



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

(21) **PI0621172-0 A2**

(22) Data de Depósito: 27/12/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)



(51) Int.Cl.:

B32B 7/12
B32B 27/08
B32B 27/32
C09J 123/08
C08L 23/08
C08L 51/06
C08L 93/04

(54) Título: FILME TERMORRETRÁTIL LAMINADO COM MÚLTIPLAS CAMADAS E SACO DE CONTRAÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 US 11/644,976, 30/12/2005 US 60/755,460

(73) Titular(es): E.I.Du Pont De Nemours And Company

(72) Inventor(es): I-Hwa Lee

(74) Procurador(es): PAOLA CALABRIA MATTIOLI

(86) Pedido Internacional: PCT US2006049335 de 27/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/079100 de 12/07/2007

(57) Resumo: FILME TERMORRETRÁTIL LAMINADO COM MÚLTIPLAS CAMADAS E SACO DE CONTRAÇÃO. A presente invenção refere-se a filmes contraíveis laminados com múltiplas camadas que possuem boa adesão entre camadas compreendem pelo menos três camadas, primeira camada que compreende polímero selecionado a partir do grupo que consiste de poliamidas, copolímeros de álcool etileno vinílico e suas misturas, segunda camada adesiva que consiste essencialmente de mistura de componente de polímero funcionalizado, componente de copolímero de etileno e aglutinante e terceira camada que compreende polímero selecionado a partir do grupo que consiste de homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno, homopolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno, poliésteres, poliamidas, cloreto de polivinila, policarbonatos e suas misturas. A camada adesiva é posicionada entre a primeira e a terceira camada e fica em contato com elas.

“FILME TERMORRETRÁTIL LAMINADO COM MÚLTIPLAS CAMADAS E SACO DE CONTRAÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a filmes laminados termorretráteis
5 que são particularmente úteis em aplicações de embalagem e que exibem boa adesão entre camadas após orientação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A orientação de filmes com múltiplas camadas geralmente é conduzida em escala comercial utilizando varais industriais ou processos
10 tubulares de bolhas duplas conduzidos sob temperaturas abaixo do ponto de fusão de pelo menos um dos polímeros presentes no filme com múltiplas camadas. Sob essas temperaturas, resultam tensões induzidas pela orientação que prejudicam a adesão entre camadas em muitos produtos de filmes laminados. Frequentemente, reduções substanciais da resistência adesiva
15 entre camadas são exibidas pelos filmes com múltiplas camadas orientados em comparação com filmes com múltiplas camadas de medida similar, fabricados por meio de processos que proporcionam grau menor de orientação, tais como filmes com múltiplas camadas produzidos por processo de filme moldado ou filme soprado por bolha única.

20 Em algumas estruturas laminadas de filme orientado, particularmente aquelas em que não é necessário um alto grau de contração, a perda da resistência adesiva pode ser reduzida utilizando um processo de termosselagem ou combinação térmica após a orientação de filmes. Isso reduz tensões residuais no filme. Para filmes contraíveis que necessitam de alto grau
25 de contração, entretanto, tais como sacos de contração, o uso dessa etapa é indesejável por causar redução do grau de contração.

Uma solução para este problema que tem sido pesquisada no estado da técnica é o uso de adesivos entre camadas como camadas de união.

Foram projetadas muitas misturas adesivas de polímeros de poliolefina que fornecem alto desempenho adesivo em filmes de barreira com múltiplas camadas de filme moldado e soprado. Misturas adesivas também vêm sendo utilizadas em filmes de contração orientados.

5 O Pedido de Patente Norte-Americano nº 11/257542, por exemplo, descreve uma composição adesiva apropriada para uso em filme de contração laminado com múltiplas camadas em que o filme de contração compreende pelo menos duas camadas estruturais e pelo menos uma camada adesiva, em que (a) o filme de contração é orientado em temperatura de
10 orientação (T_o); (b) a composição adesiva compreende pelo menos 60% em peso, com base na composição adesiva total, de pelo menos um componente adesivo polimérico que possui um ponto de fusão menor ou igual a T_o ; e (c) a temperatura de fusão da composição adesiva é menor que a temperatura de fusão do componente principal da camada estrutural com fusão mais baixa.

15 A Patente Norte-Americana nº 6.551.674 B2 descreve um filme com múltiplas camadas orientado que possui uma camada externa de copolímero de propileno. O adesivo que une a camada externa à camada de vedação interna é selecionado a partir do grupo que consiste de copolímeros de etileno acrilato de alquila; copolímeros de propileno alfa-olefina com teor de
20 propileno mais baixo que o copolímero de propileno da camada externa; e polímero de etileno acetato de vinila com pelo menos 15% em peso de acetato de vinila.

 A Patente Norte-Americana nº 6.221.470 B1 descreve um filme de embalagem com múltiplas camadas termoplástico que pode ser termorretrátil
25 em que a(s) camada(s) central(is) inclui(em) álcool etileno vinílico e poliamida. É descrito o uso de copolímeros de etileno alfa-olefina homogêneos modificados com densidade de 0,900 a 0,908 g/cc como camadas adesivas para aumentar a adesão entre camadas.

A Patente Norte-Americana nº 6.210.765 B1 descreve um filme laminado com múltiplas camadas que contém uma resina de poliamida ou resina de álcool etileno vinílico em que o adesivo é uma composição de polietileno que consiste essencialmente de elastômero ou resina de copolímero de etileno alfa-olefina modificado por anidrido ou ácido carboxílico insaturado, elastômero ou resina de copolímero de etileno alfa-olefina não modificado e aglutinante. Esse filme pode ser orientado mono ou biaxialmente.

A Patente Norte-Americana nº 5.759.648 descreve um filme orientado biaxialmente com pelo menos cinco camadas, em que as camadas adesivas compreendem pelo menos 10% em peso de copolímero de etileno alfa-olefina que possui um índice de fusão de menos de 1 g/10 minutos e densidade de 0,900 a 0,915 g/cc; pelo menos 10% em peso de copolímero de etileno com 4 a 18% em peso de vinil éster ou acrilato de alquila; pelo menos 10% em peso de copolímero de acrilato de alquila ou etileno vinil éster modificado por anidrido; e 0 a 30% em peso de etileno alfa-olefina com densidade de menos de 0,900 g/cc e ponto de fusão de menos de 85 °C. Uma camada adesiva é descrita como sendo uma camada adesiva incomumente espessa que contribui com a facilidade de orientação e facilita a alta contração.

A Patente Norte-Americana nº 5.382.470 descreve um filme termorretrátil estirado biaxialmente que compreende uma mistura de álcool etileno vinílico e nylon 6,6 na forma de camada central. Camadas adesivas intermediárias compreendem uma mistura de 35 a 80% em peso de polietileno com muito baixa densidade e 20 a 40% em peso de adesivo de polietileno modificado por anidrido que possui um índice de fusão de menos de 1,7 g/10 minutos a 190 °C ou adesivo de etileno acetato de vinila modificado por anidrido com índice de fusão de menos de 0,5 g/10 minutos a 190 °C e 0 a 40% em peso de etileno acetato de vinila que possui um índice de fusão de menos de 1 g/10 minutos a 190 °C e 7 a 15% em peso de acetato de vinila.

A Patente Norte-Americana nº 4.857.399 descreve um filme de contração com quatro camadas que possui uma camada de barreira que pode incluir álcool etileno vinílico e poliamida e camada adesiva que compreende uma mistura de 20 a 60% em peso de adesivo de copolímero de etileno modificado por anidrido que possui um ponto de amolecimento Vicat de pelo menos cerca de 90 °C e de 40 a 80% em peso de copolímero de etileno com 4 a 15% em peso de acetato de vinila.

A Patente Norte-Americana nº 4.762.748 descreve um filme de contração pasteurizável ou de cozimento com boa adesão interlaminar elaborado utilizando um polímero de etileno acetato de vinila ou etileno acrilato de alquila quimicamente modificado como componente do adesivo.

A Patente Norte-Americana nº 4.424.243 descreve um filme laminado termorretrátil que contém um núcleo de cloreto de polivinilideno, em que a camada intermediária entre o núcleo e a camada externa é uma resina termoplástica que possui ponto de fusão cristalina de 70 °C a 100 °C. A camada intermediária é de 50 a 80% da espessura total das camadas intermediária e externa.

A Patente Norte-Americana nº 4.474.634 descreve um processo de laminação por meio do qual diversas camadas com graus variáveis de orientação são laminadas utilizando adesivo de resina sintética termoplástica. São descritos adesivos apropriados como sendo os que possuem ponto de fusão inferior às resinas que formam as camadas orientadas, que possuem, por exemplo, pontos de fusão 10 a 80 °C mais baixos.

Bi-Axially Oriented Film, *Research Disclosure Journal*, 448065, agosto de 2001, descreve um filme com múltiplas camadas termorretrátil biaxialmente orientado com pelo menos três camadas, em que a composição adesiva compreende uma mistura de 60 a 95% em peso de etileno (met)acrilato de alquila ou vinil éster, 4 a 40% em peso de metaloceno

polietileno enxertado com ácido e, opcionalmente, até 30% em peso de um elastômero de poliolefina.

A Patente Norte-Americana nº 5.217.812 descreve uma resina de ligação extrudável, útil na preparação de laminados de poliéster, que possui (a) 5 65 a 99% em peso de parte de copolímero de etileno que consiste essencialmente de (i) copolímero de etileno com cerca de 20 a 50% em peso de vinil ésteres ou outros ésteres de ácidos mono ou dicarboxílicos insaturados com dois a vinte átomos de carbono adicionalmente modificados por 0,03 a 10% em peso de anidridos de ácido carboxílico; e, opcionalmente, (ii) 10 copolímero de etileno com cerca de 20 a 50% em peso de vinil ésteres ou outros ésteres de ácidos mono ou dicarboxílicos insaturados com dois a vinte átomos de carbono; e (b) 1 a 35% em peso de resina aglutinante.

Permanece, entretanto, a necessidade de laminados de filmes com múltiplas camadas que possuem adesão entre camadas aprimorada em 15 aplicações de embalagem termorretráteis em que o laminado é submetido a processos de orientação biaxial e é necessário alto grau de contração.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção é um filme termorretrátil laminado com múltiplas camadas, que compreende:

- 20 a. uma primeira camada que possui superfície externa e superfície interna, em que a mencionada primeira camada compreende um polímero selecionado a partir do grupo que consiste de poliamidas, copolímeros de álcool etileno vinílico e suas misturas;
- b. uma segunda camada que consiste essencialmente de:
 - 25 1. pelo menos um componente de polímero funcionalizado selecionado a partir do grupo que consiste de a) polímeros modificados por anidridos; b) copolímeros que compreendem unidades copolimerizadas de etileno e um comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de

anidridos insaturados C₄-C₈, monoésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, diésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico; e c) suas misturas;

5 2. um copolímero de etileno, quimicamente distinto do mencionado componente de polímero funcionalizado, que compreende unidades copolimerizadas de etileno e um comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de acetato de vinila, acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila e suas misturas, em que os mencionados grupos alquila contêm de 1 a
10 10 átomos de carbono; e

3. uma resina aglutinante; e

c. uma terceira camada que possui superfície externa e superfície interna, em que a mencionada terceira camada compreende um polímero selecionado a partir do grupo que consiste de homopolímeros de
15 polietileno, copolímeros de etileno, homopolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno, poliésteres, poliamidas, cloreto de polivinila, policarbonatos e suas misturas;

em que a mencionada segunda camada é posicionada entre as superfícies internas das mencionadas primeira e terceira camadas e em
20 contato com elas e, quando submetida à temperatura de 95 °C, o mencionado filme contraível com múltiplas camadas contrai-se até um ponto que é de 85% ou menos do seu tamanho original.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Laminados de filmes com múltiplas camadas são utilizados em
25 uma série de aplicações, que incluem aplicações de embalagem. Algumas aplicações de embalagem necessitam de filmes com múltiplas camadas que podem ser contraídos até o encaixe adequado em volta do conteúdo da embalagem. Esses filmes são convencionalmente conhecidos como "filmes de

contração”, “embalagens de contração” e/ou “sacos de contração” e são denominados a seguir como tais. A presente invenção refere-se a filmes de contração laminados com múltiplas camadas e estruturas fabricadas com esses filmes.

5 Da forma utilizada no presente, a expressão “filme termorretrátil” ou “filme de contração” indica um filme que se contrai de tamanho até 85% ou menos das suas dimensões originais (ou seja, o filme contrair-se-á de tamanho em 15% ou mais das suas dimensões originais, de forma que a sua área será de 85% ou menos da sua área original) quando exposto a temperatura de 95
10 °C. Dependendo da aplicação específica em que são utilizados, pode ser necessário que alguns filmes contraíveis acomodem nível moderado de contração, tal como 15% de contração, das dimensões do filme original. Filmes utilizados em invólucros de lingüiças, por exemplo, necessitam de quantidade apenas moderada de contração. Em outras aplicações, pode-se necessitar que
15 filmes de contração acomodem graus maiores de contração, tais como 50% de redução ou mais das dimensões do filme original. Aplicações de sacos de contração, por exemplo, podem necessitar de cerca de 40% a cerca de 50% de contração das dimensões originais.

O termo “filme”, da forma utilizada na presente, inclui filmes,
20 folhas e teia plástica. O filme pode ser um filme fino ou filme mais espesso, comumente conhecido na forma de folha. A espessura do “filme” será de 0,25 mm ou menos. “Filme depositado plano” designa um filme que tenha sido extrudado na forma de tubo circular amplo com paredes finas, normalmente soprado, resfriado, reunido em seguida por meio de convergência de conjuntos
25 de rolos e enrolado em forma plana. “Largura depositada plana” refere-se à metade da circunferência do tubo de filme inflado. Filme pode também ser produzido por meio de moldagem de molde plano sobre rolo resfriado. Filmes de contração podem ser obtidos por meio de métodos conhecidos em que o

filme é orientado biaxialmente, ou seja, estirado ao longo de dois eixos.

Em uma realização, a presente invenção é um filme termorretrátil laminado com múltiplas camadas que pode ser utilizado em aplicações de filme de contração exigentes, que compreende composição adesiva que é utilizada
5 como camada adesiva ou camada de “união”. Aplicações de filme de contração exigentes são as aplicações que necessitam de um filme que se contraia em mais de 15% das suas dimensões originais, ou seja, que se contraia até menos de 85% das suas dimensões originais. Aplicações mais exigentes podem necessitar de contração de filme até 70% ou menos das suas dimensões
10 originais (ou seja, o filme contrai-se até grau de 30% ou mais das suas dimensões originais). Aplicações de filmes de contração ainda mais exigentes podem necessitar de contração de até 60% ou menos e até 50% ou menos das dimensões originais do filme (ou seja, o filme contrai-se até grau de 40% ou mais no caso anterior e até grau de 50% ou mais no último caso, das suas
15 dimensões originais).

A composição adesiva conforme descrito no presente é particularmente apropriada para uso como camada de união em filmes de contração laminados com múltiplas camadas, especialmente os que necessitam de alto grau de contração. A composição adesiva fornece adesão
20 apropriada entre as diversas camadas do filme laminado e fornece maior adesão em filmes com orientação biaxial.

A primeira camada dos filmes termorretráteis laminados com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção compreende um polímero selecionado a partir do grupo que consiste de poliamidas, polímeros
25 de álcool etileno vinílico e suas misturas.

Poliamidas apropriadas para uso são geralmente preparadas por meio da polimerização de lactamas ou aminoácidos (tais como nylon 6 ou nylon 11) ou por meio de condensação de diaminas tais como hexametileno diamina

com ácidos dibásicos tais como ácido succínico, adípico ou sebácico. As poliamidas podem também incluir unidades copolimerizadas de comonômeros adicionais para formar terpolímeros ou polímeros com ordem superior. A poliamida pode incluir nylon 6, nylon 9, nylon 10, nylon 11, nylon 12, nylon 6,6, nylon 6,10, nylon 6,12, nylon 6I, nylon 6T, nylon 6.9, nylon 12,12, seus copolímeros e misturas de poliamidas amorfas e semicristalinas. Da forma utilizada no presente, o termo poliamida também inclui nanocompostos de poliamida tais como os disponíveis comercialmente com o nome comercial de poliamidas Aegis® da Honeywell ou poliamida Imperm® (nylon MXD6) da Mitsubishi Gas Chemicals/Nanocor.

Poliamidas preferidas incluem poliepsiloncaprolactama (nylon 6); polihexametileno adipamida (nylon 6,6); nylon 11; nylon 12; nylon 12,12 e copolímeros e terpolímeros tais como nylon 6/6,6; nylon 6,10; nylon 6,12; nylon 6,6/12; nylon 6/6,6/6,10 e nylon 6/6T. Poliamidas de maior preferência são poliepsiloncaprolactama (nylon 6), polihexametileno adipamida (nylon 6,6) e, de preferência superior, nylon 6. Embora estas poliamidas sejam poliamidas preferidas, outras poliamidas, tais como poliamidas amorfas, também são apropriadas para uso.

Polímeros de álcool etileno vinílico são comumente conhecidos como EVOH. Esses polímeros contêm geralmente um teor de etileno de cerca de 15% molar a cerca de 60% molar, de maior preferência de cerca de 27 a cerca de 44% molar. EVOH geralmente possui densidade que varia de cerca de 1,12 g/cm³ a cerca de 1,20 g/cm³ e temperatura de fusão que varia de cerca de 142 °C a 191 °C. Polímeros de EVOH podem ser preparados por meio de métodos preparativos conhecidos ou podem ser obtidos por meio de fontes comerciais. Eles são preparados por meio de saponificação ou hidrolisação de copolímeros de etileno acetato de vinila. O grau de hidrólise é preferencialmente de cerca de 50 a 100% molar, de maior preferência de cerca

de 85 a 100% molar. Além disso, o peso molecular ponderal médio, M_w , do componente de EVOH útil nos laminados de acordo com a presente invenção, calculado a partir do grau de polimerização e do peso molecular da unidade de repetição, pode encontrar-se dentro da faixa de cerca de 5000 M_w a cerca de 300.000 M_w , em que cerca de 60.000 M_w é de preferência superior. Polímeros de EVOH apropriados para uso como componentes nos filmes de contração laminados de acordo com a presente invenção podem ser obtidos por meio da EVAL Company of America com o nome comercial resinas EVAL®. EVOH também é disponível com o nome comercial Evalca® da Kuraray Ltd. e com o nome comercial Soarnol® da Noltex L. L. C.

As composições de polímeros da primeira camada podem compreender adicionalmente aditivos convencionais utilizados em materiais poliméricos que incluem plastificantes, modificadores de impacto, estabilizantes que incluem estabilizantes da viscosidade e estabilizantes hidrolíticos, antioxidantes, absorventes de raios ultravioleta, agentes antiestáticos, tinturas, pigmentos ou outros agentes corantes, cargas inorgânicas, retardantes de chama, lubrificantes, agentes de reforço tais como fibra e flocos de vidro, agentes espumantes ou de sopro, auxiliares de processamento, agentes antibloqueio, agentes de liberação e suas misturas. Aditivos opcionais, quando utilizados, podem estar presentes em várias quantidades, desde que não sejam utilizados em quantidade que prejudique as características básicas e inovadoras da composição ou sua capacidade de contração até 85% ou menos da sua área original quando exposta a temperatura de 95 °C.

A primeira camada dos filmes de contração laminados de acordo com a presente invenção é camada de barreira. A expressão “camada de barreira”, da forma utilizada no presente, indica camada de filme que permite a transmissão através do filme de menos de 1000 cc de gás, tal como oxigênio, por metro quadrado de filme por período de 24 horas a uma atmosfera e

temperatura de 23 °C (sob umidade relativa de 0%). Outros polímeros podem estar presentes na forma de componentes adicionais na camada de barreira, de forma a não elevarem a permeabilidade da camada de barreira acima do limite definido acima.

5 A segunda camada do filme de contração com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção é uma composição adesiva em que o adesivo consiste essencialmente de 1) pelo menos um componente de polímero funcionalizado selecionado a partir do grupo que consiste de a) polímeros modificados por anidrido e suas misturas; e b) copolímeros que
10 compreendem unidades copolimerizadas de etileno e comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de anidridos insaturados C₄-C₈, monoésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, diésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico e suas misturas; 2) componente de copolímero de
15 etileno, quimicamente distinto do mencionado componente de polímero funcionalizado e 3) aglutinante.

Os polímeros modificados por anidrido que são apropriados para uso como componentes de polímeros funcionalizados da composição adesiva são polímeros enxertados com anidrido e incluem polímeros que tenham sido
20 enxertados com 0,1 a 10% em peso de anidrido de ácido dicarboxílico, preferencialmente 0,5 a 3,0% em peso. Os polímeros que são enxertados podem ser homopolímeros ou copolímeros. Geralmente, eles serão polímeros de olefina enxertados. Exemplos incluem polietileno enxertado, polipropileno enxertado, copolímeros de etileno acetato de vinila enxertados, copolímeros de
25 etileno acrilato de alquila enxertados e copolímeros de etileno alquil metacrilato enxertados. Exemplos específicos incluem polietilenos Ziegler-Natta com densidade de 0,88 a 0,960 g/cc; polietilenos preparados na presença de metaloceno, catalisadores de local único ou catalisados com geometria restrita,

em que os polietilenos possuem densidades de 0,88 a 0,960 g/cc; copolímeros de etileno acetato de vinila, etileno acrilato de alquila e etileno alquil metacrilato em que o comonômero de acetato de vinila, acrilato de alquila ou metacrilato de alquila compreende de 5 a 30% em peso do copolímero; e copolímeros de etileno propileno aleatórios que contêm de 2 a 10% em peso de unidades de comonômeros de etileno copolimerizado. Copolímeros de etileno acetato de vinila enxertados com anidrido, copolímeros de etileno acrilato de alquila enxertados com anidrido e copolímeros de etileno alquil metacrilato enxertados com anidrido são preferidos. Os agentes de enxerto incluem anidridos de ácido dicarboxílico insaturado tais como anidrido maléico, anidrido citracônico, anidrido itacônico e anidrido tetraidroftálico, em que o anidrido maléico é preferido. O grupo anidrido fornece funcionalidade reativa que promove a adesão da composição às demais camadas na estrutura de múltiplas camadas.

Os polímeros enxertados com anidrido podem ser obtidos por meio de métodos conhecidos. Copolímero de etileno tal como copolímero de etileno acetato de vinila ou copolímero de etileno acrilato de alquila, por exemplo, pode ser dissolvido em solvente orgânico junto com anidrido de ácido dicarboxílico insaturado, tal como anidrido maléico, e gerador de radicais, seguido por aquecimento com agitação. Alternativamente, os polímeros enxertados podem ser preparados por meio de processo no qual os componentes reativos são alimentados em um extrusor, tal como para fornecer um copolímero de etileno enxertado com anidrido maléico.

Quando esses processos são utilizados para preparar os copolímeros de etileno acetato de vinila enxertados apropriados para uso como componentes de polímeros enxertados com anidrido da composição adesiva, a quantidade relativa do comonômero de acetato de vinila incorporado a esses copolímeros é geralmente de cerca de 7% em peso a 45% em peso do copolímero total ou até mais, antes do processo de enxerto. Quando

copolímero de etileno acetato de vinila não enxertado for utilizado como segundo componente da composição adesiva da segunda camada, pode ser preferível utilizar copolímero de etileno acetato de vinila modificado por anidrido como o primeiro componente. Pode ser adicionalmente desejável preparar o

5 polímero modificado por anidrido utilizando copolímero de etileno acetato de vinila que possui propriedades similares às do copolímero de etileno acetato de vinila que é o componente não enxertado. Copolímeros de etileno acetato de vinila que contêm cerca de 20 a cerca de 40% em peso, especialmente de 25 a 28% em peso, de acetato de vinila que são modificados com anidrido maléico

10 em quantidade de mais de 1% em peso são úteis em certas realizações.

Copolímeros de etileno alquil metacrilato e copolímeros de etileno acrilato de alquila enxertados apropriados para uso como o componente de polímero enxertado com anidrido do adesivo podem ser preparados por meio de processos de enxerto similares aos descritos acima para outros polímeros

15 enxertados. Quando um copolímero de etileno alquil metacrilato ou um copolímero de etileno acrilato de alquila não enxertado for utilizado como segundo componente do adesivo, às vezes será preferível utilizar um copolímero de etileno acrilato de alquila modificado por anidrido como o componente modificado por anidrido do adesivo. Pode ser adicionalmente

20 desejável utilizar um copolímero de etileno alquil metacrilato ou etileno acrilato de alquila enxertado com anidrido, em que a resina base que é enxertada possui propriedades similares às do copolímero de etileno alquil metacrilato ou etileno acrilato de alquila não enxertado. Copolímeros de etileno metil acrilato que contêm cerca de 20 a cerca de 40% em peso, especialmente de 20 a 25%

25 em peso, de acrilato de metila, em que o polímero é modificado com mais de 1% em peso de anidrido maléico, são preferidos em certas realizações.

Os grupos alquila dos comonômeros de acrilato de alquila ou metacrilato de alquila podem conter de 1 a 10 átomos de carbono. Grupos

alquila com um a quatro átomos de carbono são preferidos devido à fácil disponibilidade desses copolímeros de etileno acrilato de alquila e etileno alquil metacrilato. Exemplos específicos de copolímeros de etileno acrilato de alquila e etileno alquil metacrilato úteis incluem copolímeros de etileno metil acrilato, 5 copolímeros de etileno etil acrilato, copolímeros de etileno n-butil acrilato, copolímeros de etileno metil metacrilato, copolímeros de etileno etil metacrilato e copolímeros de etileno n-butil metacrilato. A mistura de dois ou mais copolímeros de etileno acrilato de alquila ou etileno alquil metacrilato diferentes pode ser utilizada na composição adesiva no lugar de um único copolímero. 10 Propriedades particularmente úteis podem ser obtidas quando são utilizados dois ou mais copolímeros de etileno (met)acrilato de alquila adequadamente selecionados.

O componente de polímero funcionalizado da composição adesiva pode também ser copolímero de etileno. O copolímero de etileno 15 funcionalizado compreende unidades copolimerizadas de etileno e comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de anidridos insaturados C₄-C₈, monoésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, diésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico e misturas desses 20 copolímeros. O copolímero de etileno compreenderá geralmente cerca de 3% em peso a cerca de 25% em peso de unidades copolimerizadas do comonômero. O copolímero pode ser dipolímero ou copolímero de ordem superior, tal como terpolímero ou tetrapolímero. Os copolímeros são preferencialmente copolímeros aleatórios. Exemplos de comonômeros 25 apropriados do copolímero de etileno incluem anidridos insaturados tais como anidrido maléico e anidrido itacônico; monoésteres alquila C₁-C₂₀ de ácidos butenodióicos (tais como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico), incluindo hidrogênio maleato de metila, hidrogênio maleato de

etila, hidrogênio fumarato de propila e hidrogênio fumarato de 2-etil hexila; diésteres alquila C_1 - C_{20} de ácidos butenodióicos, tais como maleato de dimetila, maleato de dietila e citraconato de dibutila, maleato de dioctila e fumarato de 2-etil hexila. Destes, anidrido maléico, hidrogênio maleato de etila e hidrogênio maleato de metila são preferidos. Anidrido maléico e hidrogênio maleato de etila são de maior preferência.

Copolímeros de ordem superior que são exemplos do componente copolímero de etileno incluem terpolímeros tais como etileno/acrilato de metila/hidrogênio maleato de etila, etileno/acrilato de butila/hidrogênio maleato de etila e etileno/acrilato de octila/hidrogênio maleato de etila.

Os copolímeros de etileno geralmente são preparados por meio de processos de copolimerização de radicais livres sob alta pressão. O processo de preparação de copolímeros de etileno e maleato de monoalquila, por exemplo, é descrito na Patente Norte-Americana nº 4.351.931.

Misturas de mais de um componente de polímero funcionalizado podem também ser utilizadas, se desejado, no lugar de um único polímero funcionalizado.

O segundo componente da composição adesiva é um copolímero de etileno quimicamente distinto do primeiro componente de polímero funcionalizado. Por quimicamente distinto, indica-se que a) o copolímero de etileno do segundo componente do adesivo compreende pelo menos uma espécie de monômero copolimerizado que não está presente na forma de comonômero no componente de polímero funcionalizado ou b) o componente de polímero funcionalizado do adesivo compreende pelo menos uma espécie de monômero copolimerizado que não está presente no copolímero de etileno do segundo componente do adesivo ou c) o copolímero de etileno que é o segundo componente do adesivo não é copolímero de etileno enxertado com

anidrido. Desta forma, os primeiro e segundo polímeros possuem estrutura química diferente e são espécies de polímeros distintas.

O copolímero de etileno contém unidades copolimerizadas de etileno e comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de acetato de vinila, acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila e suas misturas. Os grupos alquila conterão de 1 a 10 átomos de carbono. Os comonômeros preferidos conterão de um a quatro átomos de carbono. Comonômeros adicionais podem ser incorporados como unidades copolimerizadas no copolímero de etileno. Desta forma, o copolímero de etileno pode ser terpolímero ou copolímero de ordem superior. Monômeros copolimerizáveis apropriados incluem, por exemplo, monóxido de carbono, ácido metacrílico e ácido acrílico.

Quando o copolímero de etileno do segundo componente for copolímero de etileno acetato de vinila, o percentual de unidades de acetato de vinila copolimerizadas pode variar amplamente de 2% até 40% em peso do peso total do copolímero ou até mais.

O percentual em peso de unidades de acetato de vinila copolimerizadas no copolímero será de preferencialmente 2 a 40% em peso, especialmente de 10 a 40% em peso. O copolímero de etileno acetato de vinila possui preferencialmente velocidade de fluxo de fusão, medida de acordo com ASTM D-1238 a 190 °C, peso de 2,16 kg, cerca de 0,1 a cerca de 40 g/10 minutos e especialmente cerca de 0,3 a cerca de 30 g/10 minutos. Em certas realizações, será preferido o uso de polímeros que possui índices de fusão de 1 a 30 g/10 minutos ou 1 a 15 g/10 minutos. Os copolímeros de etileno acetato de vinila possuirão preferencialmente faixa de fusão abaixo de 90 °C, alternativamente abaixo de 80 °C.

Mistura de dois ou mais copolímeros de etileno acetato de vinila diferentes podem ser utilizadas como componentes da composição adesiva no lugar de um único copolímero.

O copolímero de etileno do segundo componente pode também ser copolímero de etileno acrilato de alquila ou etileno alquil metacrilato, denominado no presente copolímero de (met)acrilato de alquila. (met)acrilatos de alquila apropriados para uso como comonômeros na prática da presente invenção são selecionados a partir de (met)acrilatos de alquila que contêm grupos alquila com um a dez átomos de carbono. Exemplos de acrilatos de alquila apropriados para uso no presente incluem, sem limitação, acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de butila.

A quantidade relativa do comonômero de (met)acrilato de alquila incorporado na forma de unidades copolimerizadas em copolímero de etileno (met)acrilato de alquila útil como componente na camada adesiva dos laminados de acordo com a presente invenção pode variar amplamente de baixo percentual em peso até 45% em peso, com base no peso do copolímero ou até mais alto. De forma similar, o grupo alquila pode ser grupo metila ou qualquer grupo alquila que contenha até dez átomos de carbono. De preferência superior, o grupo alquila do comonômero de (met)acrilato de alquila é metila, etila ou *n*-butila. Preferencialmente, o nível de unidades copolimerizadas de comonômero de (met)acrilato de alquila no copolímero de etileno (met)acrilato de alquila encontra-se dentro da faixa de 5 a 45% em peso, de maior preferência de 10 a 35% em peso, de preferência ainda maior de 10 a 28% em peso, com base no peso do copolímero. Podem também ser utilizadas misturas de copolímeros de etileno (met)acrilato de alquila.

Copolímeros de etileno apropriados para uso no presente como o segundo componente da composição adesiva podem ser produzidos por meio de qualquer processo, incluindo processos que envolvam o uso de reator tubular ou autoclave. Processos de copolimerização conduzidos em autoclave podem ser processos contínuos ou em bateladas. Em um desses processos, descrito de forma geral na Patente Norte-Americana nº 5.028.674, etileno,

acrilato de alquila e, opcionalmente, solvente tal como metanol são alimentados continuamente a autoclave agitado tal como o tipo descrito na Patente Norte-Americana nº 2.897.183, junto com um iniciador. Copolímeros de etileno acrilato de alquila produzidos utilizando processo de autoclave podem ser
5 obtidos comercialmente, por exemplo, por meio da Exxon/Mobil Corp. e/ou da Elf AtoChem North America, Inc. Copolímeros de etileno (met)acrilato de alquila obtidos utilizando processo de reator tubular são produzidos sob alta pressão e temperatura elevada. Em reator tubular, as consequências inerentes de cinética de reação dissimilar para os comonômeros de etileno e acrilato de
10 alquila correspondentes são aliviadas ou parcialmente compensadas pela introdução intencional de monômeros ao longo do trajeto de fluxo de reação no interior do reator tubular. Esses copolímeros podem ser obtidos comercialmente por meio da E. I. du Pont de Nemours and Company.

O peso molecular e o índice de fusão de copolímeros de etileno (met)acrilato de alquila apropriados para uso como o segundo componente da
15 composição adesiva podem variar significativamente. O índice de fusão específico que é desejável pode depender do equilíbrio de propriedades buscadas a partir da mistura, por exemplo, para fornecer a mistura desejada de barreira de oxigênio e propriedades estruturais necessárias para uma estrutura
20 de embalagem específica.

Para os propósitos da presente invenção, contempla-se que o copolímero de etileno que é o segundo componente do adesivo pode ser uma mistura de componentes, incluindo misturas de várias espécies de copolímero específico, desde que as propriedades de contração do adesivo não sejam
25 comprometidas. Etileno (met)acrilato de alquilas que possuem vários índices de fusão ou que contêm grupos alquila diferentes, por exemplo, podem ser utilizados.

Exemplos de copolímeros de etileno de ordem superior úteis

como o segundo componente da composição adesiva incluem terpolímeros de monóxido de carbono e etileno (met)acrilato de alquila. Exemplos preferidos são aqueles em que o grupo alquila do comonômero de (met)acrilato contém de um a quatro átomos de carbono. A quantidade relativa do comonômero de (met)acrilato de alquila incorporada ao terpolímero de monóxido de carbono e etileno (met)acrilato de alquila pode variar amplamente de baixo percentual em peso até 40% em peso do peso total do copolímero ou até mais. De forma similar, a seleção do grupo alquila pode variar. O grupo alquila pode ser de cadeia linear ou ramificada. Preferencialmente, o grupo alquila conterà de um a quatro átomos de carbono e o comonômero de (met)acrilato de alquila compreenderá de 6 a 40% em peso do peso total do copolímero de etileno (met)acrilato de alquila, preferencialmente de 12 a 32% em peso. São preferidos terpolímeros de monóxido de carbono e etileno acrilato de alquila. Merecem observação terpolímeros de monóxido de carbono e etileno n-butil acrilato.

Estes terpolímeros podem ser preparados por meio de copolimerização de etileno, (met)acrilato de alquila e monóxido de carbono por meio de processos tubulares ou autoclave, similares aos processos descritos acima. Copolímeros de CO etileno (met)acrilato de alquila incluem resinas Elvaloy® HP disponíveis por meio da Du Pont.

O terceiro componente da composição adesiva é aglutinante. A presença do aglutinante aumenta a adesão inicial a substratos diferenciados. O aglutinante aumenta a umectação durante a aplicação do adesivo. A presença de aglutinante reduz a resistência à deformação da composição adesiva e, desta forma, facilita a formação de união no contato. Ela também facilita a adesão quando o filme for orientado e contraído em seguida.

O aglutinante pode ser qualquer aglutinante apropriado geralmente conhecido na técnica. O aglutinante pode incluir, por exemplo, mas

sem limitar-se aos tipos relacionados na Patente Norte-Americana nº 3.484.405. Aglutinantes apropriados incluem uma série de resinas sintéticas e naturais e materiais de breu (*rosin*). As resinas aglutinantes que podem ser empregadas são materiais amorfos complexos líquidos, semi-sólidos a sólidos, geralmente na forma de misturas de compostos orgânicos que não possuem ponto de fusão definido e nenhuma tendência à cristalização. Essas resinas são insolúveis em água e podem ser de origem vegetal ou animal, ou podem ser resinas sintéticas. Os aglutinantes apropriados incluem, mas não se limitam necessariamente às resinas discutidas abaixo.

Uma classe de aglutinantes apropriada para uso nas composições adesivas de acordo com a presente invenção inclui resinas de coumarone-indeno, tais como as resinas de *para*-coumarone-indeno. Geralmente, as resinas de coumarone-indeno que podem ser empregadas possuem peso molecular que varia de cerca de 500 a cerca de 5000. Outros aglutinantes apropriados são resinas de terpeno, que incluem terpenos estirenados. Estas resinas de terpeno podem possuir pesos moleculares que variam de cerca de 600 a cerca de 6000.

Outros aglutinantes apropriados para uso na composição adesiva são resinas de butadieno-estireno que possuem peso molecular que varia de cerca de 500 a cerca de 5000. Resinas de polibutadieno que possuem peso molecular que varia de cerca de 500 a cerca de 5000 também são úteis como aglutinantes. Resinas Buton® são exemplos desses aglutinantes.

Outra classe de resinas que pode ser empregada como componente aglutinante inclui resinas de hidrocarboneto produzidas por meio da polimerização catalítica de frações selecionadas obtidas no refinamento de petróleo e que possuem uma faixa de peso molecular de cerca de 500 a cerca de 5.000. Exemplos dessas resinas são as comercializadas como resinas Piccopale® 100. De forma similar, os polibutenos obtidos por meio da

polimerização de isobutileno podem ser incluídos como aglutinantes. Resinas de hidrocarboneto halogenado tais como resinas Regalite® disponíveis por meio da Eastman Chemical Company também são apropriadas.

O aglutinante pode também ser um material de breu, uma resina dura de estireno com baixo peso molecular ou um pentaeritritol éster desproporcional.

Breus úteis como aglutinantes podem ser qualquer material padrão de comércio conhecido como "breu", ou matéria-prima que contém breu. Breu é principalmente uma mistura de ácidos monocarboxílicos com um
10 anel fundido tricíclico C₂₀, tipificados por ácidos pimárico e abiético, que são comumente denominados "ácidos de resina". No contexto da presente invenção, o termo "breu" inclui coletivamente breus naturais, breus líquidos, breus modificados e os ácidos de breu purificados, bem como os derivados de ácidos de breu, que incluem sais parciais a completamente neutralizados com
15 íons metálicos, tais como resinato etc. O material de breu pode ser breu modificado, tal como breu dimerizado, breu hidrogenado, breu desproporcional ou ésteres de breu. Essencialmente qualquer condição de reação reconhecida na técnica para a preparação de resinas de breu modificado (incluindo seus derivados) pode ser empregada para preparar breu modificado para uso na
20 presente invenção. Os produtos de reação de breus e seus métodos de preparação são bem conhecidos na técnica (vide, por exemplo, a Patente Norte-Americana nº 2.007.983).

Aglutinantes aromáticos incluem resinas de hidrocarboneto termoplástico derivadas de estireno, alfa-metilestireno e/ou viniltolueno e seus
25 polímeros, copolímeros e terpolímeros, terpenos, fenólicos de terpeno, terpenos modificados e suas combinações. Estes podem ser adicionalmente hidrogenados parcial ou completamente para produzir aglutinantes alicíclicos.

Relação mais abrangente de aglutinantes que podem ser

empregados na presente invenção é fornecida no Relatório TAPPI CA nº 55, fevereiro de 1975, págs. 13 a 20, inclusive, uma publicação da Associação Técnica da Indústria de Polpa e de Papel, Atlanta GA, que relaciona mais de duzentas resinas aglutinantes que estão disponíveis comercialmente.

5 Os componentes da composição adesiva estarão geralmente presentes em certas razões preferidas. Isso significa que geralmente a quantidade do primeiro componente de polímero funcionalizado estará presente em uma quantidade de 5 a 30% em peso, com base no peso total da composição adesiva. Preferencialmente, a quantidade de componente de
10 polímero funcionalizado será de 8 a 25% em peso da composição adesiva, pois essas composições geralmente são menos coloridas que as que possuem quantidades mais altas de polímero funcionalizado. O copolímero de etileno que é o segundo componente do adesivo estará geralmente presente na composição adesiva em quantidade de 60 a 90% em peso com base no peso
15 total do adesivo, preferencialmente de 65 a 85% em peso com base no peso total da composição adesiva. O aglutinante normalmente estará presente em quantidade de 0,1 a 20% em peso, com base no peso da composição adesiva, preferencialmente de 5 a 15% em peso. Uma composição particularmente útil inclui de 20 a 25% em peso de componente de polímero funcionalizado, 5 a
20 15% em peso de componente de copolímero de etileno e de 5 a 15% em peso de aglutinante, com base no peso total da composição adesiva.

As composições adesivas podem incluir adicionalmente vários aditivos e cargas comumente utilizados conforme descrito acima para uso na primeira camada do laminado. Alguns aditivos particularmente úteis podem
25 incluir antioxidantes, aditivos antiestáticos e aditivos antinebulizantes.

A composição adesiva pode também incluir materiais poliméricos adicionais, desde que as características básicas e inovadoras da composição adesiva não sejam materialmente afetadas, incluindo a capacidade do

laminado que compreende a composição de contrair-se até 85% ou menos da sua área original quando exposto a temperatura de 95 °C. Exemplos desses polímeros incluem elastômeros de etileno propileno dieno, ou seja, EPDMs, elastômeros de etileno propileno e elastômeros de etileno estireno. Esses polímeros podem ser incluídos em quantidades de até cerca de 20% em peso, preferencialmente cerca de 5 a cerca de 15% em peso, com base no peso total da composição adesiva.

A terceira camada dos filmes termorretráteis laminados com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção compreende polímero selecionado a partir do grupo que consiste de homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno, homopolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno, poliésteres, poliamidas, cloreto de polivinila, policarbonatos e suas misturas.

Polietilenos apropriados incluem polietilenos ramificados, tais como polietilenos de baixa densidade, polietilenos de baixa densidade lineares, polietilenos de ultra baixa densidade, polietilenos de muito baixa densidade, metaloceno polietilenos, copolímeros de etileno propileno e copolímeros de etileno, propileno e monômero de dieno. Estes últimos copolímeros são comumente denominados na técnica copolímeros de EPDM. EPDMs incluem terpolímeros, bem como copolímeros de ordem superior, tais como tetrapolímeros. Tetrapolímeros incluem, por exemplo, copolímeros de etileno, propileno, 1,4-hexadieno e etilideno norborneno. A expressão metaloceno polietilenos destina-se a incluir os polietilenos que são preparados na presença de catalisadores de metaloceno, bem como os preparados na presença de catalisadores de geometria restrita e catalisadores de local único.

Homopolímeros e copolímeros de polietileno úteis como componentes da terceira camada das composições laminadas descritas no presente podem ser preparados por meio de uma série de métodos. Exemplos

desses processos incluem, mas sem limitar-se à bem conhecida polimerização de catalisador Ziegler-Natta (vide, por exemplo, a Patente Norte-Americana nº 4.076.698 e a Patente Norte-Americana nº 3.645.992), polimerização catalisada por metalloceno, polimerização de catalisador de local único Versipol® e
5 polimerização de radicais livres. Conforme utilizado no presente, a expressão polimerização catalisada por metalloceno inclui processos de polimerização que envolvem o uso de catalisadores de metalloceno bem como os processos que envolvem o uso de geometria restrita e catalisadores de local único. A polimerização pode ser conduzida na forma de processo de fase de solução,
10 processo de fase de gás e similares.

As densidades de polietilenos apropriadas para uso variam de cerca de 0,850 g/cc a cerca de 0,970 g/cc, preferencialmente cerca de 0,850 g/cc a cerca de 0,930 g/cc, de maior preferência cerca de 0,850 g/cc a cerca de 0,910 g/cc. Polietilenos lineares úteis nas composições de acordo com a
15 presente invenção podem incorporar unidades copolimerizadas de comonômeros de alfa-olefina tais como buteno, hexeno ou octeno, para fornecer copolímeros preferidos dentro das faixas de densidade descritas. Copolímero útil como o componente de poliolefina pode compreender, por exemplo, parte ou percentual importante em peso de unidades copolimerizadas
20 de etileno e parte ou percentual em peso menor de unidades copolimerizadas de pelo menos uma outra alfa-olefina. Alfa-olefinas apropriadas podem ser selecionadas a partir do grupo que consiste de alfa-olefinas que contêm pelo menos três átomos de carbono, preferencialmente de três a vinte átomos de carbono. Estes comonômeros estão presentes na forma de unidades
25 copolimerizadas em quantidade de até cerca de 20% em peso do copolímero. Alfa-olefinas preferidas incluem propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-tetradeceno e 1-octadeceno. Copolímeros podem ser obtidos por meio de polimerização de etileno com duas ou mais

alfa-olefinas, que incluem preferencialmente propileno, 1-buteno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno. Também são contempladas para uso no presente como poliolefina misturas de dois ou mais destes copolímeros de etileno alfa-olefina bem como misturas de homopolímero de etileno e um dos copolímeros de etileno alfa-olefina apropriados. Copolímeros de etileno que contêm pequenas quantidades de componente de diolefina tal como butadieno, norbornadieno, hexadieno e isopreno também são geralmente apropriados para a preparação de composições combinadas.

10 Desta forma, quando a poliolefina for copolímero, ele pode ser elastômero de etileno e propileno que contenha ligações duplas. Esses copolímeros incluem EPDMs que são terpolímeros, tetrapolímeros ou copolímeros de ordem superior formados por meio da copolimerização de etileno, propileno, dienos e, opcionalmente, outros comonômeros de olefina.

15 Copolímeros de bloco são compostos de segmentos de cadeia que consistem de homopolímero de propileno e de segmentos de cadeia que consistem, por exemplo, de copolímeros aleatórios de propileno e etileno.

20 Outros copolímeros de etileno apropriados que compreendem a terceira camada incluem ionômeros de etileno e copolímero ácido, copolímeros de etileno acetato de vinila, copolímeros de etileno acrilato de alquila e copolímeros de etileno alquil metacrilato. Copolímeros de etileno acetato de vinila, copolímeros de etileno acrilato de alquila e copolímeros de etileno alquil metacrilato apropriados são os que também são apropriados para uso como segundo componente da composição adesiva e que foram descritos acima.

25 Copolímeros ácidos de etileno podem ser preparados por meio da copolimerização de etileno e ácido carboxílico insaturado, tais como ácido acrílico ou ácido metacrílico. Copolímeros ácidos de etileno também incluem copolímeros de ordem superior, tais como terpolímeros. Terpolímeros podem ser preparados a partir de etileno, ácido carboxílico insaturado e terceiro

comonômero tal como acrilato de alquila ou metacrilato de alquila. Conseqüentemente, copolímero ácido útil para a terceira camada do filme laminado de acordo com a presente invenção compreende unidades copolimerizadas de etileno, ácido carboxílico α , β -etilenicamente insaturado C₃ a C₈, preferencialmente ácido acrílico ou ácido metacrílico e, opcionalmente, unidades copolimerizadas derivadas de comonômeros adicionais, preferencialmente acrilato de alquila ou metacrilatos de alquila em que os grupos alquila contêm de um a dez, preferencialmente um a quatro átomos de carbono. Alguns terpolímeros particularmente úteis são aqueles em que o teor de ácido insaturado é de cerca de 2 a 30% em peso de copolímero e comonômeros adicionais estão presentes em quantidade de até cerca de 40% em peso do copolímero (ou seja, terpolímero ou copolímero de ordem superior).

Ionômeros são copolímeros ácidos em que pelo menos algumas das porções de ácido carboxílico no copolímero são neutralizadas para formar os sais de carboxilato correspondentes. Ionômeros podem ser preparados a partir dos copolímeros ácidos descritos acima, em que as funcionalidades ácido carboxílico presentes como resultado da copolimerização do ácido insaturado são ao menos parcialmente neutralizadas por íons de metais álcali, íons de metais de transição, íons alcalino-terrosos ou combinações desses cátions.

Compostos apropriados para neutralização do copolímero ácido incluem compostos iônicos de íons de metais álcali (tais como lítio, sódio ou potássio), íons de metais de transição (tais como zinco) ou íons alcalino-terrosos (tais como magnésio ou cálcio) e misturas ou combinações desses cátions. Compostos iônicos que podem ser utilizados para neutralizar os copolímeros ácidos de etileno incluem formatos, acetatos, nitratos, carbonatos, hidrogênio carbonatos, óxidos, hidróxidos ou alcóxidos dos metais álcali e formatos, acetatos, nitratos, óxidos, hidróxidos ou alcóxidos de metais alcalino-

terrosos e metais de transição. A quantidade de composto capaz de neutralizar grupos ácidos pode ser fornecida por meio de adição da quantidade estequiométrica do composto calculada para neutralizar quantidade alvo de porções ácidas no copolímero ácido.

5 Ionômeros e copolímeros ácidos de etileno apropriados que são disponíveis comercialmente incluem copolímeros ácidos Nucrel® e resinas de ionômeros Surlyn®, ambos disponíveis por meio da E. I. du Pont de Nemours and Company.

10 Polímeros de polipropileno apropriados para uso como componentes da terceira camada dos laminados de acordo com a presente invenção incluem homopolímeros, copolímeros aleatórios, copolímeros de bloco e terpolímeros de propileno. Copolímeros de propileno incluem copolímeros de propileno com outras olefinas tais como 1-buteno, 2-buteno e os vários isômeros de penteno etc. e, preferencialmente, copolímeros de
15 propileno com etileno. Copolímeros de propileno e etileno foram descritos acima. Copolímeros aleatórios, também conhecidos como copolímeros estatísticos, são polímeros nos quais o propileno e o(s) comonômero(s) são distribuídos aleatoriamente ao longo de toda a cadeia polimérica em razões correspondentes à razão de alimentação entre o propileno e o(s)
20 comonômero(s). Estes polímeros também são apropriados para uso na terceira camada dos laminados de acordo com a presente invenção.

 Homopolímeros de polipropileno ou copolímeros aleatórios apropriados para uso na presente invenção podem ser fabricados por meio de qualquer processo conhecido. Polímeros de polipropileno podem ser
25 preparados, por exemplo, na presença de sistemas catalisadores Ziegler-Natta, com base em compostos organometálicos e em sólidos que contenham tricloreto de titânio.

 Copolímeros de bloco podem ser fabricados de forma similar,

exceto pelo fato de que o propileno geralmente é polimerizado em primeiro lugar por si próprio em uma primeira etapa e propileno e comonômeros adicionais, tais como o etileno, são polimerizados em seguida, em uma segunda etapa, na presença do polímero obtido durante o primeiro. Cada uma
5 destas etapas pode ser conduzida, por exemplo, em suspensão em um diluente hidrocarboneto, em suspensão em propileno líquido ou de outra forma em fase gasosa, de forma contínua ou descontínua, no mesmo reator ou em reatores separados.

Poliâmidas, tais como as descritas para uso na primeira camada
10 do laminado de acordo com a presente invenção, também são apropriadas para uso na terceira camada. Além disso, policarbonatos, álcoois polivinílicos, poliésteres e copolímeros de olefina cíclica podem ser utilizados como componentes da terceira camada, isoladamente ou em combinação com outro polímero.

15 Poliésteres úteis na terceira camada incluem polímeros derivados de condensação de dióis e diácidos (ou seus derivados) que são apropriados para a formação de filmes. Merecem observação poliésteres que compreendem ácidos dicarboxílicos aromáticos como o principal componente ácido. Exemplos incluem tereftalato de polietileno, tereftalato de
20 politetrametileno, tereftalato de policiclohexano-dimetileno e dicarboxilato de polietileno-2,6-naftaleno. Estes poliésteres podem também ser copolímeros copolimerizados com outro álcool e/ou outro ácido dicarboxílico como componentes adicionais. Parte da porção de ácido dicarboxílico pode ser substituída por ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,4-
25 ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dimérico e ácido isoftálico que contém sal metálico de ácido sulfônico como substituinte, tal como o sulfoisofталato 5-sódico, por exemplo. Parte da sua porção de glicol pode ser substituída por dietileno glicol, neopentil glicol, 1,4-ciclohexano diol,

1,4-ciclohexanodimetanol, polialquilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol (trimetileno glicol) e 1,4-butanodiol, por exemplo. Também é contemplado o uso de pequena quantidade de agente ramificador de cadeias tal como pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido trimelítico, ácido trimésico ou ácido bórico. Podem também ser utilizadas misturas de dois ou mais desses poliésteres. O termo poliéster, quando utilizado no presente, é empregado de forma genérica para designar qualquer ou todos os polímeros descritos acima. As misturas de poliéster contêm preferencialmente tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno ou tereftalato de polibutileno como seus principais componentes e poliéster particularmente preferido é tereftalato de polietileno.

Copolímeros de olefina cíclica podem ser preparados por meio de copolimerização de etileno e uma olefina cíclica, tipicamente derivada de dicitclopentadieno, tal como 2-norborneno. São copolímeros de etileno e 2-norborneno. Estes copolímeros possuem excelentes propriedades de transparência e de barreira contra vapor e umidade. Exemplos disponíveis comercialmente incluem resinas Topas®, disponíveis por meio da Topas Advanced Polymers GmbH.

Em alguns casos, misturas de polímeros podem ser úteis como componentes da terceira camada. Como a primeira camada, a terceira camada pode compreender adicionalmente aditivos convencionais conforme descrito no presente, utilizados em quantidades que não prejudiquem a capacidade de contração do filme laminado até 85% ou menos da sua área original quando exposto a temperatura de 95 °C.

Os filmes laminados de acordo com a presente invenção compreendem a primeira camada descrita acima, camada adesiva e terceira camada, em que a camada adesiva encontra-se em contato com a primeira e a terceira camada e disposta entre elas. Os filmes laminados de acordo com a presente invenção podem também incluir camadas adicionais. Camadas

adicionais podem ser dispostas de forma que entrem em contato, por exemplo, com a superfície externa de qualquer dentre as primeira ou terceira camadas. Camadas adicionais podem ser dispostas de forma a entrarem em contato com as superfícies externas de ambas, primeira ou terceira camadas. Além disso, uma série de camadas laminadas pode ser disposta sobre qualquer ou ambas as primeira e terceira camadas para formar estrutura ou filme laminado com múltiplas camadas. Em qualquer desses laminados de acordo com a presente invenção, laminado de três camadas da primeira camada, camada adesiva e terceira camada mencionadas acima estará presente na estrutura laminada e o adesivo será disposto entre essas camadas e em contato com as suas superfícies internas. Filmes de contração com múltiplas camadas freqüentemente conterão três a nove camadas que compreendem uma ou duas camadas adesivas, ou “de união”, respectivamente.

Exemplos representativos de laminados de acordo com a presente invenção incluem as estruturas de múltiplas camadas descritas abaixo, em que o adesivo da segunda camada dos filmes de contração laminados de acordo com a presente invenção é denominado “adesivo”. Nas estruturas de filme com múltiplas camadas descritas, o símbolo “/” representa fronteira entre camadas. Os laminados abaixo não se destinam a ser lista exaustiva dos laminados de acordo com a presente invenção e destinam-se a fins de exemplo:

- poliamida/adesivo/homopolímero de polietileno;
- poliamida/adesivo/polipropileno;
- poliamida/adesivo/poliamida;
- álcool etileno vinílico/adesivo/polietileno;
- álcool etileno vinílico/adesivo/etileno acetato de vinila;
- poliamida/adesivo/copolímero de etileno acrilato de alquila;
- poliamida/adesivo/copolímero de ácido etileno (met)acrílico;

- álcool etileno vinílico/adesivo/ionômero de copolímero de ácido etileno acrílico;

- álcool etileno vinílico/adesivo/poliéster;

- poliamida/adesivo/polietileno/adesivo/poliamida;

5 - polietileno/adesivo/poliamida/adesivo/polietileno;

- poliéster/adesivo/poliamida/adesivo/poliéster;

- etileno acetato de vinila/adesivo/EVOH/adesivo/ionômero de ácido etileno (met)acrílico;

10 - polietileno/adesivo/EVOH/adesivo/ionômero de ácido etileno (met)acrílico;

- poliamida/adesivo/polietileno/adesivo/polietileno;

-polietileno/adesivo/poliamida/álcool etileno vinílico/poliamida/adesivo/polietileno;

15 -polietileno/adesivo/poliamida/EVOH/poliamida/adesivo/etileno acetato de vinila;

-etileno acetato de vinila/adesivo/poliamida/EVOH/poliamida/adesivo/polietileno;

20 - copolímero de etileno metil acrilato / adesivo / poliamida / EVOH/poliamida/adesivo/EVA;

-polipropileno/adesivo/poliamida/EVOH/poliamida/adesivo/polipropileno;

-polipropileno/adesivo/poliamida/EVOH/poliamida/adesivo/polietileno;

25 - polipropileno/adesivo/poliamida/EVOH/poliamida/adesivo/EVA; e

- poliéster/adesivo/poliamida/EVOH/poliamida/adesivo/poliéster.

Os técnicos no assunto reconhecerão que outras estruturas laminadas de filme enquadrar-se-ão no escopo da presente invenção. Essas

estruturas incluem laminados de filme de contração com múltiplas camadas que contêm uma ou mais camadas adesivas além da segunda camada do laminado reivindicado de acordo com a presente invenção e em que o adesivo nessa(s) camada(s) de união adicional(is) não atende à descrição acima da
5 composição da segunda camada. Cada realização terá vantagens específicas dependendo da aplicação de embalagem.

A camada adesiva que forma a segunda camada dos filmes termorretráteis laminados de acordo com a presente invenção fornece nível de adesão entre camadas, conforme demonstrado pela resistência ao
10 descascamento, de pelo menos cerca de 85 g/25 mm sem utilizar uma etapa de combinação ou tratamento a quente adicional sobre o filme. São preferíveis resistências ao descascamento de pelo menos cerca de 100 g/25 mm e são de maior preferência as de pelo menos cerca de 150 g/25 mm. Em realização preferida, os filmes contraíveis laminados possuem resistências ao
15 descascamento de pelo menos cerca de 200 g/25 mm. Filmes de maior preferência exibem resistências ao descascamento de mais de cerca de 300 g/25 mm. Outras realizações preferidas incluem filmes em que a resistência ao descascamento de mais de cerca de 400 g/25 mm é obtida sem expor o filme a etapa de combinação ou etapa de tratamento a quente após orientação biaxial.
20 De preferência superior, filme de contração possui resistência ao descascamento de mais de cerca de 500 g/25 mm. Dependendo do uso ou da aplicação do filme de contração, mais ou menos adesão dentro das faixas delineadas pode ser apropriada ou mesmo desejável. Os técnicos comuns no assunto selecionarão o nível de adesão que é mais apropriado para o filme,
25 considerando fatores tais como o nível de desempenho necessário no filme final, o custo dos materiais e a probabilidade de falha na interface adesiva, por exemplo.

Os filmes termorretráteis laminados com múltiplas camadas de

acordo com a presente invenção são orientados para fornecer capacidade de contração. A temperatura selecionada para orientar filme pode depender de vários fatores, que incluem o tipo e a identidade das camadas de filme sendo orientadas, o índice de fusão dos componentes do filme, as forças de estiramento aplicadas ao filme durante o processo de orientação, a velocidade da linha de produção de filme e/ou o grau de estiramento desejado. A presente invenção não se limita a nenhum exemplo; entretanto, muitos processos de orientação convencionais podem ser conduzidos dentro de faixa de cerca de 70 °C a cerca de 125 °C. Qualquer temperatura individual dentro desta faixa pode ser útil na orientação de filme para uso em aplicações de contração, dependendo ao menos de alguns dos fatores relacionados no presente. Muitos processos de orientação convencionais são conduzidos dentro de faixa de temperatura de cerca de 85 °C a cerca de 100 °C.

O laminado pode ser fabricado por meio de laminação de camadas individuais, preferencialmente por meio de revestimento por extrusão, coextrusão ou moldagem por sopro. Embora a espessura do laminado seja arbitrária e dependa da sua aplicação, ela é preferencialmente de cerca de 10 a cerca de 3000 μm e, particularmente, cerca de 20 a cerca de 1000 μm , por exemplo. O laminado pode ser opcionalmente irradiado por meio de processos conhecidos na técnica.

Um filme laminado pode ser preparado por meio de coextrusão conforme segue: granulados dos diversos componentes são fundidos em extrusores apropriados e convertidos em filme utilizando método de conversão. Para a coextrusão, os polímeros fundidos são passados através de molde ou conjunto de moldes para formar camadas de polímeros fundidos que são processados na forma de fluxo em camadas e resfriados em seguida para formar uma estrutura em camadas. O filme pode também ser preparado por meio de coextrusão, seguida por laminação sobre uma ou mais camadas

diferentes. Métodos de conversão apropriados incluem extrusão de filme soprado, extrusão de filme moldado, extrusão de folha moldada e revestimento por extrusão. Filme preparado é filme soprado obtido por meio de extrusão de filme soprado.

5 O filme é adicionalmente orientado além do resfriamento imediato ou modelagem do filme. Em termos gerais, o processo compreende as etapas de coextrusão de fluxo com múltiplas camadas de polímeros fundidos, resfriamento do coextrudado e orientação do coextrudado resfriado em pelo menos uma direção. O filme pode ser orientado de forma uniaxial, mas é
10 preferencialmente orientado de forma biaxial por meio de deposição em duas direções mutuamente perpendiculares no plano do filme para atingir combinação satisfatória de propriedades físicas e mecânicas.

Aparelho de orientação e estiramento para estirar filme de forma uniaxial ou biaxial é conhecido na técnica e pode ser adaptado pelos técnicos
15 no assunto para produzir os filmes. Acredita-se que exemplos desses aparelhos e processos incluam, por exemplo, os descritos nas Patentes Norte-Americanas nº 3.278.663, 3.337.665, 3.456.044, 4.590.106, 4.760.116, 4.769.421, 4.797.235 e 4.886.634.

Em uma realização preferida, o filme é orientado por meio de
20 um processo de extrusão de bolhas duplas, em que a orientação biaxial simultânea pode ser efetuada por meio de extrusão de tubo primário que é subseqüentemente resfriado, reaquecido e expandido em seguida pela pressão de gás interna para induzir a orientação transversal e depositado por rolos de condução ou estreitamento sob velocidade diferencial em
25 velocidade que induzirá a orientação longitudinal. Mais particularmente, um tubo primário é extrudado por fusão a partir de molde anular. Este tubo primário extrudado é rapidamente resfriado para minimizar a cristalização e entra em colapso em seguida. Ele é novamente aquecido até a sua

temperatura de orientação (tal como por meio de banho de água). Na zona de orientação, um tubo secundário é formado por meio de inflagem, de forma a expandir radialmente o filme na direção transversal, e o tubo é puxado ou estirado na direção da máquina sob temperatura tal que ocorra
5 expansão nas duas direções, preferencialmente de forma simultânea; em que a expansão da tubulação é acompanhada pela redução aguda e súbita da espessura no ponto de deposição. O filme tubular pode ser novamente aplainado por meio de rolos de estreitamento. Filmes planos podem ser preparados por meio da divisão do filme tubular ao longo do seu
10 comprimento e abertos em folhas planas que podem ser enroladas e/ou adicionalmente processadas.

Preferencialmente, o filme pode ser processado na máquina de fabricação em velocidade de mais de 50 metros por minuto (m/min) e até velocidade de 200 m/min. O filme é, portanto, compatível com máquinas de alta
15 velocidade.

O filme tubular pode também ser processado em sacos de contração por meio da formação de vedações (tal como por meio de termovedação ou soldagem por rádio frequência) através da superfície de tubo e corte do tubo vedado em comprimentos, de forma a fornecer tubos com uma
20 extremidade fechada e uma extremidade aberta. Os materiais a serem embalados podem ser inseridos nos tubos através da extremidade aberta e vedados em seguida para formar sacos de contração cheios por meio de vedação das extremidades abertas dos tubos. Em alguns casos, as operações de formação do saco de contração, enchimento e vedação podem ser
25 conduzidas consecutiva e/ou simultaneamente utilizando maquinaria automatizada.

A presente invenção é adicionalmente ilustrada nos Exemplos a seguir.

EXEMPLOS

Conforme utilizado nos Exemplos abaixo, índice de fusão (MI) designa o índice de fusão conforme determinado de acordo com ASTM D1238 a 190 °C utilizando peso de 2160 g, com valores de MI relatados em g/10 minutos.

São utilizados os materiais a seguir:

- EMA-1: dipolímero de etileno metil acrilato ("MA") (18% em peso de MA, MI 2, densidade de 0,94 g/cc);

- EMA-2: dipolímero de etileno metil acrilato (20% em peso de MA, MI 8, densidade de 0,94 g/cc);

- EMA-3: dipolímero de etileno metil acrilato (9% em peso de MA, MI 2, densidade de 0,93 g/cc);

- EMA-4: dipolímero de etileno metil acrilato (4% em peso de MA, MI 1);

- EVA-1: dipolímero de etileno acetato de vinila ("VA") (25% em peso de VA, MI 2, densidade de 0,95 g/cc);

- EVA-2: dipolímero de etileno acetato de vinila (9% em peso de VA, MI 2, densidade de 0,93 g/cc);

- EEHM-1: dipolímero de etileno etil hidrogênio maleato (9,5% em peso de hidrogênio maleato de etila).

- EAO-1: dipolímero de etileno buteno (densidade de 0,92 g/cc, MI 1);

- EAO-2: dipolímero de etileno buteno (densidade de 0,88 g/cc, MI 1);

- EAO-3: dipolímero de etileno buteno (densidade de 0,92 g/cc, MI 12);

- EAO-4: dipolímero de etileno octeno (densidade de 0,86 g/cc, MI 13);

- EAO-5: dipolímero de etileno propileno (densidade de 0,87 g/cc, MI 0,7);
- PE-1: polietileno (densidade de 0,923 g/cc, MI 4,5);
- PE-2: polietileno (densidade de 0,923 g/cc, MI 15);
- 5 - Enxerto-1: dipolímero de etileno metil acrilato (20% em peso de MA, 1,4% em peso de anidrido maléico enxertado, MI 3);
- Enxerto-2: dipolímero de etileno metil acrilato (24% em peso de MA, 1,8% em peso de anidrido maléico enxertado, MI 2);
- Enxerto-3: dipolímero de etileno acetato de vinila (28% em
- 10 peso de MA, 1,5% em peso de anidrido maléico enxertado, MI 1,4);
- Enxerto-4: polietileno de baixa densidade linear de metaloceno (1% em peso de anidrido maléico enxertado, MI 3);
- Enxerto-5: polietileno de baixa densidade linear Ziegler-Natta (0,9% em peso de anidrido maléico enxertado, MI 1,5);
- 15 - Aglutinante-1: Regalite® R1125 (PINOVA);
- Aglutinante-2: Escorez® 5320 (ExxonMobil Corporation); e
- Aglutinante-3: Piccolyte® C115 (PINOVA).

Uma composição adesiva, identificada na Tabela 1 abaixo como “AD2”, é preparada de acordo com o procedimento a seguir. Os componentes

20 de AD2 foram misturados secos em misturador por tombamento e a mistura seca foi alimentada em seguida ao funil de extrusor de rosca única de 6,35 cm com cabeça de mistura, operada a 46 rpm. Os cilindros extrusores foram definidos a 160 °C, 180 °C, 188 °C, 188 °C; os moldes a 188 °C. A temperatura de fusão da mistura combinada foi de 195 °C e ela foi resfriada em banho de

25 resfriamento de água e cortada em cordões com peletizador. Os percentuais em peso de cada componente da composição AD2 são exibidos na Tabela 1.

Outras composições adesivas, identificadas na Tabela 1 como AD3-AD6 e AD9-AD11 e composições adesivas comparativas, identificadas na

Tabela 2 como CAD1, CAD7 e CA8, são preparadas substancialmente da mesma forma. Percentuais em peso dos componentes das composições adesivas e composições adesivas comparativas são exibidas nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1

	AD2	AD3	AD4	AD5	AD6	AD9	AD10	AD11
EMA-1	70					60		
EMA-2								80
EMA-3			80					
EMA-4				80				
EVA-1		70			80		70	
EEHM-1							20	15
EAO-2						10		
Enx.-2	20					20		
Enx.-3		20						
Enx.-4			15	15				
Enx.-5					15			
Agl.-1	10	10	5			10	10	
Agl.-2				5				
Agl.-3					5			5

5

TABELA 2

	CAD1	CAD7	CAD8
EMA 1	50		
EMA 2	15		
EAO 1		29	
EAO 2	20		40
EAO 3		21	
EAO 4			25

	CAD1	CAD7	CAD8
EAO 5		23	
PE 1		5	
PE 2			20
Enxerto 1	15		
Enxerto 4		22	
Enxerto 5			15

Um filme de contração com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção é preparado a partir do adesivo AD2 da forma a seguir. Três filmes orientados biaxialmente com cinco camadas e três mil de espessura são elaborados em linha de bolhas duplas comercial com a estrutura e as propriedades a seguir, em que, neste caso, foi formada camada de união adesiva 2 a partir de AD2. A camada de união adesiva 1 foi uma composição adesiva diferente.

EVA/camada de união adesiva 1/nylon/camada de união adesiva 2/copolímero de etileno

Espessuras das camadas: 1,3 mil/0,3 mil/0,5 mil/0,3 mil/0,6 mil

A camada plana é de 30,5 cm. A contração das dimensões originais do filme a 95 °C é de cerca de 42% na direção transversal e cerca de 33% na direção longitudinal.

O filme é cortado em fitas com 2,54 cm de largura, separado no lado de EVA/AD2/nylon e testado para determinar a resistência ao descascamento da camada de AD2 para a camada de nylon, utilizando geralmente o procedimento de ASTM D-1876-72.

Outros filmes com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção e filmes com múltiplas camadas que contêm camadas de união adesivas formadas com as composições adesivas comparativas são

preparados substancialmente da mesma forma.

Filmes orientados biaxialmente com 2,5 mil de espessura e cinco camadas são elaborados em linha de bolhas duplas comercial com a estrutura e as propriedades a seguir:

- 5 Polietileno de muito baixa densidade/camada de união adesiva
1/nylon/camada de união adesiva 1/EVA

 Espessura das camadas: 1 mil/0,13 mil/0,25 mil/0,13 mil/1 mil

 Deposição plana: 41,9 cm

- A contração das dimensões originais do filme quando exposto a
10 temperatura de 95 °C é de cerca de 41% na direção da máquina e 44% na
direção transversal.

- Os filmes são cortados em fitas com 2,54 cm de largura,
separados em seguida no lado de EVA/camada de união adesiva 1/nylon e
testados para determinar a resistência ao descascamento da camada de união
15 adesiva 1 para a camada de nylon utilizando o procedimento de ASTM D-1876-
72.

REIVINDICAÇÕES

1. FILME TERMORRETRÁTIL LAMINADO COM MÚLTIPLAS CAMADAS, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) uma primeira camada que possui superfície externa e superfície interna, em que a mencionada primeira camada compreende um polímero selecionado a partir do grupo que consiste de poliamidas, copolímeros de álcool etileno vinílico e suas misturas;

b) uma segunda camada que consiste essencialmente de:

1) pelo menos um componente de polímero funcionalizado selecionado a partir do grupo que consiste de (a) polímeros modificados por anidridos; (b) copolímeros que compreendem unidades copolimerizadas de etileno e um comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de anidridos insaturados C₄-C₈, monoésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, diésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico; e (c) suas misturas;

2) um copolímero de etileno, quimicamente distinto do mencionado componente de polímero funcionalizado, que compreende unidades copolimerizadas de etileno e um comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de acetato de vinila, acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila e suas misturas, em que os mencionados grupos alquila contêm de 1 a 10 átomos de carbono; e

3) uma resina aglutinante; e

c) uma terceira camada que possui superfície externa e superfície interna, em que a mencionada terceira camada compreende um polímero selecionado a partir do grupo que consiste de homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno, homopolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno, poliésteres, poliamidas, cloreto de polivinila,

polycarbonatos, polímeros de olefina cíclica e suas misturas;

em que a mencionada segunda camada é posicionada entre as superfícies internas das mencionadas primeira e terceira camadas e em contato com elas e, quando submetida a temperatura de 95 °C, o mencionado
5 filme contraível contrair-se-á até um ponto que é de 85% ou menos do seu tamanho original.

2. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira camada compreende uma poliamida.

3. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que a primeira camada compreende um copolímero de álcool etileno vinílico.

4. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero funcionalizado da segunda camada é um polímero modificado por anidrido.

5. FILME, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado
15 pelo fato de que o polímero modificado por anidrido é um copolímero de etileno modificado por anidrido.

6. FILME, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno é selecionado a partir do grupo que
20 consiste de copolímeros de etileno acetato de vinila, copolímeros de etileno acrilato de alquila e copolímeros de etileno alquil metacrilato.

7. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero funcionalizado da segunda camada é um copolímero que compreende unidades copolimerizadas de etileno e um
25 comonômero selecionado a partir do grupo que consiste de anidridos insaturados C₄-C₈, monoésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, diésteres de ácidos insaturados C₄-C₈ que contêm pelo menos dois grupos de ácido carboxílico.

8. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno, quimicamente distinto do componente de polímero funcionalizado da segunda camada, é um copolímero que compreende unidades copolimerizadas de etileno e acetato de vinila.

5 9. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno, quimicamente distinto do componente de polímero funcionalizado da segunda camada, é um copolímero que compreende unidades copolimerizadas de etileno e acrilato de alquila, em que os mencionados grupos alquila contêm de 1 a 10 átomos de carbono.

10 10. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno, quimicamente distinto do componente de polímero funcionalizado da segunda camada, é um copolímero que compreende unidades copolimerizadas de etileno e metacrilato de alquila, em que os mencionados grupos alquila contêm de 1 a 10 átomos de carbono.

15 11. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende uma poliamida.

12. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um copolímero de etileno.

20 13. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um homopolímero de polietileno.

14. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um poliéster.

25 15. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um copolímero de propileno.

16. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um policarbonato.

17. FILME, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado

pelo fato de que o copolímero de etileno é um copolímero ácido de etileno.

18. FILME, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno compreende um ionômero de copolímero ácido de etileno.

5 19. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o filme compreende camadas adicionais.

20. FILME, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que contém pelo menos cinco camadas.

10 21. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, quando submetido à temperatura de 95 °C, contrair-se-á até 70% ou menos do seu tamanho original.

22. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, quando submetido à temperatura de 95 °C, contrair-se-á até 50% ou menos do seu tamanho original.

15 23. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de estar na forma de tubo.

24. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um copolímero de etileno.

20 25. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um homopolímero de polipropileno.

26. FILME, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende um polímero de olefina cíclica.

25 27. SACO DE CONTRAÇÃO, caracterizado pelo fato de que compreende um filme termorretrátil laminado com múltiplas camadas conforme definido na reivindicação 1.

RESUMO**“FILME TERMORRETRÁTIL LAMINADO COM MÚLTIPLAS CAMADAS E
SACO DE CONTRAÇÃO”**

A presente invenção refere-se a filmes contraíveis laminados com
5 múltiplas camadas que possuem boa adesão entre camadas compreendem
pelo menos três camadas, primeira camada que compreende polímero
selecionado a partir do grupo que consiste de poliamidas, copolímeros de
álcool etileno vinílico e suas misturas, segunda camada adesiva que consiste
essencialmente de mistura de componente de polímero funcionalizado,
10 componente de copolímero de etileno e aglutinante e terceira camada que
compreende polímero selecionado a partir do grupo que consiste de
homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno, homopolímeros de
polipropileno, copolímeros de propileno, poliésteres, poliamidas, cloreto de
polivinila, policarbonatos e suas misturas. A camada adesiva é posicionada
15 entre a primeira e a terceira camada e fica em contato com elas.