionais podem ser incluídas na camada de núcleo, por exemplo, outras resinas de polietileno ou resinas de poliolefina (por exemplo, resinas de polipropileno). Consequentemente, em modalidades adicionais, a camada de núcleo pode incluir 50 a 99% em peso da resina de polietileno do núcleo ou de 60 a 95% em peso da resina de polietileno do núcleo ou de 70 a 90% em peso do núcleo resina de polietileno. Além de resinas adicionais, também contempla-se que aditivos adicionais, como descrito anteriormente, também podem ser incluídos na camada de núcleo.

PELÍCULA DE MÚLTIPLAS CAMADAS

[0073] A película de múltiplas camadas pode incluir espessuras que variam de 30 a 150 µm, ou de 50 a 150 µm, ou de 80 a 120 µm. Quando a película de múltiplas camadas é uma estrutura de tampo extensível, a espessura pode ser de 60 microns a 150 µm. Alternativamente, quando a película de múltiplas camadas é uma etiqueta extensível, a espessura da película de múltiplas camadas pode ser de 30 a 100 microns. Em uma ou mais modalidades, a primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento têm uma espessura combinada de 10 a 50% da espessura total da película de múltiplas camadas ou de 20 a 50% da espessura total da película de múltiplas camadas.

[0074] Sem ficar limitado pela teoria, as coberturas extensíveis de película de múltiplas camadas da presente invenção são eficazes na redução da faixa de tigre, conforme indicado pelas seguintes propriedades permanentes de deformação. Especificamente, a película de múltiplas camadas exibe uma deformação permanente inferior a 45%, medida por um teste de estiramento 60/40 e também exibe uma deformação permanente inferior a 50%, conforme medido por um teste de estiramento 100/75, quando a película de múltiplas camadas tem uma espessura total de 100 com a primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento tendo cada uma espessura de 20. Estas propriedades de deformação permanentes demonstram que estas película de múltiplas camadas extensíveis atingem um desempenho elástico melhorado, o que reduz a faixa de tigre em película de múltiplas camadas de cobertura extensível.

EXEMPLOS

[0075] Os seguintes exemplos de película de múltiplas camadas ilustram características da presente divulgação, mas não pretendem limitar o âmbito da divulgação.

Polímeros e aditivos de película

[0076] O LLDPE 1 comparativo, que se encontra na camada de revestimento do Exemplo de Filme Comparativo 1 listado na Tabela 4, o

DOWLEX™ 4056G, um polietileno linear de baixa densidade com um índice de fusão (I_2) de 1,3 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C, uma densidade de 0,916 g/cm^3, um primeiro pico de fusão DSC, Tm_1, de 106 °C e um segundo pico de fusão DSC, Tm_2, de 116 °C, uma fração CEF acima de 94 °C de 12,9% e um I_{10}/I_2 de 7,4. O DOWLEX™ 4056G está comercialmente disponível na The Dow Chemical Company (Midland, MI). Propriedades adicionais, tais como as propriedades de peso molecular do LLDPE Comparativo 1, são fornecidas a seguir na Tabela 3. Além disso, a curva CEF do LLDPE Comparativo 1 está representada na FIG. 1, e a curva DSC do LLDPE Comparativo 1 está representada na FIG. 2.

[0077] O LLDPE 2 comparativo, que se encontra na camada de revestimento do Exemplo de Película Comparativo 2 listado na Tabela 4, é EXCEED™ 1018, um polietileno linear de baixa densidade (copolímero de etileno-hexeno) preparado através de um processo de polimerização em fase gasosa na presença de um sistema de catalisador de metaloceno. EXCEED™ 1018, que está comercialmente disponível na ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX), tem um índice de fusão (I_2) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C, uma densidade de aproximadamente 0,918 g/cm^3, um primeiro pico de fusão DSC, T_{m1}, de 109 °C e um segundo pico de fusão DSC, T_{m2}, de 118 °C, uma fração CEF acima de 94 °C de 11,2%, e um I_{10}/I_2 de cerca de 6,0. Propriedades adicionais, tais como as propriedades de peso molecular do LLDPE Comparativo 2, são fornecidas a seguir na Tabela 3. Além disso, a curva CEF do LLDPE Comparativo 2 está representada na FIG. 1, e a curva DSC do LLDPE Comparativo 2 está representada na FIG. 2.

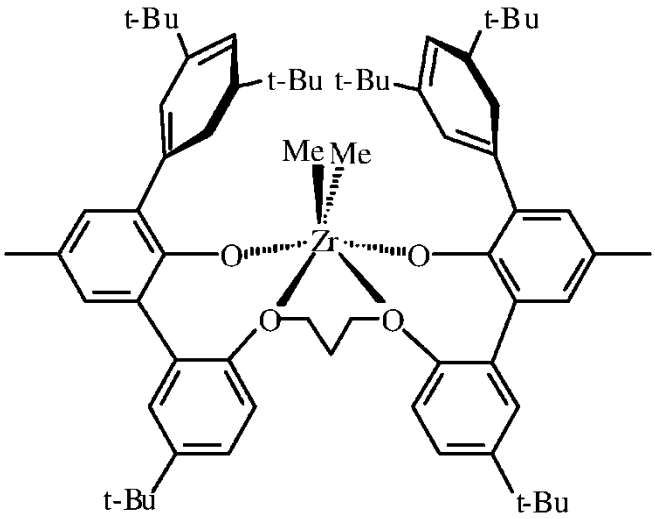
[0078] A ELITE AT™ 6101, que está na camada de núcleo dos exemplos de filmes listados na Tabela 4, é uma resina de polietileno com um índice de fusão (I_2) de 0,80 g/10 min quando medida de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C, uma densidade de 0,905 g/cm^3, um único pico de fusão DSC, T_m, de 101,3 °C e uma % em peso de cristalinidade de 38,9%. ELITE™ AT 6101 é comercialmente disponível na The Dow

Chemical Company (Midland, MI).

[0079] Schulman T9530, disponível de A. Schulman, Inc, é um lote padrão antibloqueio/deslizamento compreendendo 5% em peso de um agente de deslizamento (estearil erucamida) e 10% em peso de um agente antibloqueio (sílica natural). O Schulman T9530 está nas camadas de revestimento dos exemplos de películas listados na Tabela 4.

[0080] O DOW™ LDPE 132I, que se encontra na camada de revestimento dos exemplos de película listados na Tabela 4, uma resina de polietileno de baixa densidade com um índice de fusão (I_2) de 0,25 g/10 min quando medida de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C, e uma densidade de 0,921 g/cm ^{3}. DOW ™ LDPE 132I está comercialmente disponível na The Dow Chemical Company (Midland, MI).

[0081] O Exemplo de LLDPE, que é um exemplo de modalidade da resina de LLDPE de revestimento detalhada anteriormente e está incluído nos Exemplos de película detalhados a seguir, é um copolímero de etileno-hexeno preparado pelo processo de polimerização em solução em um único reator na presença de um sistema de catalisador compreendendo um complexo metálico de um ariloxiéter polivalente, o exemplo de LLDPE tendo um índice de fusão (I_2) de 1,05 g/10 minutos medido de acordo com ASTM D 1238 a uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C, uma densidade de 0,916 g/cm^3, um único pico de fusão DSC, T_m, de 111 °C, uma fracção de CEF acima de 94 °C de 3,0% e um I_{10}/I_2 de 7,3. O exemplo de LLDPE é preparado pora polimerização em solução em um sistema de reator de circuito fechado único, como descrito em US 5.977.251, na presença de um sistema de catalisador à base de zircônio (“catalisador pós-metaloceno”) [2,2'''-[1,3-propanidi-ilbis(oxi-κO)]bis[3'',5,5''-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil-, (OC-6-33)-Zircônio, representado pela seguinte fórmula:



[0082] As condições de polimerização para o Exemplo de LLDPE são apresentadas nas Tabelas 1 e 2 como se segue. Referindo-se às Tabelas 1 e 2, o TEA é trietilalumínio e o PETROSOL D 100/120 é um solvente comercializado pela CEPSA (Compañía Española de Petróleos, S.A.U., Madrid, Espanha). As propriedades do peso molecular foram medidas e estão relatadas na Tabela 3.

Tabela 1

	Unidades	Exemplo de LLDPE
1. ALIMENTAÇÕES DO REATOR		
Razão de Fluxo de Alimentação de Solvente/Etileno ao Reator	g/g	4,04
Tipo de solvente usado		PETROSOL D 100/120
Tipo de comonômero utilizado		1-Hexeno
Razão de Fluxo de Alimentação de Comonômero/Etileno ao Reator	g/g	0,263
Razão de Fluxo de Alimentação de Hidrogênio Fresco/Etileno ao Reator	g/kg	0,058
Temperatura de Controle do Reator	°C	160
Pressão do reator (manômetro)	Bar	52
Conversão de Etileno do Reator	%	86,9
Tempo de Residência do Reator	min	6,5
Taxa de Reciclagem		4,2

Tabela 2

	Exemplo de LLDPE
2. CATALISADOR	
Razão de Alimentação Molar de Cocatalisador-1/Catalisador ao Reator	2,0
Tipo de Cocatalisador-1 do Reator	bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-) amina
Razão Molar de Cocatalisador-2/Catalisador ao Reator	42
Tipo de Cocatalisador-2 do Reator	(TEA)

Tabela 3

	GPC				CEF
	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	% de área> 94ºC>
Exemplo de LLDPE	42.237	95.120	183.116	2,25	3,0
Comparativo LLDPE 1	24.368	106.778	393.971	4,38	12,9
Comparativo LLDPE 2	45.645	109.931	197.426	2,41	11,2

[0083] Estas propriedades CEF listadas na Tabela 3 também são mostradas na FIG. 1. Adicionalmente, a curva DSC do Exemplo LLDPE é fornecida na FIG. 2.

Fabricação da película

[0084] Com referência à Tabela 4 a seguir, foi utilizada uma linha de película soprada Alpine de sete camadas para produzir películas coextrudadas de três camadas compreendendo 2 camadas de revestimento (camadas 1-2 e 6-7, respectivamente) cada uma compreendendo uma camada única em que as camadas 1, 2, 6 e 7 têm uma espessura de aproximadamente 10 por cento cada baseada na espessura total da película coextrudada de três camadas e uma camada de núcleo derivada de três camadas únicas (camadas 3-5) tendo uma espessura total de aproximadamente 60 por cento na espessura total da película coextrudada de três camadas. A linha de película soprada consiste em sete extrusoras alimentadas por ranhuras com parafusos de vôo únicos (todos de 50 mm). A eazão comprimento/diâmetro (L/D) para todos os parafusos é de 30:1. A linha de película soprada possui uma matriz de 250 mm com sistema de resfriamento de anel de ar de dois lábios, com uma configuração de embalagem de tela de 20:40:60: 80:20 e é equipada com sistema interno de resfriamento de bolhas. As extrusoras 1, 2, 6 e 7 alimentam as camadas de revestimento de cada lado da película co-extrudada e as extrusoras 3, 4 e 5 alimentam a camada de núcleo da película de 3 camadas. Todas as películas são produzidas a uma espessura total de 100 µm, com cada camada de revestimento tendo uma espessura de 20 µm. Como mostrado, os Exemplos de Película Comparativa 1 e 2 incluem resinas de LLDPE Comparativas 1 e 2, respectivamente, nas camadas de pele, enquanto o Exemplo de Película inclui a resina do Exemplo de LLDPE nas camadas de pele.

Tabela 4

Extrusora	1 (10 µ)	2 (10 µ)	3, 4, 5 (60µ)	6 (10 µ)	7 (10 µ)
	Camada de revestimento		Núcleo	Camada de revestimento	
Exemplo Comparativo de Película 1	82 % em peso% de LLDPE comparativo 1 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	82 % em peso% de LLDPE comparativo 1 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	100% em peso% de ELITE™ AT 6101	82 % em peso% de LLDPE comparativo 1 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	82 % em peso% de LLDPE comparativo 1 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530
Exemplo Comparativo de Película 2	82 % em peso% de LLDPE comparativo 2 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	82 % em peso% de LLDPE comparativo 2 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	100% em peso% de ELITE™ AT 6101	82 % em peso% de LLDPE comparativo 2 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	82 % em peso% de LLDPE comparativo 2 + 15 % em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530
Exemplo de película	82 % em peso% De LLDPE Exemplo + 15% em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	82 % em peso% De LLDPE Exemplo + 15% em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	100% em peso% de ELITE™ AT 6101	82 % em peso% De LLDPE Exemplo + 15% em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530	82 % em peso% De LLDPE Exemplo + 15% em peso% de DOW ™ LDPE 132I + 3% em peso% de Schulman T9530

Condições de fabricação da película - exemplo de película

[0085] Para o Exemplo de Película da Tabela 4, as extrusoras 1, 2, 6 e 7 continham 82% em peso de LLDPE Exemplo 1, 3% em peso de lite padrão de antibloqueio/deslizamento Schulman T9530 e 15% em peso de DOW™ LDPE 132I. As extrusoras 3 a 5 continham 100% em peso de ELITE AT 6101. As condições de fabricação são relatadas nas Tabelas 5, 6a e 6b.

Tabela 5

Exemplo de película	Velocidade do parafuso (RPM)	% da corrente de carga total	Temperatura de fusão °C (°F)	Pressão de fusão MPa (psi)	Camada %	Taxa de saída kg/h (lb/h)
Extrusora 1	25,3	54,9	243,8 (471)	38,53 (5.589)	10	17,23 (38)
Extrusora 2	31,1	52,7	246,1 (475)	41,0 (5.953)	10	16,7 (37)
Extrusora 3	47,8	58,8	255,5 (492)	58,8 (8.537)	16	27,21 (60)
Extrusora 4	75,3	64,1	256,1(493)	57,6 (8.366)	26	44,4 (98)
Extrusora 5	51,1	60	245,5 (474)	57,2 (8.302)	18	30,8 (68)
Extrusora 6	30,4	53,5	246,6 (476)	43,3 (6.283)	10	17,2 (38)
Extrusora 7	24,6	54,9	231,1 (448)	38,5 (5.592)	10	17,2 (38)

[0086] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

Tabela 6a

Perfil real da temperatura (°F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 1	33,8 (92,9)	34,5 (94,1)	81,8 (179,4)	46,3 (115,4)	67,7 (153,9)	38,3 (101)	21,3 (70,4)
Zona 2	193,0 (379,5)	193,4 (380,2)	19,3,4 (380,2)	193 (379,4)	193,2 (379,8)	193,4 (380,2)	193,1 (379,7)
Zona 3	193,3 (380,1)	193,0 (379,5)	193,5 (380,4)	193,3 (380)	193,2 (379,8)	193 (379,4)	192,9 (379,3)
Zona 4	193,9 (381,1)	192,5 (378,6)	193,8 (381)	193,3 (380,1)	192,5 (378,5)	191,6 (377)	193,5 (380,4)
Zona 5	194,5 (382,1)	192,3 (378,3)	194,7 (382,6)	193,2 (379,8)	192,7 (378,9)	192,8 (379,2)	194 (381,2)
Adaptador 1	232,3 (450,2)	232,4 (450,4)	233,3 (452)	232,1 (449,8)	231,1 (448,1)	232,2 (449,9)	232,3 (450,2)
Adaptador 2	232,0 (449,7)	231,5 (448,7)	233,0 (451,5)	232,7 (450,9)	232,2 (450,2)	232,5 (450,5)	230,7 (447,3)
Adaptador 3	232,0 (449,7)	231,9 (449,5)	232,4 (450,4)	232,0 (449,7)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,3 (450,1)

[0087] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

Tabela 6b

Temperatura da matriz 1 °C (° F)	232,4 (450,4)	Razão de sopro	4	Folga de matriz (mm)	2
Temperatura da matriz 2 (°F)	231,0 (447,9)	Achatamento cm (polegadas)	158,4 (62,4)	Velocidade do beliscão m/min (ft/min)	9,8 (32,1)
Temperatura da matriz 3 (°F)	231,7 (449,2)	reforço esquerdo cm (polegadas)	30,4 (12)	Diâmetro da matriz (mm)	250
Temperatura da matriz 4 (°F)	231,6 (448,9)	reforço direito cm (polegadas)	30,4 (12)		
Temperatura da matriz 5 (°F)	231,7 (449)	Espessura (mils)	4		

[0088] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

[0089] Condições de fabricação da película - Exemplo de película comparativo 1

[0090] As extrusoras 1, 2, 6 e 7 continham 82% em peso de LLDPE Comparativo 1, 3% em peso de lote padrão de antibloqueio/deslizamento Schulman T9530 e 15% em peso de DOW™ LDPE 132I. As extrusoras 3 a 5 continham 100% em peso de ELITE AT 6101. As condições de fabricação são relatadas nas Tabelas 7, 8a e 8b.

Tabela 7

Exemplo Comparativo de Película 1	Velocidade do parafuso (RPM)	% da corrente de carga total	Temperatura de fusão °C (°F)	Pressão de fusão MPa (psi)	Camada %	Taxa de saída kg/h (lb/h)
Extrusora 1	25,6	53,1	241,4 (466,6)	35,7 (5.177)	10	18,0 (39,7)
Extrusora 2	26.3	52	242,7 (468,9)	36,8 (5.345)	10	18,3 (40,4)
Extrusora 3	66,7	63,3	259,2 (498,5)	64,3 (9.326)	20	36,2 (79,8)
Extrusora 4	66	60,5	250,8 (483,5)	51,3 (7.442)	20	36,2 (79,8)
Extrusora 5	63,4	62,1	250,3 (482,6)	60,3 (8.749)	20	36,2 (79,8)
Extrusora 6	27,4	51	243 (469,4)	35,9 (5.213)	10	18,0 (39,7)
Extrusora 7	25,9	52,3	230,2 (446,4)	32,5 (4.721)	10	18,2 (40,2)

[0091] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

Tabela 8a

Perfil real da temperatura ° C (°F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 1	32,8 (91,4)	32,5 (90,5)	40,5 (105)	40,1 (104,2)	38,7 (101,8)	37,6 (99,8)	21,6 (70,9)
Zona 2	193,3 (380)	193,2 (379,9)	193,3 (380)	193,4 (380,2)	193,3 (380)	193,1 (379,6)	193,3 (380)
Zona 3	193,2 (379,9)	188,7 (371,7)	193,3 (380,1)	193,3 (380,1)	193,2 (379,9)	193,2 (379,9)	193,2 (379,9)
Zona 4	193,3 (380,1)	193,2 (379,8)	194,5 (382,1)	193,3 (380,1)	191,6 (376,9)	193 (379,4)	193,3 (380,1)
Zona 5	193,2 (379,9)	193,3 (380)	193,1 (379,6)	193,3 (380,1)	193,5 (380,3)	193,2 (379,8)	193,4 (380,2)
Adaptador 1	232,2 (450)	232,1 (449,9)	231,3 (448,4)	232,2 (450)	232,1 (449,8)	232,1 (449,9)	232,3 (450,1)
Adaptador 2	232,2 (450)	232,6 (450,6)	234,4 (453,9)	231,7 (449,2)	232,3 (450,1)	232,1 (449,9)	232,1 (449,8)
Adaptador 3	232,2 (450)	232,5 (450,5)	232,5 (450,5)	232,4 (450,4)	232,0 (449,7)	232 (449,6)	232,3 (450,1)

[0092] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

Tabela 8b

Temperatura da matriz 1 °C (° F)	230,7 (447,4)	Razão de sopro	4	Folga de matriz (mm)	2
Temperatura da matriz 2 (°F)	231,3 (448,4)	Achatamento cm (polegadas)	158,3 (62,31)	Velocidade do beliscão m/min (ft/min)	10,2 (33,5)
Temperatura da matriz 3 (°F)	231,2 (448,3)	reforço esquerdo cm (polegadas)	30,5 (12)	Diâmetro da matriz (mm)	250
Temperatura da matriz 4 (°F)	231,8 (449,3)	reforço direito (polegadas)	30,5 (12)		
Temperatura da matriz 5 (°F)	231,3 (448,8)	Espessura (mils)	4		

[0093] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

[0094] Condições de fabricação da película - Exemplo de película comparativo 2

[0095] As extrusoras 1, 2, 6 e 7 continham 82% em peso de um índice de fusão de 1,0, polietileno de metaloceno com densidade de 0,918 g/cm^3

(excedendo 1018), 3% em peso de lote padrão de anti-bloqueio e deslizamento e 15% em peso de DOW™ LDPE 132I. As extrusoras 3 a 5 continham 100% em peso de ELITE AT 6101. As condições de fabricação são relatadas nas Tabelas 9, 10a e 10b.

Tabela 9

Exemplo Comparativo de Película 2	Velocidade do parafuso (RPM)	% da corrente de carga total	Temperatura de fusão °C (°F)	Pressão de fusão MPa (psi)	Camada %	Taxa de saída kg/h (lb/h)
Extrusora 1	22	57,8	245,5 (473,9)	43,58 (6.322)	10	716,3 (37,9)
Extrusora 2	23,9	56,3	245,6 (474,2)	45,82 (6.646)	10	703,0 (37,2)
Extrusora 3	65,8	62,7	262,2 (504)	66,79 (9.543)	20	1423,1 (75,3)
Extrusora 4	62,8	60,2	249,7 (481,5)	51,24 (7.432)	20	1415,5 (74,9)
Extrusora 5	64,2	62,7	241,7 (467,2)	61,82 (8.967)	20	1421,2 (75,2)
Extrusora 6	23,7	55,5	247 (476,6)	45,27 (6.566)	10	712,5 (37,7)
Extrusora 7	22,2	57,6	234,5 (454,1)	41,45 (6.013)	10	704,9 (37,3)

[0096] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

Tabela 10a

Perfil de temp real °C (°F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extruso-ra 4	Extruso-ra 5	Extruso-ra 6	Extruso-ra 7
Zona 1	32,4 (94,2)	32,3 (90,1)	38,2 (100,8)	38,8 (101,9)	36,4 (97,6)	37,7 (99,9)	21,6 (70,9)
Zona 2	193,4 (380,2)	193,2 (379,8)	193,3 (380,1)	193,2 (379,8)	193,4 (380,2)	192,8 (379,2)	193 (379,4)
Zona 3	193,1 (379,6)	193,1 (379,6)	193,4 (380,2)	193,1 (379,7)	193,7 (380,8)	192,9 (379,3)	193,3 (379,9)
Zona 4	193,2 (379,8)	193,8 (380,9)	193,9 (381,1)	193 (379,4)	193,9 (381,1)	191,3 (376,3)	193,3 (379,9)
Zona 5	193,6 (380,6)	193,4 (380,1)	193,1 (379,6)	193,4 (380,1)	193,2 (379,8)	194,2 (381,6)	194,1 (381,4)
Adapta dor 1	232,2 (450)	232,2 (449,9)	231,7 (449,2)	448,2 (448,2)	232,6 (450,8)	232,3 (450,1)	232,2 (449,9)
Adapta dor 2	232,2 (449,9)	230,6 (447,1)	230,6 (447,1)	230,1 (446,3)	230,9 (447,7)	233 (451,4)	233,2 (451,7)
Adapta dor 3	232,3 (450,2)	231,3 (448,4)	231,4 (448,4)	232,4 (450,3)	232,4 (450,4)	232,7 (451)	232,3 (450,1)

[0097] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

Tabela 10b

Temperatura da matriz 1 °C (° F)	231,8 (449,4)	Razão de sopro	2,56	Folga de matriz (mm)	2
Temperatura da matriz 2 °C (°F)	231,8 (449,4)	Altura da linha de geada cm (polegadas)	88,9 (35)	Velocidade do beliscão m/min (ft/min)	14,9 (49,2)
Temperatura da matriz 3 °C (°F)	231,5 (448,7)	Achatamento cm (polegadas)	100,5 (39,58)	Diâmetro da matriz (mm)	250
Temperatura da matriz 4°C (°F)	232 (449,6)	reforço esquerdo cm (polegadas)	19,05 (7,5)	Espessura (mils)	4
Temperatura da matriz 5 °C(°F)	231,8 (449,4)	reforço direito cm (polegadas)	19,05 (7,5)		
		achatamento da rede cm (polegadas)	62,4 (24,58)		

[0098] Todas as temperaturas foram medidas em um ponto durante o processo e mantidas aproximadamente no valor medido ± -16,7°C (± 2 °F).

[0099] Dados de teste de película

[0100] O Exemplo de Película e os Exemplos de Película Comparativos 1 e 2 foram testados quanto às suas várias propriedades de acordo com os métodos de teste descritos a seguir e estas propriedades são relatadas na Tabela 11 a seguir.

Tabela 11

Métrica	Unidades	Exemplo Comparativo de Película 1	Exemplo Comparativo de Película 2	Exemplo de película
Punção, carga média de pico	Kgf (Lbf)	13,3 (29,3)	13,9 (30,7)	13,5 (29,8)
Deformação Média Permanente (100/75)	%	55,0	51,3	47,6
Carga Média em 75% após 5 min	Kgf (Lbf)	1,1 (2,4)	1,1 (2,4)	1,2 (2,6)
Deformação Média Permanente (60/40)	%	48,2	47,8	41,7
Carga média a 40% após 5 min	Kgf (Lbf)	1,0 (2,3)	1,0 (2,3)	1,0 (2,3)
Deformação Média de elasticidade	%	12,0	12,2	9,5
Tensão Média no elasticidade	Mpa (Psi)	0,041 (1.181,6)	0,041 (1.198,9)	0,027 (997,4)

[0101] Referindo-se à FIG. 3 e à Tabela 11, o Exemplo de Película apresentou uma deformação permanente inferior a 45%, especificamente, 41,7% como medido por um teste de estiramento 60/40. Ao contrário, os Exemplos de Película Comparativos 1 e 2, que incluíam LLDPE Comparativo 1 e 2, respectivamente, ambos apresentaram uma deformação permanente bem acima de 45%. De modo semelhante, o Exemplo de Película apresentou uma deformação permanente inferior a 50%, especificamente, 47,6%, conforme medido por um teste de 100/75 de cobertura extensível. Ao contrário, os Exemplos de Película Comparativos 1 e 2, que incluíam LLDPE Comparativo 1 e 2, respectivamente, ambos apresentaram uma deformação permanente bem acima de 50%.

MÉTODOS DE TESTE

[0102] Os métodos de teste incluem o seguinte:

Índices de fusão

[0103] Os índices de fusão (I_2 e I_{10}) foram medidos de acordo com ASTM D-1238 a 190 °C e a 2,16 kg e 10 kg de carga, respectivamente. Seus valores são relatados em g/10 min, o que corresponde a gramas eluídos por 10 minutos.

Densidade

[0104] As amostras para medição de densidade foram preparadas de acordo com ASTM D4703 e relatadas em gramas/centímetro cúbico (g/cc ou g/cm^3). As medições foram feitas dentro de uma hora de pressão de amostra utilizando ASTM D792, Método B.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

[0105] O sistema cromatográfico consiste de um cromatógrafo GPC PolymerChar GPC-IR (Valencia, Espanha) de alta temperatura equipado com um detector viscosimétrico diferencial de 4 capilares e um detector infravermelho de comprimento de onda fixo IR5. Detectores de Precisão (subsidiária da Agilent, CA) Detector de dispersão de luz de laser de 2 ângulos Modelo 2040 foi adicionado ao sistema. O ângulo de 15 graus do detector de dispersão de luz foi usado para fins de cálculo. A coleta de dados é realizada usando o software GPCOne da PolymerChar. O sistema foi equipado com um dispositivo de desgasificação de solvente em linha da Agilent.

[0106] Tanto o compartimento do carrossel quanto o compartimento da coluna foram operados a 150ºC. As colunas utilizadas foram 4 colunas Agilent Technologies Mixed A 30 cm 20 micron. O solvente cromatográfico utilizado foi 1,2,4 triclorobenzeno e continha 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). A fonte de solvente foi nitrogênio espargido. O volume de injeção usado foi de 200 microlitros e a vazão foi de 1,0 mililitro/minuto.

[0107] O sensor de “medição” do detector IR5 foi usado para todos os cálculos do GPC. Para medições convencionais de peso molecular, o conjunto de colunas de GPC é calibrado com 21 padrões de poliestireno de distribuição

de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas de "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos na Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou superiores a 1.000.000 e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80 graus Celsius, com agitação suave, durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram executadas primeiro e por ordem decrescente do componente de peso molecular mais elevado para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico do padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (como descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

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

em que M é o peso molecular, A tem um valor de aproximadamente 0,41 para os cálculos de MW de cadeia principal de GPC convencional e detector triplo (referenciando um valor A que produz 52.000Mw para NBS 1475) e B é igual a 1,0. Um polinômio de quinta ordem foi usado para ajustar os respectivos pontos de calibração equivalentes de polietileno. Cálculos GPC foram feitos usando o software PolymerChar GPC One.

[0108] Método de Fracionamento de Eluição de Cristalização (CEF) O método de Fracionamento de Eluição de Cristalização (CEF) é conduzido de acordo com o método descrito em Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007), que é aqui incorporado por referência. O instrumento de CEF está equipado com um detector IR-4 ou IR-5 (tal como o comercializado pela PolymerChar, Espanha) e um detector de dispersão de luz de dois ângulos Modelo 2040 (tal como os comercializados pela Precision Detectors). Uma coluna de proteção de 10 mícrons de 50 mm x 4,6 mm (tal como a vendida comercialmente na PolymerLabs) é instalada antes do detector IR-4 no forno do detector. Obtêm-se orto-diclorobenzeno (ODCB, 99% de grau anidro) e 2,5-

di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como comercialmente disponível na Sigma-Aldrich). É também obtido o gel de sílica 40 (tamanho de partícula 0,2 ~ 0,5 mm) (tal como comercialmente disponível na EMD Chemicals). O gel de sílica é seco em um forno de vácuo a 160°C durante cerca de duas horas antes da utilização. ODCB seco por gel de sílica é daqui em diante referido como "ODCB-m". ODBC-m é espargido com nitrogênio seco (N_2) durante uma hora antes da utilização. O nitrogênio seco é obtido por passagem de nitrogênio a <90 psig sobre $CaCO_3$ e peneiras moleculares de 5 Â. Uma solução de amostra é preparada utilizando o amostrador automático, dissolvendo uma amostra de polímero em ODCB-m a 4 mg/ml sob agitação a 160°C durante 2 horas. São injetados 300 µL da solução da amostra na coluna. O perfil de temperatura de CEF é: cristalização a 3°C/ min de 110°C a 25°C, equilíbrio térmico a 30°C durante 5 minutos (incluindo o Tempo de Eluição da Fração Solúvel definido como 2 minutos) e eluição a 3°C/min de 25°C a 140°C. A taxa de fluxo durante a cristalização é de 0,052 mL/min. A vazão durante a eluição é de 0,50 mL/min. Os dados do canal de medição IR-4 ou IR-5 (canal IR) são coletados em um ponto de dados/segundo.

[0109] A coluna de CEF é empacotada com contas de vidro a 125 µm ± 6% (tais como as comercialmente disponíveis na MO-SCI Specialty Products) com tubo de aço inoxidável de 0,32 cm (1/8 de polegada) de acordo com a US 2011/0015346 A1. O volume de líquido interno da coluna CEF está entre 2,1 mL e 2,3 mL. A calibração da temperatura é realizada utilizando uma mistura de polietileno linear de Material de Referência Padrão NIST 1475a (1,0 mg/ml) e Eicosano (2 mg/ml) em ODCB-m. A calibração consiste em quatro etapas: (1) calcular o volume de retardo definido como o deslocamento da temperatura entre a temperatura de eluição de pico medida de Eicosano menos 30,00°C; (2) subtrair o desvio de temperatura da temperatura de eluição dos dados de temperatura bruta de CEF. Note-se que este desvio de temperatura é uma função de condições experimentais, tais como a temperatura de eluição, taxa de fluxo de eluição, etc .; (3) criar uma linha de calibração linear que transforma a temperatura de eluição em uma faixa de 25,00°C e 140,00°C de tal modo que

o polietileno linear NIST 1475a tem uma temperatura de pico a 101,00°C e Eicosano tem uma temperatura de pico de 30,00°C 4) para a fração solúvel medida isotermicamente a 30°C, a temperatura de eluição é extrapolada linearmente utilizando a taxa de aquecimento de eluição de 3°C/min. As temperaturas de pico de eluição relatadas são obtidas de tal modo que a curva de calibração de teor de comonômero observada concorde com as anteriormente referidas em US 8.372.931.

[0110] A % da fração de CEF ou porcentagem de CEF da área acima de 94ºC é definida como a integral do cromatograma IR-4 ou IR-5 (canal de medição subtraído da linha de base) na temperatura de eluição variando de 94,0 a 140,0 °C dividido pelo total integral de 25 a 140,0 °C de acordo com a seguinte equação:

$$\%\ CEF fração acima\ 94\ °C = \frac{\int_{94}^{140} IRdT}{\int_{25}^{140} IRdT} x\ 100$$

em que T é a temperatura de eluição (da calibração discutida anteriormente).

[0111] Calcula-se uma linha de base linear selecionando dois pontos de dados: um antes de o polímero eluir, normalmente a uma temperatura de 25,5°C e outro após o polímero eluir, normalmente a 118°C. Para cada ponto de dados, o sinal do detector é subtraído da linha de base antes da integração.

[0112] Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

[0113] Os picos de fusão e a % em peso de cristalinidade são determinados com base na seguinte técnica de DSC. A calibração de linha de base do DSC Q1000 da TA Instrument é realizada usando o assistente de calibração no software. Primeiro, uma linha de base é obtida aquecendo a célula de -80°C a 280°C sem nenhuma amostra na panela de DSC de alumínio. Depois disso, os padrões de safira são usados de acordo com as instruções no assistente. Em seguida, cerca de 1 a 2 mg de uma amostra de índio recém preparada foram analisados por aquecimento da amostra a 180°C, resfriando a amostra até 120°C a uma velocidade de resfriamento de 10°C/min mantendo depois a amostra isotérmica a 120°C por 1 minuto, seguido por aquecimento da amostra de 120°C a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e

o início da fusão da amostra de índio são determinados e verificados para estarem dentro de 0,5°C de 156,6°C para o início da fusão e dentro de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de fusão.

[0114] Amostras de polímero são pressionadas em uma película fina a uma temperatura de 160ºC. Cerca de 5 a 8 mg de amostra são pesados e colocados em uma panela DSC. A tampa é cravada na panela para assegurar uma atmosfera fechada. O recipiente da amostra é colocado na célula DSC e depois aquecido a uma taxa elevada de cerca de 100ºC/min até uma temperatura de 180 ºC. A amostra é mantida nesta temperatura durante cerca de 5 minutos. Em seguida, a amostra é resfriada a uma velocidade de 10°C/min até -40°C e mantida isotermicamente nessa temperatura durante 5 minutos. A amostra é então aquecida a uma taxa de 10°C/min até que a fusão seja completa. As curvas de entalpia resultantes são analisadas. O calor de fusão a frio da fusão (J/g) é calculado integrando do início da cristalização até -20 °C. O segundo calor de fusão da curva de aquecimento (J/g) é calculado através da integração de -20 °C até o final da fusão. A porcentagem em peso de cristalinidade (% em peso de cristalinidade) pode ser medida do calor da fusão e a sua normalização até o calor de fusão de 100% de polímero cristalino. Especificamente, a % em peso de cristalinidade = (ΔHf * 100%)/292, em que 292 J/g é o valor da literatura utilizado para um PE 100% cristalino

Propriedades elásticas da cobertura plástica fina - ASTM D882

[0115] Os testes de tração medem as propriedades de uma película quando testada sob extensão uniaxial. As propriedades incluem resistência à elasticidade e tensão de elasticidade, resistência à tração e resistência à tração na ruptura, tensão na ruptura, energia para quebrar (às vezes referida como tenacidade) e módulo secante. O módulo secante é medido em uma deformação especificada e é a razão da tensão na deformação especificada para a deformação especificada, conforme determinado pela curva de extensão de carga.

[0116] A película é condicionada durante pelo menos 40 horas após a produção do filme a 23 °C (+/- 2 °C) e 50% de HR (+/- 10) de acordo com as

normas ASTM. As condições de teste padrão foram 23°C (+/- 2°C) e 50% RH (+/- 10), de acordo com as normas ASTM.

[0117] As tiras de teste de tração são cortadas de uma folha (se aplicável) na máquina e direções cruzadas (MD e CD). As tiras têm 2,54 cm (1 polegada) de largura por aproximadamente 8 centímetros de comprimento. Para testes de tração padrão, as amostras são carregadas em uma estrutura de teste de tração usando garras de aperto de linha (borracha plana em um lado da mandíbula e uma linha de aperto a outra) ajustadas em um comprimento de calibre de 5,08 cm (2 polegadas). As amostras são então tensionadas a uma velocidade de 50,8 cm/m (20 polegadas/min). A partir da curva resultante de deslocamento de carga, pode-se determinar a resistência à elasticidade e a tensão de elasticidade, a resistência à tração e a resistência à tração na ruptura, o esforço à ruptura e a energia para a ruptura. Além disso, o módulo de elasticidade e o módulo secante (a uma dada tensão) podem ser determinados.

Resistência à perfuração por protrusão da película extensível - ASTM D5748

[0118] O teste de perfuração determina a resistência de uma película à penetração de uma sonda a uma velocidade de teste única e de baixa taxa padrão. A película é condicionada durante pelo menos 40 horas após a produção da película a 23 °C (+/- 2 °C) e 50% de HR (+/- 10) de acordo com as normas ASTM. As condições de teste padrão são 23 ° C (+/- 2 ° C) e 50% RH (+/- 10) conforme os padrões ASTM.

[0119] A perfuração foi medida em uma máquina de teste de tração. As amostras quadradas foram cortadas de uma folha para um tamanho de 15,24 cm (6 polegadas) por 15,24 cm (6 polegadas). A amostra foi fixada em um suporte de amostra circular de 10,16 cm (4 polegadas) de diâmetro e uma sonda de perfuração foi empurrada para dentro do centro da película fixada a uma velocidade de cruzeta de 25,4 cm/min (10 polegadas/minuto). Oferecemos duas opções para a sonda de teste. O método de teste da Dow se desvia do padrão ASTM em que a sonda usada é uma esfera de aço polido de 1,27 cm (0,5 polegada) de diâmetro em uma haste de suporte de 0,63 cm (0,25

polegadas) de diâmetro. Ao contrário, o método de teste ASTM usa a sonda revestida com Teflon de 1,9 cm (0,75 polegadas) de diâmetro, em forma de pera, especificada em D5748. Há um comprimento máximo aproximado de 30,48 cm (12 polegadas) para evitar danos ao dispositivo de teste. Não há comprimento de medida; antes do teste, a sonda está o mais próxima possível, mas não toca a amostra. Uma medição de espessura única é feita no centro da amostra. Para cada amostra, a força máxima, força na ruptura, distância de penetração, energia para quebrar e força de punção (energia por unidade de volume da amostra) é determinada. Um total de 5 amostras são testadas para determinar um valor médio de perfuração. A sonda de perfuração é limpa usando "Kim-Wipe" depois de cada amostra.

Teste de cobertura extensível 100/75

[0120] Uma amostra de película com dimensões de 100mm x 25mm e espessura determinada foi utilizada para o teste da cobertura extensível 100/75. A amostra do filme foi esticada até 100% de alongamento a uma velocidade de 1.000 mm/min utilizando o sistema de teste mecânico Instron 5581. Quando 100% de alongamento foi alcançado, a amostra de película foi mantida nesta posição por 15 segundos e então retornou para 75% de alongamento a uma velocidade de 1.000 mm/min. Após aguardar esse alongamento por 5 minutos, a carga na amostra foi medida e registrada como força de retenção. Posteriormente, as garras da Instron voltaram a zero de alongamento e a amostra da película foi removida. Após 24 horas de espera em condições ambientais, o comprimento final da película foi medido e a deformação permanente foi calculada usando a seguinte equação.

$$\%\,\text{deformação permanente} = \frac{\text{compr. final} - \text{compr. inicial}}{\text{compr. inicial}} \times 100$$

[0121] A recuperação elástica foi calculada como:

Recuperação elástica = 100 - deformação permanente

[0122] 5 amostras foram usadas para cada amostra e os valores médios para a força de retenção, conjunto permanente e recuperação elástica são relatados.

Teste de cobertura extensível 60/40

[0123] Este teste é muito semelhante ao teste de cobertura extensível 100/75, exceto que inicialmente a amostra da película é esticada a 60% de alongamento a uma velocidade de 1000 mm/min, mantida ali por 15 segundos e então retornada a 40% de alongamento na mesma velocidade. A força de contenção foi medida após esperar por 5 minutos a 40% de alongamento. O procedimento para medir o conjunto permanente e a recuperação elástica é exatamente o mesmo que o método de teste de cobertura extensível 100/75.

[0124] Salvo indicação em contrário, a divulgação de quaisquer faixas no relatório descritivo e nas reivindicações deve ser entendida como incluindo a faixa em si e também qualquer coisa incluída nela, bem como pontos finais.

[0125] Será evidente para os versados na técnica que podem ser feitas modificações e variações às modalidades aqui descritas sem se afastar do espírito e âmbito da matéria reivindicada. Assim, pretende-se que o relatório descritivo cubra modificações e variações das várias modalidades descritas aqui, desde que essas modificações e variações estejam dentro do escopo das reivindicações anexas e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Película de múltiplas camadas de cobertura extensível ou de rótulo extensível, caracterizada pelo fato de compreender uma primeira camada de revestimento, uma segunda camada de revestimento e uma camada de núcleo disposta entre a primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento, sendo que:

- a primeira camada de revestimento, a segunda camada de revestimento, ou ambas compreendem independentemente pelo menos 50% em peso de uma resina de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) (resina LLDPE de revestimento), sendo que a resina LLDPE de revestimento exibe cada uma das seguintes propriedades:

- uma fração de Fracionamento de Eluição por Cristalização (CEF) inferior a 8% acima de uma temperatura de eluição de 94 °C, sendo que a % de fração CEF acima de 94°C é defiida como a integral do cromatograma IR-4 ou IR-5 na temperatura de eluição variando de 94,0°C a 140,0°C dividido pela integral total de 25°C a 140,0°C, e sendo que o método CEF é realizado de acordo com o método definido em Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007); e

- um índice de fusão (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min quando medido de acordo com ASTM D 1238 em uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190 °C; e

- a camada de núcleo compreende uma resina de polietileno tendo uma % em peso de cristalinidade de 10% a 40%, medido a partir do calor de fusão e sua normalização para o calor de fusão de 100% do polímero cristalino, sendo que a % em peso da cristalinidade = (ΔHf*100%)/292, e sendo que 292 J/g é um valor da lituratura usado para um polietileno cristalino 100%,

- um índice de fusão (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, medido de acordo com ASTM D 1238 em uma carga de 2,16 kg, e uma temperatura de 190°C, e

- um único pico de fusão, como medido por calorimetria de varredura diferencial.

2. Película de múltiplas camadas de cobertura extensível ou de rótulo extensível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina de polietileno do núcleo ter uma % em peso de cristalinidade de 20% a 40% em

peso medido a partir do calor de fusão e sua normalização para o calor de fusão de 100% do polímero cristalino, sendo que a % em peso da cristalinidade = (ΔHf*100%)/292, e sendo que 292 J/g é um valor da lituratura usado para um polietileno cristalino 100%, e

- um único pico de fusão dentro de uma faixa de temperatura de fusão de 50 a 105 °C, como medido por calorimetria de varredura diferencial.

3. Película de múltiplas camadas de cobertura extensível ou de rótulo extensível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de a resina LLDPE de revestimentoter um único pico de fusão medido por calorimetria de varredura diferencial, sendo que o pico único de fusão está dentro de uma faixa de temperatura de fusão de 102ºC a 120ºC.

4. Película de múltiplas camadas de cobertura extensível ou de rótulo extensível, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de a fração de CEF da resina de LLDPE de revestimentoser inferior a 6% acima de uma temperatura de eluição de 94 °C, sendo que o método CEF é conduzido de acordo com o método definido em Morabal et al., Macromol., Symp. 257, 71-79 (2007).

5. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de a resina LLDPE de revestimento ter uma distribuição de peso molecular (MWD) de 2,0 e 3,5, como determinado por cromatografia de permeação em gel, sendo que MWD é definido como Mw/Mn com Mw sendo uma média ponderada molecular em peso e Mn sendo um peso molecular médio numérico.

6. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de a resina LLDPE de revestimento ter uma densidade de 0,905 a 0,925 g/cm^3, medido de acordo com ASTM D4703.

7. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de a primeira camada de revestimento, a segunda camada de revestimento, ou ambas compreenderem independentemente um ou mais de polietileno de baixa densidade (LDPE),

acetato de etileno vinila (EVA), ou uma resina LLDPE adicional.

8. Película de múltiplas camadas, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o LDPE, EVA, a resina LLDPE adicional, ou suas combinações estarem presentes na primeira camada de revestimento, na segunda camada de revestimento, ou em ambas em níveis de até 50% em peso.

9. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de a resina LLDPE de revestimento ter uma relação de fluxo de fusão, I_{10}/I_2, de 5,5 a 8,0, sendo que o índice de fusão (I_{10}) é medido de acordo com ASTM D 1238 em uma carga de 10 kg e uma temperatura de 190 °C.

10. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de a resina de polietileno do núcleo ser uma resina LLDPE tendo uma densidade de 0,870 a 0,907 g/cm^3, medida de acordo com ASTM D4703.

11. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de a primeira camada de revestimento, a segunda camada de revestimento, ou ambas compreenderem independentemente agentes antibloqueio, agentes de deslizamento ou suas combinações.

12. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de a primeira camada de revestimento e segunda camada de revestimento terem uma espessura combinada de 10 a 50% de uma espessura da película multicamada, sendo que a película multicamada tem uma espessura de 30 a 150 µm.

13. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de quando a película em multicamada é uma cobertura extensível, a espessura da película multicamada é de 60 a 150 microns, e quando a película multicamada é uma etiqueta extensível, a espessura da película multicamada é de 30 a 100 microns.

14. Película de múltiplas camadas, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de a película de múltiplas camadas exibir uma deformação permanente inferior a 45%, medida por um teste de estiramento 60/40 sendo que a amostra da película ser estirada a 60% de alongamento em uma velocidade de 1000 mm/min, retida por 15 segundos, e então retornada a 40% de alongamento na mesma velocidade e deformação permanente é calculada usando a equação a seguir:

$$\%\,\text{deformaçãopermanente} = \frac{\text{compr.final - compr.inicial}}{\text{compr.inicial}} \times 100\,;$$

e uma deformação permanente inferior a 50% , conforme medido por um teste de estiramento 100/75, sendo que a amostra de película é estirada a 100% de alongamento em uma velocidade de 1000 mm/min, retida por 15 segundos e então retornada a 75% de alongamento na mesma velocidade, e e deformação permanente é calculada usando a equação a seguir:

$$\%\,\text{deformaçãopermanente} = \frac{\text{compr.final - compr.inicial}}{\text{compr.inicial}} \times 100\,,$$

quando a película de múltiplas camadas tem uma espessura total de 100 μmcom a primeira camada de revestimento e a segunda camada de revestimento tendo cada uma, uma espessura de 20 μm.

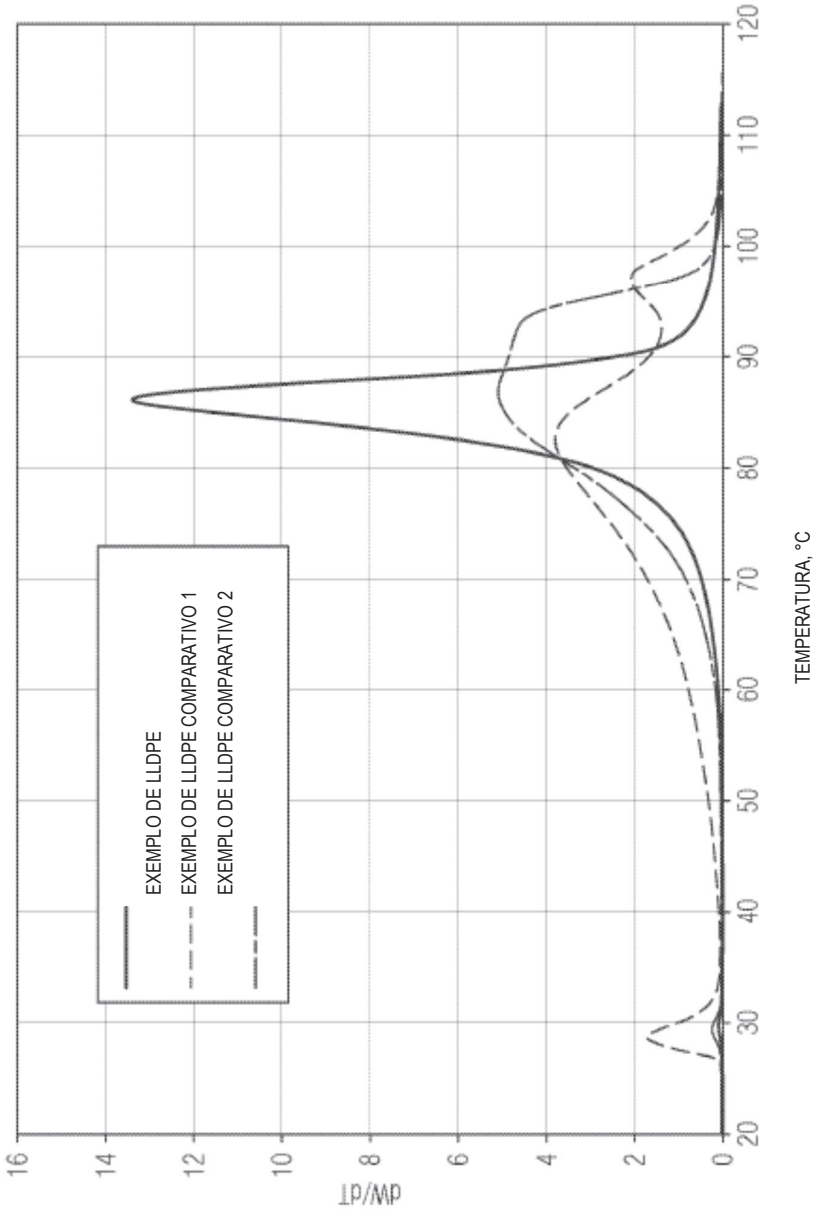

EXEMPLO DE LLDPE
EXEMPLO DE LLDPE COMPARATIVO 1
EXEMPLO DE LLDPE COMPARATIVO 2
dW/dT
TEMPERATURA, °C
0
2
4
6
8
10
12
14
16
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120

FIG. 1

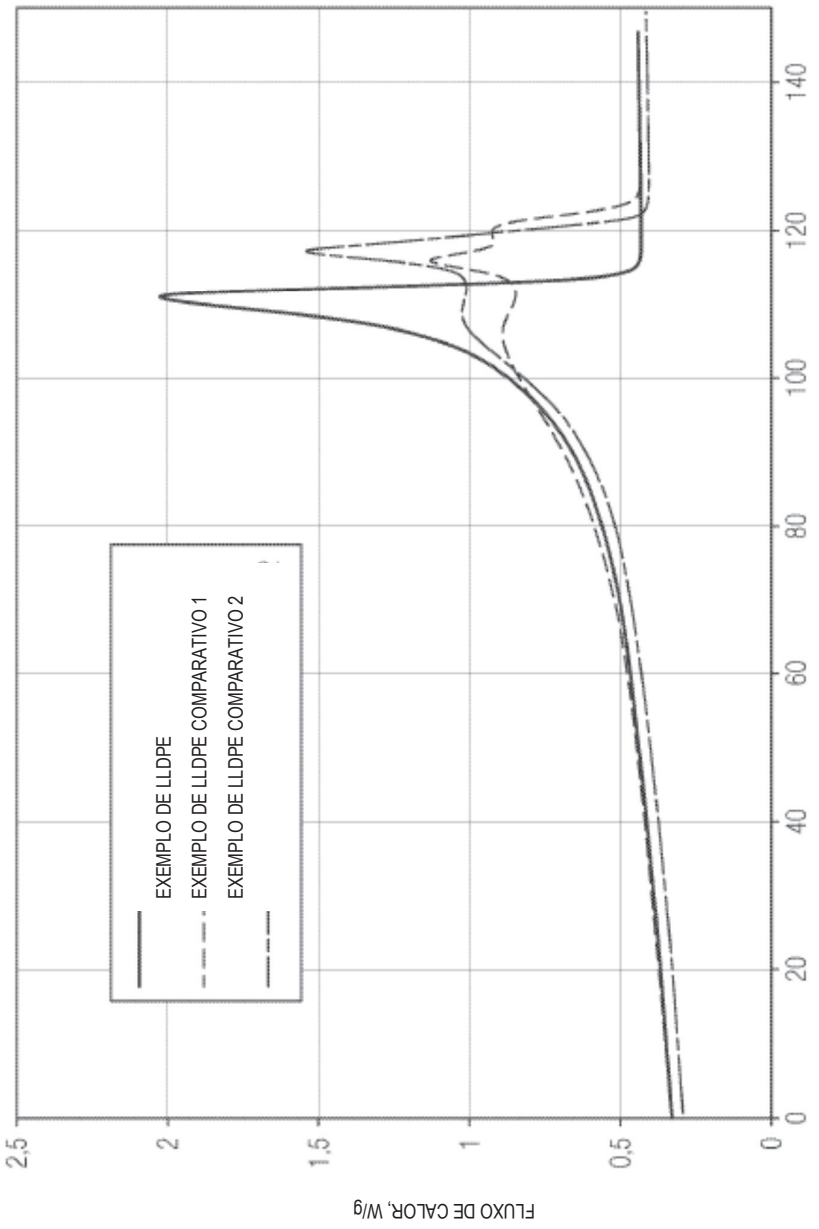

EXEMPLO DE LLDPE
EXEMPLO DE LLDPE COMPARATIVO 1
EXEMPLO DE LLDPE COMPARATIVO 2
FLUXO DE CALOR, W/g
TEMPERATURA, °C
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
20
40
60
80
100
120
140

FIG. 2

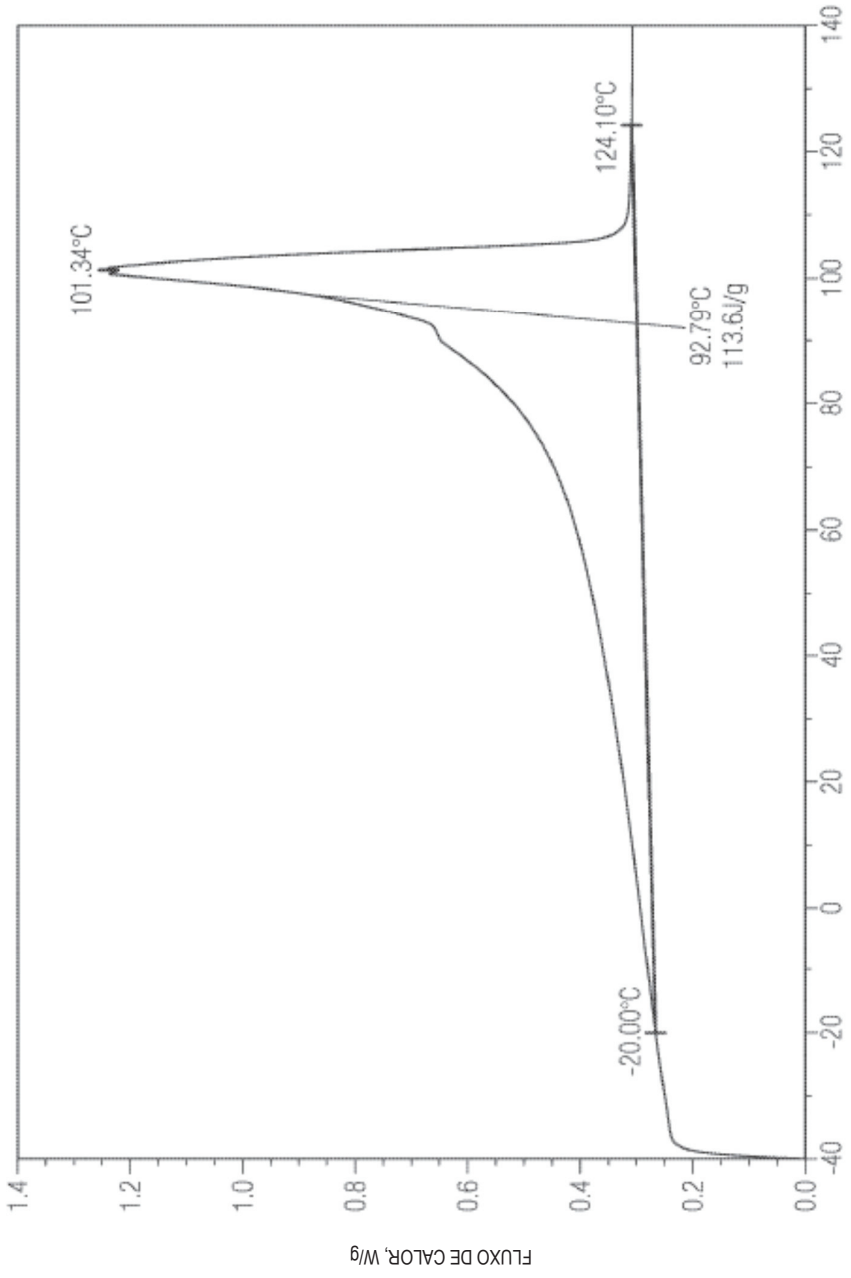

101.34°C
124.10°C
92.79°C
113.6J/g
-20.00°C
FLUXO DE CALOR, W/g
TEMPERATURA, °C
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
140

FIG. 3

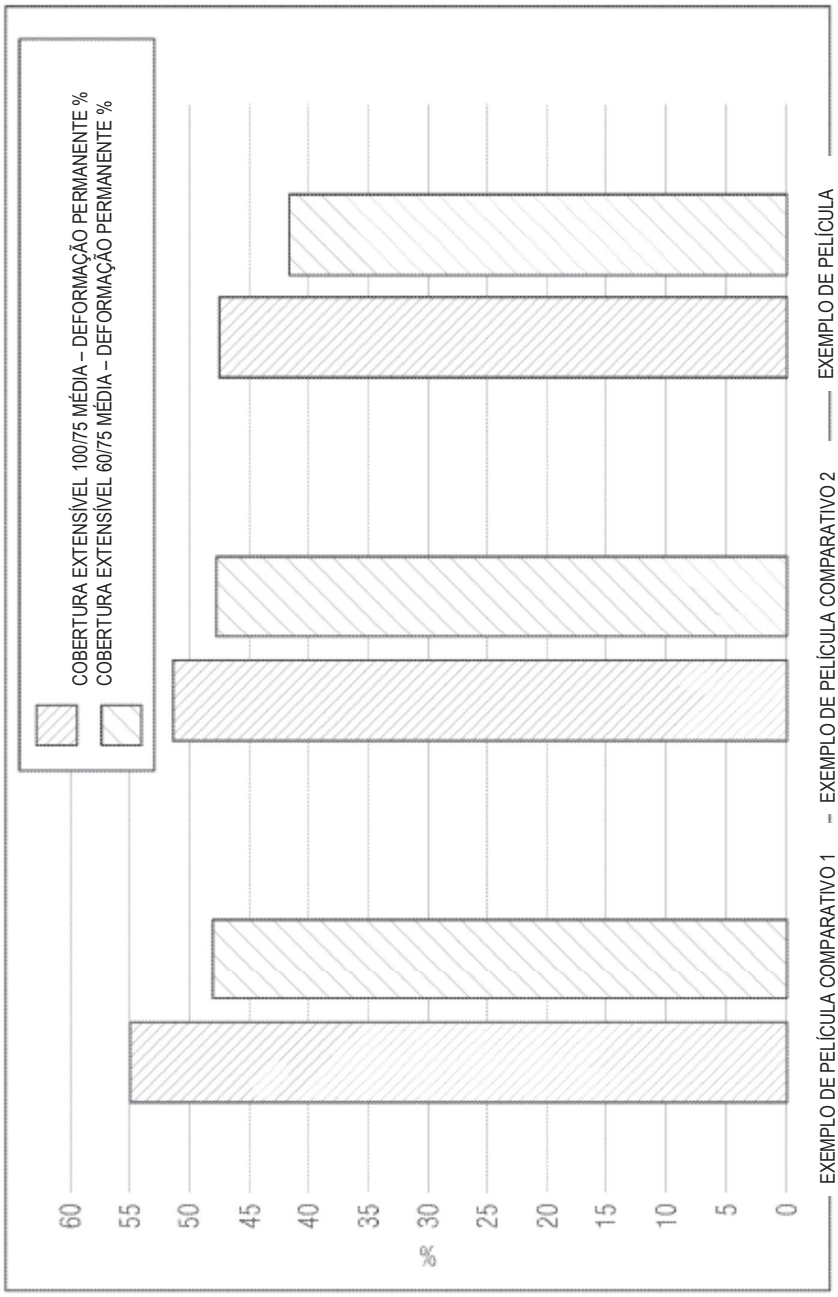

COBERTURA EXTENSÍVEL 100/75 MÉDIA – DEFORMAÇÃO PERMANENTE %
COBERTURA EXTENSÍVEL 60/75 MÉDIA – DEFORMAÇÃO PERMANENTE %
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
EXEMPLO DE PELÍCULA COMPARATIVO 1
EXEMPLO DE PELÍCULA COMPARATIVO 2
EXEMPLO DE PELÍCULA

FIG. 4