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

(11) BR 112016019044-0 B1

(22) Data do Depósito: 19/02/2015

(45) Data de Concessão: 13/10/2021

(54) Título: FILME MULTICAMADAS, ARTIGO E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UM FILME MULTICAMADAS

(51) Int.Cl.: B32B 27/08; B32B 27/32.

(30) Prioridade Unionista: 19/02/2014 CN PCT/CN2014/072265.

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

(72) Inventor(es): YUSHAN HU; ARNALDO LORENZO; RAJEN M. PATEL; GARY R. MARCHAND; XIAOBING YUN.

(86) Pedido PCT: PCT US2015016607 de 19/02/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/127071 de 27/08/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/08/2016

(57) Resumo: FILME MULTICAMADAS, MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DO MESMO E ARTIGOS COMPREENDENDO O MESMO. É aqui descrito aqui um filme multicamadas compreendendo uma primeira camada e uma segunda camada; e uma camada de ligação; em que a camada de ligação compreende um compósito de bloco cristalino e em que a camada de ligação é disposta entre a primeira camada e a segunda camada; a primeira camada sendo disposta sobre uma primeira superfície da camada de ligação; a segunda camada sendo disposta sobre uma segunda superfície da camada de ligação; em que a segunda superfície é disposta de modo oposto à primeira superfície; em que o compósito de bloco cristalino compreende um polímero à base de etileno cristalino, um polímero à base de alfa-olefina cristalina e um copolímero de bloco compreendendo um bloco de etileno cristalino e um bloco de alfa-olefina cristalino.

"FILME MULTICAMADAS, ARTIGO E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UM FILME MULTICAMADAS"

FUNDAMENTOS

[001] Esta divulgação se refere ao filme multicamadas, métodos de fabricação do mesmo, e artigos compreendendo o mesmo.

[002] Filmes de polipropileno fundido (CPP) estão disponíveis há muitos anos. Os preços das matérias-primas e novos conceitos de embalagem também tiveram uma grande influência na promoção de filmes CPP como uma boa alternativa para a indústria de embalagens que utilizam filmes flexíveis. Filmes de CPP são geralmente coextrudidos com o polímero à base de propileno, com uma faixa de fusão inferior a de homopolipropileno como uma camada vedante, para facilitar uma temperatura de iniciação de vedação pelo calor inferior - por exemplo, copolímeros de polipropileno aleatórios, ou terpolímeros de etileno-propileno-buteno. No entanto, a temperatura de iniciação de vedação é elevada para copolímeros de polipropileno aleatórios ou terpolímero-polipropileno.

[003] Por outro lado, o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), em particular polietilenos baseados em metaloceno, proporciona um desempenho de vedação elevado. No entanto, a incompatibilidade intrínseca entre o PP e LLDPE provoca a delaminação entre as camadas PP e LLDPE, resultando em fraca adesão e resistência à vedação. Por conseguinte, é desejável ter filmes para embalagens que não se submetem a delaminação.

SUMÁRIO

[004] É aqui divulgado um filme multicamadas compreendendo

uma primeira camada e uma segunda camada; e uma camada de ligação; em que a camada de ligação compreende um compósito de bloco cristalino e em que a camada de ligação é disposta entre a primeira camada e a segunda camada; a primeira camada sendo disposta sobre uma primeira superfície da camada de ligação; a segunda camada sendo disposta sobre uma segunda superfície da camada de ligação; em que a segunda superfície é disposta de modo oposto à primeira superfície; em que o compósito de bloco cristalino compreende um polímero à base de etileno cristalino, um polímero à base de alfa-olefina cristalino e um copolímero de bloco compreendendo um bloco de etileno cristalino e um bloco de alfa-olefina cristalino, e em que o polímero à base de etileno cristalino está presente em uma quantidade de pelo menos 80 por cento em mol, com base no número total de moles do polímero à base de etileno cristalino.

[005] É aqui divulgado também um método de fabricação de um filme multicamadas compreendendo coextrudir um filme multicamadas compreendendo uma primeira camada e uma segunda camada; e uma camada de ligação; em que a camada de ligação compreende um compósito de bloco cristalino e em que a camada de ligação é disposta entre a primeira camada e a segunda camada; a primeira camada sendo disposta sobre uma primeira superfície da camada de ligação; a segunda camada sendo disposta sobre uma segunda superfície da camada de ligação; em que a segunda superfície é disposta de modo oposto à primeira superfície; em que o compósito de bloco cristalino compreende um polímero à base de etileno cristalino, um polímero à base de alfa-olefina cristalino e um copolímero de bloco compreendendo um bloco de etileno cristalino e um bloco

de alfa-olefina cristalino; e soprar ou fundir o filme multicamadas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[006] A Figura 1 é uma representação esquemática do filme multicamadas;

[007] Figura 2 é uma representação gráfica mostrando os resultados de vedação a quente para o Exemplo 1 e para os Exemplos Comparativos A, B e C.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[008] "Composição" e termos semelhantes significam uma mistura de dois ou mais materiais, como um polímero que é misturado com outros polímeros ou que contém aditivos, materiais de enchimento, ou semelhantes. Incluídas nas composições estão misturas pré-reação, de reação e de pós-reação, a última das quais irá incluir produtos de reação e os subprodutos, assim como componentes não reagidos da mistura de reação e produtos de decomposição, se algum, formados a partir de um ou mais componentes da mistura de pré-reação ou de reação.

[009] "Mistura", "mistura polimérica" e termos semelhantes significam uma composição de dois ou mais polímeros. Essa mistura pode ou não ser miscível. Essa mistura pode ou não ser de fase separada. Essa mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, como determinado a partir de espectroscopia eletrônica de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raios-X, e qualquer outro método conhecido na técnica. As misturas não são laminadas, mas uma ou mais camadas de um laminado podem conter uma mistura.

[0010] "Polímero" significa um composto preparado por polimerização de monômeros, do mesmo tipo ou um tipo

diferente. O termo genérico polímero abrange assim o termo homopolímero, geralmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, e o termo interpolímero como definido abaixo. Ele também abrange todas as formas de interpolímeros, por exemplo, aleatório, de bloco, etc. Os termos "polímero de etileno/α-olefina" e "polímero de propileno/a-olefina" são indicativos de interpolímeros como descrito abaixo. Note-se que, apesar de um polímero muitas vezes ser referido como sendo "feito de monômeros", "baseado em" um monômero especificado ou tipo de monômero, "contendo" um teor de monômero especificado, ou semelhantes, é, obviamente entendido que se refere ao remanescente polimerizado do monômero especificado e não para as espécies não polimerizadas.

[0011] "Interpolímero" significa um polímero preparado por polimerização de pelo menos dois monômeros diferentes. Este termo genérico inclui copolímeros, geralmente empregados para se referir aos polímeros preparados a partir de dois ou mais monômeros diferentes, e inclui os polímeros preparados a partir de mais de dois monômeros diferentes, por exemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

[0012] "Poliolefina", "polímero de poliolefina", "resina de poliolefina" e termos semelhantes significam um polímero produzido a partir de uma olefina simples (também chamado um alqueno com a fórmula geral C_nH_{2n}) como um monômero. O polietileno é produzido por polimerização de etileno com ou sem um ou mais comonômeros, polipropileno por polimerização de propileno com ou sem um ou mais comonômeros, etc. Assim, poliolefinas incluem interpolímeros, como copolímeros de etileno-α-olefina, copolímeros de propileno-α-olefina, etc.

[0013] “Ponto de fusão” como utilizado aqui (também referido a um pico de fusão, em referência à forma da curva DSC representada graficamente) é tipicamente medido por técnica de DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) para medir os pontos ou picos de fusão de poliolefinas como descrito em USP 5.783.638.Deve notar-se que muitas misturas compreendendo duas ou mais poliolefinas terá mais do que um ponto ou pico de fusão; muitas poliolefinas individuais compreenderão apenas um ponto ou pico de fusão.

[0014] O termo “e/ou” inclui ambos “e” e “ou”. Por exemplo, o termo A e/ou B é interpretado para significar A, B ou A e B.

[0015] É aqui divulgada uma estrutura de filme de polipropileno cristalino multicamadas com uma propriedade de vedação melhorada. As estruturas de filme multicamadas compreendem três camadas: uma primeira, camada externa ou de pele compreendendo polietileno; uma camada de ligação compreendendo um compósito de blocos cristalino; e uma segunda camada compreendendo polipropileno. A segunda camada é ligada à primeira camada pela camada de ligação. Tais filmes multicamadas possuem excelentes propriedades de vedação (por exemplo, vedação ao calor e colagem a quente) em comparação com o copolímero aleatório ou terpolímeros de polipropileno ou como um vedante.

[0016] O filme multicamadas apresenta boa resistência à vedação a quente, baixa temperatura de iniciação de vedação a quente, bem como ampla janela de adesão a quente, o que o torna útil na embalagem de produtos alimentares. O filme multicamadas compreende pelo menos 3 camadas, uma das quais é uma camada de ligação compreendendo um compósito de bloco cristalino (CBC), opcionalmente um elastômero à base de

poliolefina; opcionalmente, um polipropileno e, opcionalmente, um polietileno. A camada de ligação é utilizada para ligar uma primeira camada compreendendo polietileno com uma segunda camada (isto é disposta de modo oposto à primeira camada) compreendendo um polipropileno.

[0017] Com referência agora à Figura 1, um filme multicamadas 100 compreende uma primeira camada 102 (também chamada de camada externa ou a camada de pele), uma camada de ligação 104 e uma segunda camada 106. A camada de ligação 104 compreende uma primeira superfície 103 e uma segunda superfície 105 que são dispostas de modo oposto uma à outra. A primeira camada 102 contata com a camada de ligação 104 na primeira superfície 103, enquanto a segunda camada 106 (que está disposta de modo oposta à primeira camada 102) contata com a camada de ligação 104 na segunda superfície 105.

[0018] Como mencionado acima, a camada de ligação 104 compreende um compósito de bloco cristalino (CBC), opcionalmente um elastômero à base de poliolefina; opcionalmente, um polipropileno e, opcionalmente, um polietileno.

[0019] O termo "compósito de bloco cristalino" (CBC) se refere aos polímeros tendo três componentes: um polímero à base de etileno cristalino (CEP) (também aqui referido como um polímero macio), um polímero à base de alfa-olefina cristalino (CAOP) (também referido aqui como um polímero rígido), e um copolímero de bloco compreendendo um bloco de etileno cristalino (CEB) e um bloco de alfa-olefina (CAOB) cristalino, em que o CEB do copolímero de bloco é a mesma composição que o CEP no bloco e o compósito CAOB do copolímero de bloco é a mesma composição que o CAOP do

compósito de bloco. Além disso, a separação de composição entre a quantidade do CEP e CAOP será essencialmente a mesma que entre os blocos correspondentes do copolímero de bloco. Quando produzidos em processo contínuo, os compósitos de bloco cristalinos têm preferencialmente um índice de polidispersividade (PDI) de 1,7 a 15, especificamente 1,8 a 10, especificamente 1,8 a 5, mais especificamente 1,8 a 3,5. Tais compósitos de bloco cristalinos são divulgados em, por exemplo, Publicações dos Pedidos de Patente US 2011/0313106, 2011/0313108 e 2011/0313108, todos publicados em 22 de dezembro de 2011, aqui incorporados por referência no que diz respeito às descrições dos compósitos de bloco cristalinos, processos para preparar os mesmos e métodos de analisar os mesmos.

[0020] O polímero de etileno cristalino (CEP) (ou seja, o bloco macio) compreende blocos de unidades de etileno polimerizadas, em que qualquer conteúdo de comonômero é de 10% em mol ou menos, especificamente entre 0% em mol e 10% em mol, mais especificamente entre 0% em mol e 7% em mol e mais especificamente entre 0% em mol e 5% em mol. O polímero de etileno cristalino tem correspondentes pontos de fusão que são especificamente 75°C e acima, especificamente 90°C e acima, e mais especificamente 100°C e acima.

[0021] O polímero à base de alfa-olefina cristalino (CAOP) compreende blocos altamente cristalinas de unidades de alfa-olefina polimerizadas em que o monômero está presente em uma quantidade maior do que 83 por cento em mol, especificamente maior do que 87 por cento em mol, mais especificamente maior do que 90 por cento em mol, e especificamente maior do que 95 por cento em mol, com base no peso total do polímero à base

de alfa-olefina cristalino. Em uma modalidade exemplificativa, a unidade de alfa olefina polimerizada é polipropileno. O conteúdo de comonômero nos CAOPs é menos do que 17 por cento em mol, e especificamente menos do que 13 por cento em mol, e mais especificamente menos do que 10 por cento em mol, e mais especificamente menos do que 5% em mol. CAOPs com cristalinidade de propileno têm correspondentes pontos de fusão que são de 80°C e acima, especificamente 100°C e acima, mais especificamente 115°C e acima, e mais especificamente 120°C e acima. Em algumas modalidades, o CAOP compreende todas ou substancialmente todas as unidades de propileno.

[0022] Exemplos de outras unidades de alfa-olefina (em adição às de propileno) que podem ser utilizados no CAOP contêm 4 a 10 átomos de carbono. Exemplos destes são 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno são os mais preferenciais. Diolefinas preferenciais são isopreno, butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, diciclopentadieno, metileno-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, ou semelhantes, ou uma combinação compreendendo pelo menos uma das unidades de alfa-olefina anteriores.

[0023] O copolímero de bloco do compósito de bloco cristalino compreende um bloco de etileno cristalino (CEB) e um bloco de alfa olefina cristalino (CAOB). No bloco de etileno cristalino (CEB), monômero de etileno está presente em uma quantidade maior do que 90% em mol, especificamente maior do que 93 por cento em mol, mais especificamente, maior do que 95 por cento em mol, e especificamente maior do que 90 por cento em mol, com base no peso total do CEB. Em uma

modalidade exemplar, o polímero de bloco de etileno cristalino (CEB) é polietileno. O polietileno está presente em uma quantidade maior do que 90% em mol, especificamente maior do que 93 por cento em mol, e, mais especificamente, maior do que 95 por cento em mol, com base no peso total do CEB. Se qualquer comonômero está presente no CEB este está presente em uma quantidade de menos do que 10% em mol, especificamente menos do que 5% em mol, com base no número total de moles do CEB.

[0024] O CAOB compreende um bloco de polipropileno que é copolimerizado com outras unidades de alfa-olefina que contêm 4 a 10 átomos de carbono. Exemplos de outras unidades de alfa-olefina são fornecidos acima. O polipropileno está presente na CAOB em uma quantidade maior do que ou igual a 83% em mol, especificamente maior do que 87% em mol, e, mais especificamente, maior do que 90% em mol, com base no número total de moles do CAOB. O conteúdo de comonômero nos CAOBs é menos do que 17 por cento em mol, e especificamente menos do que 13 por cento em mol, e mais especificamente menos do que 10 por cento em mol, com base no número total de moles do CAOB. CAOBs com cristalinidade de propileno têm correspondentes pontos de fusão que são de 80°C e acima, especificamente 100°C e acima, mais especificamente 115°C e acima, e mais especificamente 120°C e acima. Em algumas modalidades, o CAOB compreende todas ou substancialmente todas as unidades de propileno.

[0025] Em uma modalidade, os polímeros de compósito de bloco cristalinos compreendem propileno, 1-buteno ou 4-metil-1-penteno e um ou mais comonômeros. Especificamente, os compósitos de bloco compreendem na forma polimerizada

propileno e etileno e/ou um ou mais comonômeros de C_{4-20} α-olefina, e/ou um ou mais comonômeros copolimerizáveis adicionais ou compreendendo 4-metil-1-penteno e de etileno e/ou um ou mais comonômeros C_{4-20} α-olefinas, ou compreendendo 1-buteno e etileno, propileno e/ou um ou mais comonômeros C_5-C_{20} α-olefina e/ou um ou mais comonômeros copolimerizáveis adicionais. Os comonômeros adequados adicionais são selecionados a partir de diolefinas, olefinas cíclicas, e diolefinas cíclicas, compostos de vinil halogenados, e compostos aromáticos de vinilideno. Preferencialmente, o monômero é propileno e o comonômero é etileno.

[0026] O conteúdo de comonômero nos polímeros de compósitos de bloco cristalinos pode ser medido utilizando qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em ressonância magnética nuclear (NMR) preferencial.

[0027] Os compósitos de bloco cristalinos têm um ponto de fusão Tm maior do que 100°C, especificamente maior do que 120°C, e, mais especificamente, maior do que 125°C. Em uma modalidade, a Tm está na faixa de 100°C a 250°C, mais especificamente a partir de 120°C a 220°C e também, especificamente, na faixa de 125°C a 220°C. Especificamente, a taxa de fluxo de fusão (MFR) dos compósitos de bloco e compósito de blocos cristalinos é de 0,1 a 1000 dg/min, mais especificamente, de 0,1 a 50 dg/min e, mais especificamente, de 0,1 a 30 dg/min.

[0028] Em uma modalidade, os compósitos de bloco cristalinos têm um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000 gramas por mole (g/mole), mais especificamente a partir de 35000 a cerca de 1.000.000 e, mais especificamente, de 50.000 a cerca de 300.000, especificamente 50.000 a cerca

de 200.000 g/mole. A soma dos percentuais em peso de copolímero macio, polímero rígido e copolímero de bloco é igual a 100%.

[0029] Em uma modalidade, os polímeros de compósito de bloco cristalinos da presente invenção compreendem 0,5 a 95% em peso do CEP, 0,5 a 95% em peso CAOP e 5 a 99% em peso de copolímero de bloco. Mais preferencialmente, os polímeros de compósito de bloco cristalinos compreendem de 0,5 a 79% em peso do CEP, 0,5 a 79% em peso CAOP e de 20 a 99% em peso de copolímero de bloco e mais preferencialmente de 0,5 a 49% em peso do CEP, de 0,5 a 49% em peso CAOP e de 50 a 99% em peso de copolímero de bloco. Os percentuais em peso são baseados no peso total do compósito de bloco cristalino. A soma dos percentuais em peso do CEP, CAOP e copolímero de bloco é igual a 100%.

[0030] Preferencialmente, os copolímeros de bloco da presente invenção compreendem de 5 a 95 por cento em peso de blocos de etileno cristalino (CEB) e 95 a 5 por cento em peso de blocos de alfa-olefina cristalinos (CAOB). Eles podem compreender 10% em peso a 90% em peso CEB e 90% em peso a 10% em peso de CAOB. Mais preferencialmente, os copolímeros de bloco compreendem 25 a 75% em peso CEB e 75 a 25% em peso de CAOB, e ainda mais preferencialmente, compreendem 30 a 70% em peso de CEB e 70 a 30% em peso de CAOB.

[0031] Em algumas modalidades, os compósitos de bloco cristalinos têm um índice de compósito de bloco cristalino (CBCI) que é maior do que zero, mas menor do que cerca de 0,4 ou de 0,1 a 0,3. Em outras modalidades, CBCI é maior que 0,4 e até 1,0. Em algumas modalidades, o CBCI é de 0,1 a 0,9, de cerca de 0,1 a cerca de 0,8, de cerca de 0,1 a cerca de 0,7

ou entre cerca de 0,1 a cerca de 0,6. Além disso, o CBCI pode estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas modalidades, CBCI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em outras modalidades, CBCI está na faixa de cerca de 0,4 até cerca de 1,0, de cerca de 0,5 até cerca de 1,0, ou de cerca de 0,6 até cerca de 1,0, de cerca de 0,7 até cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a até cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 até cerca de 1,0.

[0032] O compósito de bloco cristalino está presente em uma quantidade de 30 a 100 por cento em peso (% em peso), especificamente 40 a 100% em peso, e mais especificamente 50 a 100% em peso, com base no peso total da camada de ligação 104.

[0033] A camada de ligação 104 pode também compreender, além do compósito de bloco cristalino (CBC) um elastômero opcional. O elastômero opcional pode ser um copolímero de etileno-α-olefina (que já está detalhado acima), copolímero de etileno-α-olefina homogeneamente ramificado, um elastômero de poliolefina (por exemplo, um elastômero à base de propileno), um copolímero de bloco de vinil aromático, ou semelhantes, ou uma combinação compreendendo pelo menos um dos elastômeros anteriores.

[0034] Os elastômeros de poliolefina também podem compreender polímeros de propileno aleatórios ou de bloco (isto é, polipropilenos). O elastômero de polipropileno aleatório compreende tipicamente 90 ou mais por cento em mol de unidades derivadas de propileno. O restante das unidades no

copolímero de propileno é derivado de unidades de pelo menos uma α-olefina.

[0035] O componente α-olefina do copolímero de propileno é preferencialmente etileno (considerado uma α-olefina para efeitos da presente invenção) ou uma α-olefina C_{4-20} linear, ramificada ou cíclica. Exemplos de C_{4-20} α-olefinas incluem 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno. As α-olefinas podem também conter uma estrutura cíclica, como ciclo-hexano ou ciclopentano, resultando em uma α-olefina, como 3-ciclo-hexil-1-propeno (alil ciclo-hexano) e vinil ciclo-hexano. Embora não sejam α-olefinas no sentido clássico do termo, certas olefinas cíclicas, como norborneno e olefinas relacionadas, em particular 5-etilideno-2-norborneno, são α-olefinas e podem ser usadas em lugar de algumas ou todas as α-olefinas descritas acima. Da mesma forma, o estireno e os suas olefinas relacionadas (por exemplo, α-metilestireno, e semelhantes) são α-olefinas para efeitos da presente invenção. Os copolímeros ilustrativos de propileno aleatórios incluem, mas não estão limitados aos copolímeros de propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/1-octeno, e semelhantes. Os terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/1-buteno e etileno/propileno/monômero de dieno (EPDM).

[0036] Em uma modalidade o copolímero de polipropileno aleatório tem uma T_m maior do que 120°C, e/ou um calor de fusão maior do que 70 J/g (ambos medidos por DSC) e, preferencialmente, mas não necessariamente, feitos através de catálise Ziegler-Natta.

[0037] Em outra modalidade, o elastômero de poliolefina é um interpolímero de propileno-α-olefina e é caracterizado como tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas. Os interpolímeros de propileno-α-olefina incluem elastômeros à base de propileno (PBE). "Sequências de propileno substancialmente isotáticas" significa que as sequências têm uma tríade isotática (mm) medida por ^{13}C NMR maior do que 0,85; em alternativa, maior do que 0,90; em outra alternativa, maior do que 0,92; e em uma outra alternativa, maior do que 0,93. Tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e são descritas em, por exemplo, USP 5.504.172 e Publicação Internacional No. WO 00/01745, que se refere à sequência isotática em termos de uma unidade tríade na cadeia molecular de copolímero determinada por espectros de ^{13}C NMR.

[0038] O copolímero propileno-α-olefina compreende unidades derivadas de unidades de propileno e polímeros derivadas de um ou mais comonômeros de α-olefina. Exemplos de comonômeros utilizados para fabricar o copolímero de propileno-α-olefina são C_2 e C_4 a C_{10} α-olefinas; por exemplo, C_2, C_4, C_6 e C_8 α-olefinas.

[0039] O interpolímero de propileno-α-olefina compreende 1 a 40 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina. O interpolímero de propileno-α-olefina pode ter uma taxa de fluxo de fusão na faixa de 0,1 a 500 gramas por 10 minutos (g/10min), medida em conformidade com ASTM D-1238 (a 230°C/2,16 kg). O interpolímero de propileno-α-olefina tem cristalinidade na faixa de a partir de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão (H_f) de pelo menos 2 Joules/grama (J/g)) e 30 por cento em peso (um H_f de menos do que 50 J/g). O interpolímero propileno-α-olefina tem uma densidade

tipicamente de menos do que 0,895 g/cm^3. O interpolímero de propileno-α-olefina tem uma temperatura de fusão (T_m) de menos do que 120°C e um calor de fusão (H_f) de menos do que 70 Joules por grama (J/g) como medido por calorimetria de varredura diferencial (DSC) como descrito em USP 7.199.203. O interpolímero de propileno-α-olefina tem uma distribuição em peso molecular (MWD), definida como o peso molecular médio ponderal dividido pelo peso molecular médio numérico (Mw/Mn) de 3,5 ou menos; ou 3,0 ou menos; ou 1,8 a 3,0.

[0040] Tais interpolímeros de propileno-α-olefina são ainda descritos em USP 6.960.635 e 6.525.157, cujo conteúdo total dos quais é aqui incorporado por referência. Tais interpolímeros de propileno-α-olefina estão comercialmente disponíveis a partir de The Dow Chemical Company, sob o nome comercial VERSIFY™, ou da ExxonMobil Chemical Company, sob o nome comercial VISTAMAXX™.

[0041] A camada de ligação 104 pode também compreender, opcionalmente, copolímeros de etileno-α-olefina homogeneamente ramificados. Estes copolímeros são elastoméricos e podem ser feitos com um catalisador de sítio único, como um catalisador de metaloceno ou um catalisador de geometria restrita, e tipicamente têm um ponto de fusão menos do que 105, especificamente menos do que 90, mais especificamente menos do que 85, ainda mais especificamente menos do que 80 e ainda mais especificamente menos do que 75°C. O ponto de fusão é medido por calorimetria de varredura diferencial (DSC) como descrito, por exemplo, em USP 5.783.638. A α-olefina é preferencialmente uma α-olefina C_{3-20} linear ramificado ou cíclica. Exemplos de C_{3-20} α-olefinas incluem propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-

octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno e 1- octadeceno. As α-olefinas podem também conter uma estrutura cíclica, como ciclo-hexano ou ciclopentano, resultando em uma α-olefina, como 3-ciclo-hexil-1-propeno (alil ciclo-hexano) e vinil ciclo-hexano.

[0042] Copolímeros de etileno-α-olefina homogeneamente ramificados ilustrativos incluem etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno e semelhantes. Terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/l-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/l-octeno e etileno/buteno/estireno. Os copolímeros podem ser copolímeros aleatórios ou copolímeros de bloco.

[0043] Exemplos de interpolímeros de etileno-α-olefina homogeneamente ramificados comercialmente disponíveis úteis na camada de laço 104 incluem copolímeros de etileno-α-olefina lineares homogeneamente ramificados (por exemplo TAFMER® da Mitsui Petrochemicals Company Limited e EXACT® da Exxon Chemical Company), e os polímeros de etileno-α-olefina substancialmente lineares homogeneamente ramificados (por exemplo, polietilenos AFFINITY™ e ENGAGE™ disponíveis a partir da The Dow Chemical Company). Um exemplo de copolímero de etileno-α-olefina que pode ser utilizado na camada de ligação 104 é AFFINITY™ EG 8100G, disponível comercialmente a partir de The Dow Chemical Company.

[0044] O termo copolímero de bloco vinil aromático significa um polímero que tem pelo menos um segmento de blocos de um monômero vinil aromático em combinação com pelo menos um segmento de monômero de elastômero saturado ou insaturado, e mais preferencialmente não tendo um bloco de polímero que não

é nem elastomérico nem vinil aromático. Exemplos de copolímeros de bloco de vinil aromáticos são “copolímero de bloco de estireno ou copolímero de bloco estirênico”. O termo “copolímero de bloco de estireno” ou “copolímero de bloco estirênico” significa um polímero tendo pelo menos um segmento de blocos de um monômero estirênico em combinação com pelo menos um segmento de monômero saturado ou elastômero insaturado (borracha), e mais preferencialmente, não tendo um bloco de polímero que não é nem borracha ou estirênico. Copolímeros de bloco de estireno apropriados tendo unidades de monômero de borracha insaturadas incluem estireno–butadieno (SB), estireno–isopreno (SI), estireno–butadieno–estireno (SBS), estireno–isopreno–estireno (SIS), α–metilestireno–butadieno–α–metilestireno, α–metilestireno–isopreno–α–metilestireno, e semelhantes.

[0045] O termo “copolímero de bloco estireno butadieno” é aqui utilizado inclusivo de SB, SBS e números maiores de blocos de estireno (S) e butadieno (B). Da mesma forma, o termo “copolímero de bloco de estireno isopreno” é utilizado incluindo polímeros tendo pelo menos um bloco de estireno e um de isopreno (I). A estrutura dos copolímeros de bloco de estireno pode ser do tipo linear ou radial, e do tipo de bloco dibloco, tribloco ou superior. Em algumas modalidades, os copolímeros de bloco estirênicos tendo pelo menos quatro blocos diferentes ou um par de dois blocos de repetição, por exemplo, blocos repetindo de estireno/butadieno ou de estireno/etileno propileno, são desejáveis. Copolímeros de bloco de estireno estão comercialmente disponíveis a partir de Dexco Polymers sob a marca registada VECTOR®, de Kraton Polymers sob a marca registada KRATON™, da Chevron Phillips

Chemical Co. sob a marca registada SOLPRENE™ e K-Resin, e a partir da BASF Corp. sob a designação comercial de STYROLUX™. Os copolímeros de bloco de estireno são opcionalmente utilizados isoladamente ou em combinações de dois ou mais.

[0046] A porção estirênica do copolímero de bloco é preferencialmente um polímero ou interpolímero de estireno ou seus análogos ou homólogos, incluindo um α-metilestireno, e estirenos substituídos no anel, em particular estirenos metilados no anel. Estirênicos preferenciais são estireno e α-metilestireno, com estireno sendo especificamente preferencial.

[0047] A porção de elastômero do copolímero de bloco estirênico é opcionalmente insaturado ou saturado. Os copolímeros de bloco com unidades de monômero de elastômero insaturadas podem compreender os homopolímeros de butadieno ou isopreno e copolímeros de um ou ambos destes dois dienos com uma pequena quantidade de monômero estirênico. Quando o monômero empregado é butadieno, este é preferencial que esteja entre cerca de 35 e cerca de 55 por cento em mol das unidades de butadieno condensadas no bloco de polímero butadieno tendo uma 1,2-configuração. Quando um tal bloco é hidrogenado, o produto resultante é, ou se assemelha a, um bloco de copolímero regular de etileno e 1-buteno (EB). Se o dieno conjugado empregado é isopreno, o produto hidrogenado resultante é ou se assemelha a um copolímero de bloco regular de etileno e propileno (EP). Copolímeros de bloco preferenciais têm unidades de monômero de elastômero insaturadas, mais preferencialmente incluindo pelo menos um segmento de uma unidade estirênica e pelo menos um segmento de butadieno ou isopreno, com SBS e SIS mais preferenciais.

Entre estes, o SIS é preferencial porque se verificou ser particularmente eficaz para compatibilizar polipropileno com outros polímeros na composição. Além disso, é preferencial por causa de uma tendência menor para reticular géis que se formam durante a fabricação, em comparação com SBS. Copolímeros de bloco de estireno butadieno são alternativamente preferenciais, quando uma linha de râmola fundida é utilizada na fabricação de um filme quando o sua maior claridade e menor opacidade são vantajosos.

[0048] Copolímeros de bloco de estireno elastoméricos proporcionam tenacidade e rigidez mais baixas do que seria obtido na ausência do copolímero de bloco. Comportamento elastomérico é indicado por uma propriedade alongamento percentual de tração na ruptura de modo vantajoso, pelo menos, cerca de 200, mais especificamente, pelo menos, cerca de 220, mais especificamente, pelo menos, cerca de 240, mais especificamente, pelo menos, cerca de 260 e, especificamente, no máximo, cerca de 2000, mais especificamente, no máximo cerca de 1700, mais especificamente, no máximo cerca de 1500 por cento, como medida pelos procedimentos de ASTM D412 e/ou ASTM D882. Industrialmente, a maioria dos polímeros deste tipo contêm 10–80% em peso de estireno. Dentro de um tipo e morfologia específicos do polímero, conforme o teor em estireno aumenta a natureza elastomérica do copolímero de bloco diminui.

[0049] Copolímeros de bloco preferencialmente têm uma taxa de fluxo de fusão (MFR) de pelo menos cerca de 2, mais especificamente, pelo menos, cerca de 4 gramas por 10 minutos (g/10 min), especificamente 20 g/10 min, e, mais especificamente, de 30 g/10 min. Medir MFR de acordo com o

método ASTM D1238 Condição G.

[0050] Copolímeros de bloco estirênico preferenciais incluem copolímeros de bloco estireno-isopreno-estireno ("SIS"), copolímeros de bloco estireno-butadieno-estireno ("SBS"), copolímeros de bloco estireno-etileno-propileno ("SEP"), e copolímero de bloco estirênico hidrogenado, como copolímeros de bloco estireno-(etileno-butileno)-estireno ("SEBS") (por exemplo, o SEBS comercialmente disponível a partir de Kraton Polymers LLC sob a designação comercial KRATON™ 1657). Preferencialmente, o copolímero de bloco estirênico utilizado na camada de ligação é SBS.

[0051] Em uma modalidade, o copolímero de bloco de estireno butadieno tem uma configuração em bloco radial ou em estrela com polibutadieno no núcleo e poliestireno nas pontas dos braços. Tais polímeros são aqui referidos como copolímeros de bloco de estireno butadieno em estrela e estão dentro da perícia na técnica e comercialmente disponíveis a partir de Chevron Phillips Chemical Co. sob a designação comercial de K-Resin. Estes polímeros contêm cerca de 27% de butadieno ou mais em uma forma de estrela-bloco e, muitas vezes apresentam uma distribuição em peso molecular bimodal de poliestireno. Os segmentos internos de polibutadieno são de aproximadamente o mesmo peso molecular, enquanto que os segmentos de poliestireno externos são de peso molecular diferente. Esta característica facilita o controle da espessura do segmento de polibutadieno, para se obter uma maior claridade. Para alta claridade, a espessura do segmento de polibutadieno é, preferencialmente cerca de um décimo do comprimento de onda do espectro visível ou menos.

[0052] O copolímero de etileno-α-olefina foi descrito acima,

como o polietileno e não será detalhado novamente. O polipropileno será detalhado a seguir, com referência à camada 106.

[0053] Se o elastômero for usado, ele está presente em quantidades de até 50% em peso, especificamente 5 a 40% em peso, com base no peso total da camada de ligação 104.

[0054] A camada de ligação 104 pode também compreender, opcionalmente, polietileno ou polipropileno. O polietileno opcional é selecionado a partir de polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade de alta resistência à fusão (HMS-HDPE), polietileno de ultra alta densidade (UHDPE), ou combinações dos mesmos.

[0055] O polietileno opcional e/ou o polipropileno opcional estão presentes na camada de ligação 104 em uma quantidade de até 50% em peso, especificamente 10 a 30% em peso, com base no peso total da camada de ligação 104.

[0056] A camada de ligação 104 tem uma espessura de 1 a 20%, especificamente 2 a 15%, e, mais especificamente, 3 a 10% da espessura total do filme multicamadas.

[0057] A primeira camada 102 (também chamada de camada externa ou camada de pele) compreende polietileno. O polietileno é selecionado a partir de polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade de alta resistência à fusão (HMS-HDPE), polietileno de ultra alta

densidade (UHDPE), ou combinações dos mesmos.

[0058] Em uma modalidade exemplar, a primeira camada 102 compreende polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). LLDPE é um copolímero (também referido como um interpolímero) de etileno e uma α-olefina tendo 3 a 12 átomos de carbono, especificamente 4 a 8 átomos de carbono (por exemplo, propeno, 1 buteno, 4-metil-1-penteno, 1- hexeno, 1 octeno, 1-deceno, e semelhantes), que tem um conteúdo suficiente de α-olefina para reduzir a densidade do copolímero daquela do LDPE. O termo "LLDPE", inclui ambos - resina fabricada utilizando os tradicionais sistemas de catalisador de Ziegler-Natta, assim como catalisadores de sítio único como os metalocenos (por vezes referidos como "m-LLDPE"). LLDPEs contêm menos ramificação de cadeia longa do que LDPEs e incluem os polímeros de etileno substancialmente lineares que são definidos mais detalhadamente na Patente US 5.272.236, Patente US 5.278.272, Patente US 5.582.923 e Patente US 5.733.155; as composições de polímero de etileno lineares homogeneamente ramificados, como aqueles na Patente US 3.645.992; os polímeros de etileno heterogeneamente ramificados, como os preparados de acordo com os processos descritos na Patente US 4.076.698; e/ou misturas dos mesmos (como os divulgados em US 3.914.342 ou US 5.854.045). O LLDPE pode ser feito por qualquer processo como a polimerização em fase gasosa, a polimerização em fase de solução, polimerização em pasta ou combinações dos mesmos.

[0059] Em uma modalidade, o LLDPE usado na primeira camada 102 compreende o polietileno linear de baixa densidade tendo um índice de fusão I_2 de 0,25 a 20 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 a 190°C e 2,16 kg, e uma densidade

de menos do que 0,930 gramas por centímetro quadrado (medida de acordo com ASTM D 792). Um LLDPE exemplar para uso na camada externa 102 é ELITE™ AT 6111, que é um copolímero de etileno-octeno com índice de fusão de 3,7 g/10 min (medido de acordo com ASTM D1238 a 190°C e 2,16 kg), densidade de 0,912 g de/cc (medida de acordo com ASTM D 792), e estão disponíveis comercialmente a partir de The Dow Chemical Company. Outros exemplos de LLDPEs que podem ser usados nas camadas externas 102 e 110 são polímeros à base de etileno lineares, como resinas de polietileno DOWLEX™, resina de polietileno melhorada de marca ELITE™ e ELITE™ AT, todos disponíveis a partir de The Dow Chemical Company, e polietilenos metaloceno Exceed™, disponíveis a partir ExxonMobil Chemical Company.

[0060] Um outro polietileno exemplar para uso nas camadas externas é copolímero de etileno-α-olefina homogeneamente ramificado. Estes copolímeros podem ser feitos com um catalisador de sítio único, como um catalisador de metaloceno ou um catalisador de geometria restrita, e tipicamente têm um ponto de fusão de menos do que 105, especificamente menos do que 90, mais especificamente menos do que 85, ainda mais especificamente menos do que 80 e ainda mais especificamente menos do que 75°C. O ponto de fusão é medido por calorimetria de varredura diferencial (DSC) como descrito, por exemplo, em USP 5.783.638. A α-olefina linear é preferencialmente uma C_{3-20} α-olefina ramificada ou cíclica. Exemplos de C_{3-20} α-olefinas incluem propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, e 1- octadeceno. As α-olefinas podem também conter uma estrutura cíclica, como ciclo-hexano ou

ciclopentano, resultando em uma α-olefina, como 3-ciclo-hexil-1-propeno (alil ciclo-hexano) e vinil ciclo-hexano.

[0061] Copolímeros de etileno-α-olefina homogeneamente ramificados ilustrativos incluem etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno e semelhantes. Terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno e etileno/buteno/estireno. Os copolímeros podem ser copolímeros aleatórios ou copolímeros de bloco.

[0062] Exemplos de interpolímeros de etileno-α-olefina homogeneamente ramificados comercialmente disponíveis úteis nas camadas externas 102 incluem copolímeros de etileno-α-olefina lineares homogeneamente ramificados (por exemplo, TAFMER® da Mitsui Petrochemicals Company Limited e EXACT® da Exxon Chemical Company), e polímeros de etileno-α-olefinas substancialmente lineares homogeneamente ramificados (por exemplo, polietilenos AFFINITY™ e ENGAGE™ disponíveis a partir da The Dow Chemical Company). Qualquer um destes interpolímeros ou combinações dos mesmos também podem ser usados na primeira camada 102. Um interpolímero exemplar é AFFINITY PL1850G comercialmente disponível a partir da The Dow Chemical Company.

[0063] Interpolímeros de propileno-α-olefina também podem ser usados como a primeira camada 102 (camada vedante) com pontos de fusão preferenciais de 90 a 145°C.

[0064] A primeira camada 102 tem uma espessura de 5 a 30%, especificamente 10 a 30%, especificamente 15 a 25%, da espessura total do filme multicamadas.

[0065] A segunda camada 106 (também chamada de camada de base

106) compreende polipropileno. O polipropileno é selecionado a partir de polipropileno copolímero aleatório (rcPP), copolímero de impacto de polipropileno (hPP +, pelo menos, um modificador de impacto elastomérico) (ICPP) ou polipropileno de alto impacto (HIPP), polipropileno de alta resistência à fusão (HMS-PP), polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP), ou uma combinação compreendendo pelo menos um dos polipropilenos anteriores.

[0066] O polipropileno é geralmente na forma isotática de homopolímero de polipropileno, embora outras formas de polipropileno também possam ser utilizadas (por exemplo, sindiotática ou atática). Copolímeros de impacto de polipropileno (por exemplo, aqueles em que uma etapa de copolimerização secundária reagindo etileno com o propileno é empregada) e copolímeros aleatórios (também modificados em reator e geralmente contendo 1,5-7% de etileno copolimerizado com propileno), no entanto, podem também ser utilizados na camada 106. Uma discussão completa de vários polímeros de polipropileno está contida em Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, Volume 65, número 11, págs. 86-92, toda a divulgação da qual é aqui incorporada por referência. O peso molecular e, consequentemente, a taxa de fluxo de fusão do polipropileno para utilização na presente invenção varia, dependendo da aplicação. A taxa de fluxo de fusão para o polipropileno útil na presente invenção é geralmente de cerca de 0,1 grama/10 minutos (g/10 min, medida de acordo com ASTM D 1238 a 230°C e 2,16 kg) até cerca de 100 g/10 min especificamente 0,5 g/10 min a cerca de 80 g/10 min, e especificamente 4 g/10 min a cerca de 70 g/10 min. O polímero de propileno pode ser um

homopolímero de polipropileno, ou este pode ser um copolímero aleatório ou mesmo um copolímero de impacto (que já contém uma fase de borracha). O polipropileno pode ser produzido através da utilização de catalisadores Ziegler-Natta ou metaloceno. Exemplos de tais polímeros de propileno incluem ExxonMobil™ hPP 4712E1 (feito pela Exxon Mobil), hPP H03G-05 (feito pela Ineos) e, MOPLEN e PROFAX (feitos pela Lyondell).

[0067] A segunda camada 106 pode conter polipropileno em uma quantidade de 40 a 100% em peso, especificamente 60 a 100% em peso, com base no peso total da segunda camada 106.

[0068] A segunda camada 106 pode, opcionalmente, conter um elastômero em uma quantidade de até 40% em peso, especificamente 10 a 35% em peso, com base no peso total da segunda camada. O elastômero pode ser um copolímero de etileno-α-olefina (que já está detalhado acima), um elastômero poliolefina (por exemplo, um elastômero à base de propileno), um copolímero de bloco de vinil aromático, ou uma combinação dos mesmos (como referido acima). A segunda camada 106 pode também conter polietileno em uma quantidade de até 40% em peso, especificamente 10 a 35% em peso, com base no peso total da segunda camada. Os polietilenos foram divulgados acima, e não serão descritos aqui novamente.

[0069] A segunda camada 106 (isto é, a camada de base) tem uma espessura de 50 a 94%, especificamente 65 a 90%, e mais especificamente 70 a 85%, com base na espessura total do filme multicamadas 100. Em uma modalidade exemplar, a segunda camada tem uma espessura que é pelo menos 66% da espessura total do filme multicamadas. Em uma outra modalidade, a segunda camada 106 pode também ser multicamadas.

[0070] O filme multicamadas 100 tem uma espessura total de 10

a 250 micrômetros, mais especificamente 20 a 130 micrômetros, e mais especificamente 20 a 75 micrômetros.

[0071] Cada uma das camadas do filme multicamadas 100 pode conter outros aditivos, como ceras, antioxidantes, antiozonantes, agentes de liberação do molde, biocidas, estabilizantes térmicos, pigmentos, corantes, agentes de absorção no infravermelho, estabilizadores ultravioletas, ou semelhantes, ou uma combinação compreendendo pelo menos um dos aditivos anteriores.

[0072] Uma ou mais camadas do filme multicamadas pode compreender, opcionalmente, uma cera que pode reduzir a viscosidade de fusão, além de reduzir os custos. Exemplos não limitativos de ceras adequadas incluem ceras de petróleo, ceras poliolefina como polietileno de baixo peso molecular ou polipropileno, ceras sintéticas, parafina e ceras microcristalina tendo pontos de fusão de cerca de 55 a cerca de 110°C, ceras de Fischer-Tropsch, ou uma combinação compreendendo pelo menos uma das ceras anteriores. Em algumas modalidades, a cera é um homopolímero de polietileno de baixo peso molecular ou interpolímero tendo um peso molecular médio numérico de cerca de 400 a cerca de 6000 g/mol.

[0073] De acordo com outras modalidades, cada uma das camadas do filme multicamadas pode compreender, opcionalmente, um antioxidante ou um estabilizador. Exemplos não limitativos de antioxidantes adequados incluem antioxidantes à base de amina, como alquil difenilaminas, fenil-α-naftilaminas, fenil-α-naftilaminas alquil ou aralquil substituídas, diaminas p-fenileno alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e semelhantes; e compostos fenólicos impedidos como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-

2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzil)benzeno; tetraquis[(metileno-(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)]metano (por exemplo, IRGANOXTM 1010, da Ciba Geigy, Nova Iorque); octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (por exemplo, IRGANOXTM 1076, comercialmente disponível a partir de Ciba Geigy) e combinações dos mesmos. Quando usado, a quantidade do antioxidante na composição pode ser de até cerca de 1% em peso, especificamente 0,05 a 0,75% em peso e, especificamente 0,1 a 0,5% em peso, com base no peso total de qualquer camada particular.

[0074] De acordo com outras modalidades, as composições aqui divulgadas podem opcionalmente compreender um estabilizador de UV que podem prevenir ou reduzir a degradação das composições por radiação UV. Exemplos não limitativos de estabilizadores de UV apropriados incluem benzofenonas, benzotriazóis, ésteres de aril, oxanilidas, ésteres acrílicos, negro de carbono de formamidina, aminas impedidas, supressores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco ou semelhantes, ou uma combinação compreendendo pelo menos um dos estabilizadores de UV acima mencionados. Quando usado, a quantidade do estabilizador de UV em qualquer camada particular pode ser de cerca de mais de 0 a cerca de 1% em peso, especificamente 0,05 a 0,75% em peso e, especificamente 0,1 a 0,5% em peso, com base no peso total de uma camada particular.

[0075] De acordo com outras modalidades, as composições aqui divulgadas podem opcionalmente compreender um corante ou pigmento. Qualquer corante ou pigmento conhecido por um especialista na técnica pode ser utilizado na composição de

adesão aqui divulgada. Exemplos não limitativos de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos como dióxido de titânio e negro de carbono, pigmentos de ftalocianina, e outros pigmentos orgânicos como IRGAZIN®, CROMOPHTAL®, MONASTRAL®, CINQUASIA®, IRGALITE®, ORASOL®, todos os quais estão disponíveis a partir de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY. Quando utilizado, a quantidade do corante ou pigmento em qualquer camada particular pode estar presente em uma quantidade de até 10% em peso, especificamente 0,1 a 5% em peso, e mais especificamente 0,5 a 2% em peso, com base no peso total de qualquer camada particular do filme multicamadas.

[0076] De acordo com outras modalidades, as composições aqui divulgadas podem compreender, opcionalmente, auxiliares de processamento de polímeros (como Dynamar™ 5911 a partir de Dyneon Corporation), agentes antiblocos e aditivos de deslizamento. Estes aditivos podem ser vantajosamente usados para reduzir a viscosidade e modificar o coeficiente de atrito para os níveis desejados para facilidade de manipulação.

[0077] Em uma modalidade, em um método de fabricação do filme 100, as respectivas composições para cada uma das camadas 102, 104, e 106 do filme multicamadas 100 são alimentadas a um dispositivo separado na qual este é submetido às forças de cisalhamento, de extensão e de alongamento. O dispositivo que exerce as forças anteriores sobre a composição pode ser conduzido em uma extrusora (de parafuso único ou de parafuso duplo), um misturador Henschel, um misturador Waring, uma amassadeira Buss, um Banbury, um moinho de rolos (dois ou mais rolos), dispersor propulsor de alto cisalhamento,

misturador de massa, ou semelhantes. Os ingredientes para qualquer camada do filme multicamadas podem ser misturados secos ou misturados em solução em qualquer misturador Henschel, um misturador Waring, um dispersor propulsor de alto cisalhamento, ou semelhante, antes de serem extrudidos.

[0078] Em uma modalidade exemplar, a composição para cada uma das respectivas camadas é alimentada em extrusoras separadas. A composição para a primeira camada 102 é alimentada a uma primeira extrusora, a composição para a camada de ligação 104 é alimentada a uma segunda extrusora, e a composição para a terceira camada 106 é alimentada a uma terceira extrusora. As composições a partir das respectivas extrusoras são alimentadas para um único molde e são co-extrudidas para formar o filme multicamadas. O filme co-extrudido é então soprado para formar um filme multicamadas com a espessura desejada. Em uma modalidade, o filme multicamadas depois de ser co-extrudido é laminado em um moinho de rolos tendo dois ou mais rolos.

[0079] Em uma outra modalidade, em outro método de fabricação do filme multicamadas, cada camada pode ser extrudida separadamente, e as camadas extrudidas podem então ser formadas em um laminado (por exemplo, laminação por extrusão, laminação térmica, moldagem por compressão, laminação adesiva). A moldagem por compressão ou laminação pode ser realizada em um moinho de rolos, ou em uma prensa de moldagem por compressão ou um laminador.

[0080] Em uma modalidade, o filme multicamadas pode ser moldado, isto é, extrudido a partir da extrusora em uma corrente de fluido que extingue o filme. Em uma modalidade, cada uma das camadas do filme multicamadas pode ser moldada,

e as respectivos filmes são em seguida, laminados em conjunto em um moinho de rolos, se desejado.

[0081] Como detalhado acima, uma pluralidade de filmes multicamadas pode ser laminada em conjunto para formar um único filme multicamadas. Quando dois ou mais filmes multicamadas são laminados em conjunto, pelo menos uma das camadas pode ser omitida se desejado. Por exemplo, se dois filmes multicamadas são laminados em conjunto, então pelo menos uma das segundas camadas 106 pode ser omitida. Assim, enquanto um único filme multicamadas contém 3 camadas, dois filmes multicamadas laminados em conjunto conterão 5 camadas, e três filmes multicamadas conterão 7 camadas.

[0082] Além disso, o filme multicamadas 100 pode ser laminado adesivo à superfície da folha de prensa ou outro substrato, tipicamente polipropileno, poliéster, ou náilon. Tipicamente, o agente de ligação, dissolvido em um líquido (água ou um solvente), é aplicado a uma das tramas, antes de ser evaporado no forno de secagem. A trama revestida com adesivo é laminada para a outra sob pressão forte e usando rolos aquecidos, o que melhora a resistência de ligação do laminado.

[0083] Os filmes multicamadas aqui divulgados exibem uma resistência à vedação de alta temperatura, preferencialmente maior do que 3,5 libras/polegada (9,2 N/15mm) para uma espessura total do filme de 30 μm, 5,7 libras/polegada (15 N/15mm) para uma espessura total de filme de 50 μm e 10 libras/polegada (26,3 N/15mm) para uma espessura total de filme de 125μm. A resistência à vedação do filme laminado é, preferencialmente maior do que 8 libras/polegada (21,0 N/15mm), e mais preferencialmente maior do que 10

libras/polegada (26,3 N/15mm). Os filmes preferenciais da presente invenção também exibem temperatura de iniciação de calor baixa, como menos do que ou igual a 110°C, e mais preferencialmente menos do que ou igual a 100°C. Além disso, os filmes preferenciais da presente invenção possuem boas propriedades de claridade óptica e mecânicas. Assim, os filmes preferenciais da presente invenção podem satisfazer os requisitos de vedação à quente e outros de desempenho para o mercado de embalagens de alimentos.

[0084] Os filmes multicamadas aqui divulgados e o método de fabricação de filmes são exemplificados nos Exemplos seguintes.

EXEMPLO

[0085] Este exemplo foi conduzido para demonstrar o método de fabricação dos filmes multicamadas aqui divulgados, bem como as propriedades destes filmes. Uma variedade de diferentes filmes foi fabricada e testada para determinar as suas propriedades. As composições para estes materiais são mostradas na Tabela 1. As Tabelas 2 e 3 mostram as diferentes propriedades para os compósitos de bloco cristalinos. A Tabela 3 mostra a estimativa do índice de compósito de bloco cristalino, enquanto que a Tabela 2 mostra as propriedades físicas do compósito de bloco cristalino.

Tabela 1

Material	MI (190°C, g/10min)	MFR (230°C, g/10 min)	Densidade (g/cm3)	Fornecedor
CBC 1		6,7	0,902	50/50 EP/iPP, 90% em peso C2 em EP
CBC 2		10,1	0,906	50/50 EP/iPP, 90% em peso C2 em EP
CBC 3		6,6	0,895	40/60 EP/iPP, 90% em peso C2 em EP, 9% C2 em iPP
hPP DX5E66 (PP1)		8,7	0,9	Braskem
hPP D115 (PP2)		11	0,9	Braskem
ELITE™ AT 6111(PE1)	3,7		0,912	The Dow Chemical Company
ELITE™ 5230 (PE2)	4,0		0,916	The Dow Chemical Company
DOWLEX™ 2247 (PE3)	2,3		0,917	The Dow Chemical Company
VERSIFY™ 3200 (PBE1)		8	0,878	The Dow Chemical Company
Cosmoplene FL7641L (ter-PP)		7	0,9	The Polyolefin Company (TPC), Singapore

33/71

[0086] Com referência à Tabela 1, um CBC, CBC 2, e CBC3 são, cada um, preparadas utilizando dois reatores contínuos de tanque agitados (CSTR), ligados em série. O primeiro reator é cerca de 12 galões de volume, enquanto o segundo reator é de aproximadamente 26 galões. Cada reator é hidraulicamente cheio e configurado para operar em condições de estado estacionário. Os monômeros, solvente, catalisador, cocatalisador 1, cocatalisador-2, e CSA-1 são fluidos para o primeiro reator de acordo com as condições do processo divulgadas na Tabela 1. Em seguida, os conteúdos do primeiro reator, como descrito na Tabela 1A, abaixo, são fluidos para um segundo reator em série. Catalisador adicional, cocatalisador 1, e cocatalisador-2 são adicionados ao segundo reator. As tabelas 2 e 3, a seguir, mostram as características analíticas do CBC 1, CBC 2 e CBC3.

[0087] As condições do processo para a produção de um CBC1, CBC2, e CBC3 estão apresentadas na Tabela 2. Com relação à Tabela 1A, Catalisador-1 ([[rel-2',2''-[(1R,2R)-1,2-ciclohexanedi-ilbis(metileno-oxi-κO)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato-κO]](2-)]dimetil-háfnio), e cocatalisador-1, uma mistura de sais metildi(C_{14-18}alquil)amônio de tetraquis(pentafluorofenil)borato, preparado por reação de uma trialquilamina de cadeia longa (Armeen™ M2HT, disponível a partir de Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $Li[B(C_6F_5)_4]$, substancialmente como descrito em USP 5.919.983, Ex. 2., são adquiridos a partir de Boulder Scientific e utilizado sem purificação adicional.

[0088] CSA-1 (dietilzinco ou DEZ) e cocatalisador-2 (metilaluminoxano modificado (MMAO)) são adquiridos a partir

de Akzo Nobel, e utilizados sem purificação adicional. O solvente para a reação de polimerização é uma mistura de hidrocarbonetos (ISOPAR®E) obtido a partir de Exxon Mobil Chemical Company e purificado através de leitos de peneiras moleculares 13-X antes de serem utilizados.

Tabela 2

Material	CBC1		CBC2		CBC3	
Reator	1° Reator	2° Reator	1° Reator	2° Reator	1° Reator	2° Reator
Temp. de Controle do Reator(°C)	140	129	153	130	152	130
Alimentação de solvente (libras/hora)	241	245	343	101	273	141
Alimentação de Propileno (libras/hora)	5,5	48,6	3,4	44,1	2,7	48,4
Alimentação de Etileno (libras/hora)	46,0	0	41,7	0	33,2	4,1
Alimentação de hidrogênio SCCM)	9,7	49,8	0	0	0	0
Conc. de Propileno no Reator (g/L)	3,2	1,46	0	2,42	0,25	2,74
Eficiência de catalisador (gPoli/gM) *1.0E6	1,39	0,04	0,247	0,138	0,27	0,32
Fluxo de catalisador (libras/hora)	0,24	2,25	0,31	0,53	0,66	0,79
Conc. de catalisador (ppm)	150	500	600	600	200	200
Fluxo de Cocatalisador-1 (libras/hora)	0,24	1,41	0,62	0,53	0,94	1,12
Conc. de Cocatalisador-1 (ppm)	2000	8000	2729	7082	1400	1400
Fluxo de Cocat.-2 (libras/hora)	1,27	1,41	0,72	0,73	0,91	0,18
Conc. de Cocat.-2 (ppm)	1993	1800	3442	1893	1993	1993
Fluxo de DEZ (libras/hora)	1,35	0	1,49	0	1,45	0
Conc.de DEZ (ppm)	45000	0	30000	0	30000	0

36/71

[0089] As propriedades de compósitos de bloco cristalinos CBC 1, CBC 2, e CBC 3 são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3

Exemplo	MFR (230°C/ 2.16 kg)	% em peso PP a partir de HTLC ou separação TGIC	Mw Kg/mol	Mw/Mn	Total % em peso C_2	Tm (°C) Pico 1 (Pico 2)	Entalpia de fusão (J/g)	Índice de compósito de bloco cristalino
CBC1	6,7	19,6 (HTLC)	114	2,90	48,3	131 (105)	90	0,579
CBC2	10,1	20,3 (HTLC)	92	3,50	48,1	130 (105)	103	0,566
CBC3	6,6	21,0 (TGIC)	119	3,08	42,9	107	87	0,639

38/71

[0090] Métodos de caracterização de polímeros, uma discussão dos métodos utilizados pode também ser encontrada em, por exemplo, a Publicações de Patentes US Nos. 2011/0313106, 2011/0313107, e 2011/0313108.

[0091] Taxa de fluxo de fusão (MFR) é medida de acordo com ASTM D-1238 (230°C; 2,16 kg). O resultado é reportado em gramas/10 minutos.

[0092] A Cromatografia de interação por gradiente térmico (TGIC) é preferencial, por exemplo, como discutido na Publicação de Patente US N 2012/0227469.

[0093] Cromatografia Líquida de Alta Temperatura (HTLC) é realizada de acordo com os métodos divulgados na Patente US 8.076.147 e Publicação de Pedido de Patente US 2011/152499, ambas as quais são aqui incorporadas por referência. As amostras são analisadas pela metodologia divulgada abaixo.

[0094] Um cromatógrafo SEC Waters GPCV2000 de alta temperatura é reconfigurado para construir a instrumentação HT-2DLC. Duas bombas Shimadzu LC-20AD estão ligadas à válvula injetora em GPCV2000 através de um misturador binário. A primeira dimensão (D1) da coluna de HPLC é ligada entre o injetor e uma válvula de comutação de 10 portas (Valco Inc). A segunda dimensão (D2) da coluna SEC está ligada entre a válvula de 10 portas e detectores LS (Varian Inc.), IR (composição e concentração), RI (índice de refração), e IV (viscosidade intrínseca). RI e IV são detectores built-in em GPCV2000. O detector IR5 é fornecido por PolymerChar, Valencia, Espanha.

[0095] Colunas: A coluna D1 é uma coluna de grafite Hypercarb de alta temperatura (2,1 x 100 mm) adquirida de Thermo Scientific. A coluna D2 é uma coluna PLRapid-H adquirida de

Varian (10 x 100 mm).

[0096] Reagentes: triclorobenzeno grau HPLC (TCB) é adquirido de Fisher Scientific. 1-Decanol e decano são adquiridos de Aldrich. 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol (Ionol) é também adquirido de Aldrich.

[0097] Preparação da Amostra: 0,01-0,15 g de amostra de poliolefina é colocada em um frasco de autoamostrador Waters de 10 ml. 7 mL de 1-decanol ou decano com 200 ppm de Ionol são adicionados ao frasco posteriormente. Após borbulhamento de hélio ao frasco de amostra durante cerca de 1 min, o frasco de amostra é colocado em um agitador aquecido com a temperatura ajustada para 160°C. A dissolução é feita agitando o frasco nessa temperatura durante 2 horas. O frasco é então transferido para o autoamostrador automático para injeção.

[0098] HT-2DLC: A taxa de fluxo de D1 é de 0,01 mL/min. A composição da fase móvel é de 100% de eluente fraco (1-decanol ou decano) para os primeiros 10 minutos de corrida. A composição é, então, aumentada para 60% de eluente forte (TCB) em 489 min. Os dados são coletados por 489 min conforme a duração do cromatograma bruto. A válvula comutadora de 10 portas muda a cada três minutos produzindo 489/3 = 163 cromatogramas SEC. Um gradiente pós-corrida é usado após os 489 min de tempo de aquisição de dados para limpar e equilibrar a coluna para a próxima corrida: etapa de limpeza:

1. 490 min: fluxo = 0,01 min;//Manter a taxa de fluxo constante de 0,01 mL/min de 0 a 490 min.
2. 491 min: fluxo = 0,20 min;//Aumentar a taxa de fluxo para 0,20 mL/min.
3. 492 min: % B = 100;//Aumentar a composição da fase móvel

par a100% TCB

4. 502 min: % B = 100;//Lavar a coluna utilizando 2 mL de TCB

Etapa de equilíbrio:

5. 503 min: % B = 0;//Alterar a composição da fase móvel de 100% de 1-decanol ou decano

6. 513 min: % B = 0;//Equilibrar a coluna usando 2 mL de eluente fraco

7. 514 min: fluxo = 0,2 mL/min;//Manter o fluxo constante de 0,2 mL/min a partir de 491-514 min

8. 515 min: fluxo = 0,01 mL/min;//Reduzir a taxa de fluxo para 0,01 mL/min.

[0099] Após a etapa 8, a taxa de fluxo e composição da fase móvel são as mesmas que as condições iniciais do gradiente de corrida.

[00100] A taxa de fluxo D2 estava em 2,51 mL/min. Duas voltas de 60 µl são instaladas na válvula comutadora de 10 portas. 30 µl do eluente da coluna D1 são carregados na coluna SEC com cada troca da válvula.

[00101] Os sinais IR, LS15 (sinal de dispersão de luz a 15°), LS90 (sinal de dispersão de luz a 90°), e IV (viscosidade intrínseca) são coletados por EZChrom através de uma caixa de conversão analógico-para-digital SS420X. Os cromatogramas são exportados em formato ASCII e importados para um software MATLAB *home-written* para redução de dados. Usando uma curva de calibração adequada da composição de polímero e volume de retenção, de polímeros que são de natureza semelhante do bloco rígido e bloco macio contidos na composição do bloco que está sendo analisada. Polímeros de calibração devem ser estreitos na composição (tanto no peso molecular quanto na

composição química) e abrangem uma faixa de peso molecular razoável para o cobrir a composição de interesse durante a análise. A análise dos dados em bruto foi calculada como se segue, o cromatograma de HPLC da primeira dimensão foi reconstruído através da representação gráfica do sinal IR de cada corte (a partir do cromatograma SEC IR total do corte) como uma função do volume de eluição. O volume de eluição IR vs. D1 foi normalizado por sinal IR total para obter o plot da fração de peso vs. volume de eluição D1. A proporção de metil/medida IR foi obtida a partir da medida IR reconstruída e cromatogramas IR metil. A razão foi convertida na composição utilizando uma curva de calibração de % em peso de PP (por NMR) vs. metil/medida obtida a partir de experimentos SEC. O MW foi obtido junto aos cromatogramas de IR medido e LS reconstruídos. A relação foi convertida em MW após a calibração de ambos os detectores de IR e LS utilizando um padrão de PE.

[00102] A distribuição de peso molecular (MWD) é medida usando cromatografia de permeação em gel (GPC). Em particular, medições de GPC convencionais são utilizadas para determinar o peso molecular ponderal médio (Mw) e médio numérico (Mn) do polímero, e para determinar o MWD (que é calculada como Mw/Mn). As amostras são analisadas com um instrumento de GPC de alta temperatura (Polymer Laboratories, Inc. modelo PL220). O método emprega o método de calibração universal, bem conhecido, com base no conceito de volume hidrodinâmico, e a calibração é realizada utilizando padrões estreitos de poliestireno (PS), juntamente com quatro colunas 20μm Misturadas A (PLgel Misturado A de Agilent (antes, Polymer Laboratory Inc.)), operando a uma temperatura de

sistema de 140°C. As amostras são preparadas a uma concentração "2 mg/mL" em solvente 1,2,4-triclorobenzeno. A taxa de fluxo é de 1,0 ml/min, e o tamanho da injeção é de 100 microlitros.

[00103] Como discutido, a determinação do peso molecular é deduzida por utilização de padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita (de Polymer Laboratories) em conjunto com os seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polietileno equivalentes são determinados usando coeficientes de Mark-Houwink apropriados para polietileno e poliestireno (como descrito por Williams e Ward em Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol 6, (621) 1968) para derivar a equação seguinte:

$$M_{polietileno} = a^* (M_{poliestireno})^b.$$

Nesta equação, a = 0,4316 e b = 1,0 (como descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sc., Polym. Let., 6, 621 (1968)). Os cálculos de peso molecular de polietileno equivalentes foram realizados utilizando software VISCOTEK TriSEC versão 3.0.

[00104] ^{13}C Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é realizada utilizando amostras que são preparadas pela adição de cerca de 2,7 g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenzeno que é 0,025 M em acetilacetonato de cromo (agente de relaxamento) para amostra de 0,21 g em um tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas por aquecimento do tubo e o seu conteúdo para 150°C. Os dados são coletados usando um espectrômetro Bruker 400 MHz equipado com um crio-sonda de alta temperatura Bruker Dual DUL. Os dados são adquiridos utilizando 320 transientes por arquivo de dados, a 7,3 seg de atraso de repetição do

pulso (6 seg de atraso + 1,3 seg tempo de aquisição), ângulos de aleta de 90 graus, e desacoplamento em porta inversa com uma temperatura de amostra de 125°C. Todas as medições são feitas em amostras não girando em modo bloqueado. As amostras são homogeneizadas imediatamente antes da inserção no trocador de amostra de NMR aquecido (130°C), e são deixadas equilibrar termicamente na sonda durante 15 minutos antes da aquisição de dados. O conteúdo em comonômero nos polímeros de compósitos de bloco cristalinos é mensurável utilizando esta técnica.

[00105] A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é utilizada para medir a cristalinidade nos polímeros. Cerca de 5 a 8 mg de amostra de polímero são pesadas e colocadas em um cadinho de DSC. A tampa é cravada sobre o cadinho para garantir uma atmosfera fechada. O cadinho de amostra é colocado em uma célula de DSC, e, em seguida, aquecido, a uma taxa de cerca de 10°C/min, a uma temperatura de 180°C para PE (230°C para polipropileno ou "PP"). A amostra é mantida nesta temperatura durante três minutos. Em seguida, a amostra é resfriada a uma velocidade de 10°C/min até -60°C para PE (-40°C para PP), e mantida isotermicamente nesta temperatura durante três minutos. A amostra é em seguida aquecida a uma taxa de 10°C/min, até fusão completa (segundo calor). A cristalinidade percentual é calculada dividindo-se o calor de fusão (H_f), determinado a partir da segunda curva de calor, por um calor teórico de fusão de 292 J/g para o PE (165 J/g, para PP), e multiplicando esta quantidade por 100 (por exemplo, % crist. = (H_f/292 J/g) x 100 (para PE)). Salvo se indicado de outra forma, os pontos de fusão (T_m) de cada polímero são determinados a partir da segunda curva de calor

(pico de Tm), e a temperatura de cristalização (T_c) é determinada a partir da primeira curva de resfriamento (pico Tc).

[00106] Cálculo da Composição de Compósito de Bloco Cristalino é um somatório de % em peso de propileno a partir de cada componente no polímero de acordo com a equação 1 resulta no % em peso global de propileno e/ou etileno (de todo o polímero). Esta equação de equilíbrio de massa pode ser utilizada para quantificar a quantidade de PP e PE presente no copolímero de bloco, como discutido abaixo com relação à equação 1. Esta equação de equilíbrio de massa também pode ser utilizada para quantificar a quantidade de PP e de PE em uma mistura binária ou estendida para uma ternária, ou mistura de n componentes. Para o compósito de bloco cristalino, a quantidade global de PP ou PE está contida dentro dos blocos presentes no bloco e os polímeros PP e PE não ligados.

[00107] Note-se que o % em peso total de propileno (C_3) é preferencialmente medido a partir de C^{13} NMR ou alguma outra medição de composição que representa a quantidade total de C_3 presente em todo o polímero. O % em peso de propileno no bloco de PP (% em peso de C_{3PP}) é ajustado para 100, ou se de outra forma conhecido a partir do seu ponto de fusão DSC, medição de NMR, ou outra estimativa de composição, aquele valor pode ser colocado no seu lugar. Da mesma forma, o % em peso de propileno no bloco de PE (% em peso de C_{3PE}) é definido como 100 ou se de outra forma conhecido a partir do seu ponto de fusão DSC, medição de NMR, ou outra estimativa de composição, aquele valor pode ser colocado no seu lugar.

[00108] Índice de compósito de bloco cristalino (CBCI),

referindo-se a Tabela 3, é medido com base no método mostrado na Tabela 3A, abaixo. Em particular, CBCI fornece uma estimativa da quantidade de copolímero de bloco no interior do compósito de bloco cristalino sob a suposição de que a relação de CEB para CAOB dentro de um copolímero dibloco é a mesma que a proporção de etileno cristalino para alfa-olefina cristalina no compósito de bloco cristalino global. Esta suposição é válida para estas estatísticas de copolímeros de bloco de olefina com base na compreensão da cinética do catalisador individual e o mecanismo de polimerização para a formação dos diblocos através de catálise de transporte de cadeia, como descrito na especificação. Esta análise CBCI mostra que a quantidade de PP isolado é menos do que se o polímero fosse uma mistura simples de um homopolímero de propileno (neste exemplo o CAOP) e polietileno (neste exemplo o CEP). Por conseguinte, a fração de polietileno contém uma quantidade apreciável de propileno que de outro modo não poderia estar presente se o polímero fosse simplesmente uma mistura de polipropileno e polietileno. Para ter em conta este "propileno extra", um cálculo de equilíbrio de massa pode ser realizado para estimar o CBCI a partir da quantidade das frações de polipropileno e polietileno e o percentual em peso de propileno presente em cada uma das frações que são separadas por cromatografia líquida de alta temperatura (HTLC).

Tabela 3A

# da Linha	Variável	Fonte	CBC 1	CBC 2	CBC 3
1	% em peso global C3 Total	Medida	51,700	51,900	57,100
2	% em peso C3 em PP bloco/polímero	Medida	99,000	99,000	91,000
3	% em peso C3 em PE bloco/polímero	Medida	10,500	10,500	10,000
4	fração em peso PP (em bloco ou polímero)	Eq. 2 abaixo	0,466	0,468	0,581
5	fração em peso PE (em bloco ou polímero)	1-Line 4	0,534	0,532	0,419
	Análise de separação HTLC				
6	fração em peso PP isolado	Medida	0,196	0,203	0,210
7	fração em peso de fração de PE	Medida	0,804	0,797	0,790
8	% em peso C3 em fração de PE	Eq. 4 abaixo	40,169	39,903	48,100
9	fração em peso PP-dibloco em fração de PE	Eq. 6 abaixo	0,335	0,332	0,470
10	fração em peso PE em fração de PE	1-Linha 10	0,665	0,668	0,530
11	fração em peso Dibloco em fração de PE	10/ Linha 4	0,720	0,710	0,809
12	Índice de compósito de bloco cristalino (CBCI)	Eq. 7 abaixo	0,579	0,566	0,639

47/71

[00109] Com referência à Tabela 3 A, Índice de Compósito de bloco cristalino (CBCI) é medido determinando em primeiro lugar uma soma do percentual em peso de propileno a partir de cada componente no polímero de acordo com a Equação 1, abaixo, o que resulta no percentual de peso global, conforme discutido acima em relação aos métodos para cálculo da composição de compósito de bloco cristalino. Em particular, a equação de equilíbrio de massa é a seguinte:

% Em peso $C3_{global}$ = w_{pp} (% em peso $C3_{PP}$) + w_{PE} (% em peso $C3_{PE}$) Eq.1

onde

w_{PP} = fração em peso de PP no polímero

w_{PE} = fração em peso de PE no polímero

% em $C3_{PP}$ = percentual em peso de propileno no componente PP ou bloco

% em $C3_{PE}$ = percentual em peso de propileno na componente PE ou bloco

Para cálculo da Razão de PP para PE no compósito de bloco cristalino:

[00110] Com base na Equação 1, a fração em peso global de PP presente no polímero pode ser calculada usando a Equação 2 a partir do equilíbrio de massa do C3 total medido no polímero. Alternativamente, também pode ser estimada a partir de um equilíbrio de massa do consumo de monômero e comonômero durante a polimerização. No geral, esta representa a quantidade de PP e PE presente no polímero independentemente de se está presente nos componentes não ligados ou no copolímero de dibloco. Para uma mistura convencional, a fração em peso de PP e fração em peso de PE correspondem à quantidade individual de polímero PP e PE presente. Para o

compósito de bloco cristalino, presume-se que a razão da fração em peso de PP para PE também corresponde à razão média de bloco de PP e PE presente neste copolímero de bloco estatístico.

$$W_{PP} = \frac{\%\ em\ peso C3_{global} - \%\ em\ peso C3_{PE}}{\%\ em\ peso C3_{PP} - \%\ em\ peso C3_{PE}} \quad \text{Eq.2}$$

onde

w_{PP} = fração em peso de PP presente em todo o polímero

% em peso $C3_{PP}$ = percentual em peso de propileno no componente PP ou bloco

% em peso $C3_{PE}$ = percentual em peso de propileno no componente PE ou bloco

[00111] Para estimar a quantidade do bloco no compósito de bloco cristalino, aplicar as Equações 3 a 5, e a quantidade do PP isolado que é medido por análise de HTLC é utilizado para determinar a quantidade de polipropileno presente no copolímero de dibloco. A quantidade isolada ou separada em primeiro lugar na análise HTLC representa o 'PP não ligado' e a sua composição é representativa do bloco rígido PP presente no copolímero de dibloco. Ao substituir o percentual em peso C3 global de todo o polímero no lado esquerdo da equação 3, e a fração em peso de PP (isolado a partir de HTLC) e a fração em peso de PE (separado por HTLC) no lado direito da equação 3, o percentual em peso de C3 na fração de PE pode ser calculado utilizando as Equações 4 e 5. A fração de PE é descrita como a fração separada a partir do PP não ligada e contém o dibloco e PE não ligado. A composição do PP isolado é assumida como sendo a mesma que o percentual em peso de propileno em bloco de iPP como descrito anteriormente.

$$\%\ em\ peso\ C3_{global} = w_{PP\ isolado}(\%\ em\ peso\ C3_{PP}) + W_{PE-fração}(\%\ em\ peso C3_{PE-fração}) \quad \text{Eq. 3}$$

$$\%\ em\ peso\ C3_{PE-fração} = \frac{\%\ em\ pesoC3_{global} - w_{PPisolado}(\%\ em\ pesoC3_{PP})}{w_{PE-fração}}$$ Eq.4

$$w_{PE-fração} = 1 - w_{PPisolado}$$ Eq. 5

onde

$w_{PPisolado}$= fração em peso de PP isolado a partir de HTLC

$w_{PE-fração}$ = fração em peso de PE separado a partir de HTLC, contendo o dibloco e PE não ligado

% em peso $C3_{PP}$ = percentual em peso de propileno em PP; que é também a mesma quantidade de propileno presente no bloco de PP e PP não ligado

% em peso $C3_{PE-fração}$ = percentual em peso de propileno na fração PE que foi separada por HTLC

% em peso $C3_{global}$ = percentual em peso de propileno em todo o polímero

[00112] A quantidade de % em peso de C3 na fração de polietileno a partir de HTLC representa a quantidade de propileno presente na fração de copolímero de bloco que é acima da quantidade presente no 'polietileno não ligado'. Para ter em conta o propileno 'adicional' contido na fração de polietileno, a única maneira de ter PP presente nesta fração é para a cadeia de polímero de PP a ser ligada a uma cadeia de polímero PE (ou ainda este teria sido isolado com a fração de PP separada por HTLC). Assim, o bloco de PP permanece adsorvido com o bloco de PE até que a fração de PE seja separada.

A quantidade de PP presente no dibloco é calculada usando a Equação 6.

$$w_{PP-dibloco} = \frac{\%\ em\ pesoC3_{PE-fração} - \%em\ pesoC3_{PE}}{\%\ em\ pesoC3_{PP} - \%\ em\ pesoC3_{PE}}$$ Eq. 6

onde

% em peso $C3_{PE-fração}$ = percentual em peso de propileno na fração PE que foi separada por HTLC (Equação 4)

% em peso por cento $C3_{PP}$ = percentual em peso de propileno no componente PP ou bloco (definido anteriormente)

% em peso $C3_{PE}$ = percentual em peso de propileno no componente PE ou bloco (definido anteriormente)

$w_{PP-dibloco}$= fração em peso de PP no dibloco separado com fração de PE por HTLC

[00113] A quantidade do dibloco presente nesta fração de PE pode ser estimada assumindo que a razão entre o bloco de PP para o bloco de PE é a mesmo que a razão global de PP para PE presente em todo o polímero. Por exemplo, se a razão global de PP para PE é de 1: 1 em todo o polímero, em seguida, é assumido que a razão de PP para PE no dibloco é também de 1:1. Assim, a fração em peso de dibloco presente na fração de PE seria a fração em peso de PP no dibloco ($w_{PP-dibloco}$) multiplicado por dois. Outra forma de calcular isto é dividindo a fração em peso de PP no dibloco ($w_{PP-dibloco}$) pela fração em peso de PP em todo o polímero (Equação 2).

[00114] Para estimar ainda mais a quantidade de dibloco presente em todo o polímero, a quantidade estimada de dibloco na fração de PE é multiplicada pela fração em peso da fração de PE medida a partir HTLC. Para estimar o índice de compósito de bloco cristalino, a quantidade de copolímero dibloco é determinada pela Equação 7. Para estimar o CBCI, a fração em peso de dibloco na fração de PE calculada usando a Equação 6 é dividida pelo peso total da fração de PP (como calculada em equação 2) e, em seguida, multiplicada pela fração em peso da fração de PE. O valor de CBCI pode variar de 0 a 1, em que 1 seria igual a 100% de dibloco e zero seria

para um material como uma mistura tradicional ou copolímero aleatório.

$$CBCI = \frac{w_{PP-dibloco}}{w_{PP}} . w_{PE-fração} \quad \text{Eq. 7}$$

onde

w_{PP} = fração em peso do PP no dibloco separado com a fração PE por HTLC (Equação 6)

w_{PP} = fração em peso do PP no polímero

$w_{PE-fração}$ = fração em peso do PE separado a partir de HTLC, contendo o dibloco e PE não ligado (Equação 5)

[00115] Por exemplo, se um polímero iPP-PE (isto é, bloco de polipropileno isotático e bloco de propileno-etileno) contém um total de 53,3% em peso de C3 e é feito de acordo com as condições para a produção de um polímero PE com 10% em peso de C3 e um polímero iPP contendo 99% em peso de C3, as frações em peso de PP e PE são 0,487 a 0,514, respectivamente (como calculado utilizando a Equação 2).

Preparação de Filmes

[00116] Os filmes multicamadas foram testados utilizando os seguintes padrões de teste.

Opacidade, Claridade e Brilho:

[00117] Opacidade é o percentual de luz transmitida espalhado pelo filme maior do que 2,5° em relação ao feixe incidente normal e foi medido de acordo com ASTM D 1003. A determinação da transmitância direta da amostra tem sido frequentemente utilizada para avaliar a claridade. A transmitância de filme foi medida de acordo com ASTM D1746. Brilho se refere não com a visibilidade de um corpo visto através de uma amostra, mas sim com a qualidade da imagem formada por uma reflexão sobre a sua superfície. O brilho foi medido de acordo com ASTM D2457 a 45°.

Adesão a quente

[00118] Medições da adesão a quente no filme foram feitas usando uma máquina de teste comercial Enepay de acordo com ASTM F-1921 (Método B). Antes do teste, as amostras foram condicionadas durante um mínimo de 40 horas a 23°C e 50% de umidade relativa (RH) de acordo com ASTM D-618 (Procedimento A). O teste de adesão a quente simula o enchimento do material em uma bolsa ou saco antes da vedação ter uma chance para esfriar completamente. Folhas de dimensões 8,5'' por 14'' são cortadas a partir do filme, com a maior dimensão no sentido da máquina. Tiras de 1'' de largura e 14'' de comprimento são cortadas do filme [amostras só precisam ter um comprimento suficiente para prender]. Os testes são realizados com as amostras ao longo de uma faixa de temperaturas e os resultados registrados como a carga máxima como uma função da temperatura. Etapas de temperatura típicas são de 5°C ou 10°C com 6 réplicas realizadas a cada temperatura. As máquinas Enepay fazem vedações de 0,5 polegada. Os dados são apresentados como uma curva de adesão a quente, em que a força de adesão a quente média (N) é representada graficamente como uma função da temperatura. Os parâmetros utilizados no teste são como se segue:

- Largura do espécime: 25,4 mm (1,0 polegada)
- Pressão de vedação: 0,275 N/mm^2
- Tempo de permanência de Vedação: 0,5 s
- Tempo de atraso: 0,1 s
- Velocidade de descamação: 200 mm/s

Vedação à calor

[00119] As medições de vedação à quente no filme são realizadas em uma máquina de teste de tração comercial de

acordo com ASTM F-88 (Técnica A). O teste de vedação à quente é um indicador da resistência dos vedantes (resistência à vedação) em materiais de barreira flexíveis. Ele faz isso através da medição da força necessária para separar uma tira de teste de material que contém a vedação e identifica o modo de falha do espécime. A força de vedação é relevante para a força de abertura e integridade da embalagem. Antes do corte, os filmes são condicionados durante um mínimo de 40 horas a 23°C (± 2°C) e 50% (± 5%) de RH de acordo com ASTM D-618 (Procedimento A). As folhas são então cortadas a partir do filme no sentido da máquina para um comprimento de cerca de 11 polegadas e uma largura de aproximadamente 8,5 polegadas. As folhas são vedadas à quente através do sentido da máquina sobre um equipamento de vedação à quente KoPP ao longo de uma faixa de temperaturas sob as seguintes condições:

- Pressão de vedação: 0,275 N/mm^2
- Tempo de permanência de Vedação: 0,5 s

[00120] A faixa de temperatura é aproximadamente apresentada pela faixa de adesão à quente (isto é, a faixa de temperatura na qual, pelo menos, uma vedação de adesão à quente mínima é obtida e antes de a temperatura de queima). As folhas vedadas são condicionadas durante um mínimo de 3 horas a 23°C (± 2°C) e 50% de RH (± 5%) antes do corte em tiras de largura de uma polegada. Estas tiras são depois ainda condicionadas durante um mínimo de 24 horas a 23° (± 2°C) e 50% de RH (± 5%) antes do teste. Para o teste, as tiras são colocadas nas garras de uma máquina de teste de tração a uma separação inicial de 2 polegadas e puxadas a uma taxa de separação de aperto de 10 polegadas/min a 23°C (± 2°C) e 50% RH (± 5%). As tiras são testadas não suportadas. Seis testes em replicada são

realizados para cada temperatura de vedação. A temperatura de iniciação da vedação à quente é determinada como a temperatura mínima na qual é obtida uma vedação de 1,0 libra/polegada ou 2,6 N/15 mm.

Exemplos 1–4 e Exemplos Comparativos A – C

[00121] Exemplos Inventivos 1–4 são cada um filme fundido de três camadas tendo uma espessura de aproximadamente 5 mils preparados através de processo de coextrusão de filme fundido preparado em uma linha de coextrusão de filme fundido Dr. Collin equipada com três extrusoras de parafuso único sob a condições divulgadas na Tabela 4, com base nos componentes de formulação relatados na Tabela 5. A camada C é a camada de substrato, que é aproximadamente 60% da espessura total do filme. A camada B é a camada de ligação, que é aproximadamente 20% da espessura total. A camada A é a camada vedante, que é aproximadamente 20% da espessura total.

[00122] Exemplos Comparativos A, B e C são filmes fundidos de duas camadas tendo uma espessura de aproximadamente 5 mils preparados via processo de coextrusão de filme fundido preparado em uma linha de coextrusão de filme fundido Dr. Collin equipada com três extrusoras de parafuso único sob a condições divulgadas na Tabela 4A, com base nos componentes de formulação relatados na Tabela 5. A camada C é a camada de substrato, que é aproximadamente 80% da espessura total do filme. A camada A é a camada vedante, que é aproximadamente 20% da espessura total.

[00123] Exemplo Inventivo 1 e Exemplos Comparativos A, B e C foram testados para as suas propriedades, e os resultados são relatados na Figura 2 e Tabela 6.

[00124] A Tabela 4 mostra as condições do processo para os

Exemplos inventivos 1–4. A Tabela 4A mostra as condições do processo da linha de filme fundido Collin para os Exemplos Comparativos A e B. A Tabela 5 mostra a estrutura de camadas dos Exemplos 1–4 e Comp A, B, e C (cada 2 mil ou 50,8 μm espessura).

Tabela 4

Lacuna total do molde, mils	20		
Lacuna de ar, polegadas	0,75		
Largura do filme, polegadas	8		
Espessura do filme, mils	1,2 / 2 / 5		
Rendimento total, Kg/h	6		
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C
Material	PE1 (Camada vedante)	CBC1 (Camada de ligação)	PP1 (Substrato)
% de espessura, Alvo	25	30	25
Temperatura de fusão,°C	234-238	234-236	234-237
Rendimento para filme de 1,2 / 2 / 5 mil, Kg/h	1,0 - 1,2	1,0 - 1,2	3
Velocidade do parafuso, rpm	26/ 24 / 20	45 / 40 / 15	74 / 45 / 14

57/71

Tabela 4A

Lacuna total do molde, mils	20		
Lacuna de ar, polegadas	0,75		
Largura do filme, polegadas	8		
Espessura do filme, mils	5		
Rendimento total, Kg/h	6		
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C
Material	PE1 ou ter-PP (Camada vedante)	PP1 (Substrato)	PP1 (Substrato)
% de espessura, Alvo	25	30	25
Temperatura de fusão,°C	234-238	234-236	234-237
Rendimento para filme de 1,2 / 2 / 5 mil, Kg/h	1,0 - 1,2	1,0 - 1,2	3
Velocidade do parafuso, rpm	26/ 24 / 20	45 / 40 / 15	74 / 45 / 14

Quadro 5

Exemplo	Camada C	Camada B	Camada A	Espessura de C/B/A (percentual da espessura total)
Exemplo Inventivo 1	PP1	CBC 1	PE1	60/20/20
Exemplo Inventivo 2	PP1	CBC 2	PE2	60/20/20
Exemplo Inventivo 3	PP1	CBC 2	PE3	60/20/20
Exemplo Inventivo 4	PP1	CBC 3	PE2	60/20/20
Comp A	PP1	--	PE1	80/0/20
Comp B	PP1	--	ter-PP	80/0/20
Comp C	PP1	--	80 % em peso ter-PP + 20 % em peso PBE1	80/0/20

[00125] A Figura 2 compara os resultados de vedação à quente para os Exemplos 1-4 e Exemplos Comparativos A, B e C. Por exemplo, o Exemplo 1 da invenção exibe um patamar de resistência à vedação de 15 libras/polegada e uma temperatura de iniciação de vedação (SIT) em torno de entre 80 e 90°C. A vantagem dos Exemplos Inventivos 1-4 sobre Exemplos Comparativos B e C é a resistência à vedação relativamente mais alta em temperaturas mais baixas, ao mesmo tempo que uma opacidade melhorada em relação ao Exemplo Comparativo A. Quando PE1 é utilizado como camada vedante, sem camada de ligação, a vedação delamina durante o teste de descascamento, o que resulta em baixa resistência de vedação à quente. A vantagem do Ex. Inventivo 1 sobre os Exemplos Comparativos B e C, é a SIT mais baixa. A SIT é entre 80 a 90°C para o Ex. Inventivo 1, enquanto que entre 100 a 110°C para os Exemplos

Comparativos B e C.

[00126] A Tabela 6 resume a resistência de vedação à quente e opacidade de Exemplos 1 a 4 e Exemplos Comparativos A–C. Ex. 1–4 têm um patamar de resistência na faixa de cerca de 15 libras/polegada. A SIT para os Exemplos 1 a 4 é abaixo de 100°C, e SIT para os Ex. 1–2 é abaixo de 90°C. A opacidade total dos Exemplos 1 a 4 é 1,7% vs. Comp. A–C, que mostram opacidade total de 3–7%.

Tabela 6

		Resistência de vedação (libras/polegada)								
Exemplo	Espessura (mil)	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C	Opacidade total (%)
1	5,0	0,03	5,47	8,66	9,40	13,78	15,16	14,99	14,65	1,7
2	5,0	0,02	3,31	6,21	6,02	13,54	14,59	17,39	14,76	1,7
3	5,0	0,03	0,07	4,05	6,58	10,36	16,01	15,38	14,98	1,7
4	5,0	0,03	0,05	11,94	14,63	15,81	15,33	16,02	16,01	1,6
Comp A	5,0	0,70	1,11	1,44	3,59	4,94	8,70	5,10	3,24	6,5
Comp B	5,0	0,00	0,00	0,00	6,49	16,84	16,82	17,50	16,96	3,7
Comp C	5,0	0,00	0,00	0,20	4,82	13,78	15,30	15,80	16,40	3,6

60/71

Exemplos 5–8

[00127] Exemplos Inventivos 5–8 são filmes fundidos de três camadas (tendo uma espessura de cerca de 1,2 mil (30,4 μm) preparados pelo processo de filme fundido de coextrusão em uma linha de coextrusão de filme fundido Dr. Collin equipada com três extrusoras de parafuso único sob as condições divulgadas na Tabela 7, com base nos componentes de formulação relatados na Tabela 8. A camada C é a camada de substrato, que é aproximadamente 60% da espessura total do filme. A camada B é a camada de ligação, que é aproximadamente 20% da total espessura. A camada A é camada vedante, que é aproximadamente 20% da espessura total.

[00128] A Tabela 7 mostra as condições do processo de linha de filme de fusão de Collin para Exemplo Inventivo 1, enquanto que a Tabela 8 mostra a estrutura da camada dos exemplos inventivos 5 – 8. A Tabela 9 mostra as propriedades de vedação à quente dos exemplos inventivos 5 – 8, enquanto que a Tabela 10 mostra as propriedades ópticas para estas amostras.

Tabela 7

Lacuna total do molde, mils	20		
Lacuna de ar, polegadas	0.75		
Largura do filme, polegadas	8		
Espessura do filme, mils	1.2		
Rendimento total, Kg/h	6		
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C
Material	PE1-PE3 (Camada vedante)	CBC2-CBC3 (Camada de ligação)	PP1 (Substrato)
% de espessura, Alvo	25	30	25
Temperatura de fusão,°C	234-238	234-236	234-237
Rendimento para filme de 1,2/2/5 mil, Kg/h	1,0 - 1,2	1.0 - 1.2	3
Velocidade do parafuso, rpm	26/24/20	45/40/15	74/45/14

62/71

Tabela 8

Exemplo	Camada C	Camada B	Camada A	Espessura de C/B/A (percentual da espessura total)	Espessura do filme (mil)
5	PP1	CBC 2	PE1	60/20/20	1.2
6	PP1	CBC 2	PE2	60/20/20	1.2
7	PP1	CBC 2	PE3	60/20/20	1.2
8	PP1	CBC 3	PE2	60/20/20	1.2

[00129] As propriedades de vedação à quente dos Exemplos 5 a 8 são apresentadas na Tabela 9. As amostras da invenção usando PE diferente como vedante mostram um patamar de resistência à vedação na faixa de 3,5 a 5,2 libras/polegada. A SIT para os Exemplos 5 a 8 é menos do que 100°C, e os Exemplos 5 a 6 estão abaixo de 90°C.

Tabela 9

		Resistência de vedação (libras/polegada)							
Exemplo	Espessura (mil)	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
5	1,2	0,29	2,52	2,43	3,84	4,76	4,20	4,38	5,23
6	1,2	0,07	1,84	2,69	4,06	4,93	5,11	5,06	4,35
7	1,2		0,22	2,58	2,79	3,52	4,25	3,53	3,72
8	1,2		0,02	3,94	4,14	4,16	5,09	4,41	4,69

[00130] A Tabela 10 abaixo mostra as propriedades ópticas dos Ex. 5-8. A claridade dos Ex. 5-8 é de cerca de 97% e opacidade total de cerca de 0,6 para 0,9%.

Tabela 10

Exemplo	Espessura (mil)	Claridade (%)	Brilho a 45° (%)	Opacidade total (%)
5	1,2	97,5	91,0	0,6
6	1,2	97,2	91,5	0,6
7	1,2	96,3	89,5	0,9
8	1,2	97,2	91,7	0,6

[00131] Exemplos 9 e D

[00132] Exemplo Inventivo 9 é um filme fundido de três camadas com uma espessura de aproximadamente 2 mils (50,8 μm) preparado via processo de filme fundido coextrusão de uma linha de filme fundido co-ex Egan (Margot Machinery, Inc.) equipado com três extrusoras de parafuso único e detalhes de condições na Tabela 11, com base nos componentes de formulação relatados na Tabela 12. A camada C é a camada de substrato, que é aproximadamente 60% da espessura total do filme. A camada C é um substrato multicamadas compreendendo

três camadas (camadas C, D e E). A Camada B é a camada de ligação, o que é aproximadamente 10% da espessura total. A camada A é a camada vedante, que é aproximadamente 20% da espessura total.

[00133] O Exemplo Comparativo D é um filme fundido de duas camadas tendo uma espessura de cerca de 2 mils preparado através de processo de filme fundido de coextrusão de uma linha de filme fundido co-ex Egan (Margot Machinery, Inc.) equipado com três extrusoras de parafuso único e detalhes de condições na Tabela 11 a, com base nos componentes de formulação relatados na Tabela 12. A camada C é a camada de substrato, que é aproximadamente 80% da espessura total do filme. A camada A é a camada vedante, que é aproximadamente 20% da espessura total.

[00134] Os filmes fundidos são laminados para PET utilizando um laminador Egan Pilot usando uma laminação à base de solvente. Antes da laminação, o tratamento Corona é realizado no lado vedante, levando a tensão superficial até 42 dines. Os adesivos utilizados são Adcote 577 A (70% de sólidos) e Adcote 577B (71% de sólidos). Adcote 577A e Adcote 577B depois fornecidos pela The Dow Chemical Company. O sistema adesivo foi diluído até 32% em peso de sólidos com acetato de etila.

[00135] A Tabela 13 compara as propriedades ópticas do Exemplo 9 e Exemplo comparativo D. A claridade do Exemplo Inventivo 9 é ligeiramente maior do que o Exemplo comparativo D e a opacidade do Exemplo 9 é ligeiramente mais baixo do que o Exemplo comparativo D. No geral, ambos os exemplos têm alta claridade e baixa opacidade.

[00136] Como mostrado na Tabela 14, a propriedade de vedação

à quente do Exemplo inventivo 9 depois da laminação mostra SIT inferior (<90°C) em comparação com o Exemplo comparativo D.

Tabela 11

Lacuna total do molde, mils	36				
Largura do filme, polegadas	23				
Espessura do filme, mils	2				
Rendimento total, Kg/h	160 – 164				
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C	Extrusora D	Extrusora E
Material	PE3 (Camada vedante)	Camada de ligação	PP2 (Substrato camada)		
% de espessura, Alvo	20%	10%	24%	23%	23%
Temperatura de fusão,°C	237–239	232–233	226–228	214–220	228–231
Rendimento, Kg/h	30 – 32	17 – 18	37 – 38	37 – 38	35 – 36
Velocidade do parafuso, rpm	50 – 53	18 – 20	46 – 48	46 – 47	46 – 48

66/71

[00137] A Tabela 11a mostra as condições do processo de linha de filme fundido Egan para Exemplo Comparativo D.

Tabela 11A

Lacuna total do molde, mils	36				
Largura do filme, polegadas	23				
Espessura do filme, mils	2				
Rendimento total, Kg/h	160 – 164				
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C	Extrusora D	Extrusora E
Material	Ter-PP (Camada vedante)	PP2 (Substrato camada)	PP2 (Substrato camada)		
% de espessura, Alvo	20%	10%	24%	23%	23%
N	237-239	232-233	226-228	214-220	228-231
Rendimento, Kg/h	30 – 32	17 – 18	37 – 38	37 – 38	35 – 36
Velocidade do parafuso, rpm	50 – 53	18 – 20	46 – 48	46 – 47	46 – 48

67/71

[00138] A Tabela 12 mostra a estrutura de camadas dos Exemplos 10 e Exemplo comparativo D.

Tabela 12

Exemplo	Camada C	Camada B	Camada A	Espessura de C/B/A (percentual da espessura total)	Espessura do filme (mil)
9	PP2	80 % em peso CBC 2 + 20 % em peso PBE1	PE1	70/10/20	2
D	PP2		Ter-PP	80/0/20	2

[00139] A Tabela 13 mostra as propriedades ópticas do Exemplo 9 e Exemplo comparativo D antes da laminação.

Tabela 13

Exemplo	Espessura (mil)	Claridade (%)	brilho a 45° (%)	Opacidade total (%)
9	2	99.0	89.3	0.8
D	2	97.9	86.9	1.7

[00140] A Tabela 14 mostra a propriedade de vedação à quente dos Exemplos 9 e D após a laminação.

Tabela 14

		Resistência de vedação (libras/polegada)							
Exemplo	Espessura (mil)	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
9	2	0,00	2,94	5,25	5,51	8,45	9,93	11,97	12,77
D	2			0,15	1,88	2,88	13,97	15,13	15,15

Exemplos E-F

[00141] Exemplos Comparativos E e F são filmes fundidos de três camadas (tendo uma espessura de cerca de 2 mils (50,8 μm)) preparados pelo processo de filme fundido por coextrusão em uma linha de filme fundido co-ex Dr. Collin equipada com

três extrusoras de parafuso único sob as condições divulgadas na Tabela 15, com base nos componentes de formulação reportados na Tabela 16. A camada C é a camada de substrato, que é aproximadamente 60% da espessura total do filme. A Camada B é a camada de ligação, que é aproximadamente 20% da espessura total. A camada A é a camada vedante, que é aproximadamente 20% da espessura total.

[00142] As propriedades de vedação à quente calor dos Exemplos Comparativos E e F estão apresentadas na Tabela 17. As amostras de filme de espessura de 2 mil utilizando terpolímero PP como vedante mostram um patamar de resistência à vedação na faixa de 6,4 a 8,0 libras/polegada, e nenhuma delaminação é observada durante o teste de descascamento. No entanto, a SIT é > 100°C.

[00143] A Tabela 15 mostra as condições do processo de linha de filme fundido de Collin para Exemplos Comparativos E e F.

Tabela 15

Lacuna total do molde, mils	20		
Lacuna de ar, polegadas	0.75		
Largura do filme, polegadas	8		
Espessura do filme, mils	2		
Rendimento total, Kg/h	6		
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C
Material	Ter-PP (Camada vedante)	CBC2-CBC3 (Camada de ligação)	PP2 (Substrato)
L/D	25	30	25
Temperatura de fusão,°C	234-238	234-236	234-237
Rendimento para filme de 1,2 / 2 / 5 mil, Kg/h	1,0 - 1,2	1,0 - 1,2	3
Velocidade do parafuso, rpm	26/ 24 / 20	45 / 40 / 15	74 / 45 / 14

[00144] A Tabela 16 mostra a estrutura de camadas dos Exemplos E e F.

Tabela 16

Exemplo	Camada C	Camada B	Camada A	Razão de Espessura de C/B/A	Espessura do filme (mil)
E	PP2	CBC 2	Ter-PP	60/20/20	2
F	PP2	CBC 3	Ter-PP	60/20/20	2

[00145] A Tabela 17 mostra as propriedades de vedação à quente dos Exemplos E e F.

Tabela 17

		Resistência de vedação (libras/polegada)							
Exemplo	Espessura (mil)	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
E	2	0,02	0,02	0,26	6,86	7,51	7,91	7,74	7,97
F	2	0,02	0,02	0,34	6,35	7,09	6,86	7,39	7,10

[00146] A partir dos exemplos anteriores, pode ser visto que as amostras inventivas exibem patamar alto de resistência de vedação à quente, preferencialmente maior do que 3,5 libras/polegada (9,2 N/15mm) para uma espessura total do filme de 30 μm, 5,7 libras/polegada (15 N/15mm) para uma espessura total do filme de 50 μm e 10 libras/polegada (26,3 N/15mm) para uma espessura total do filme de 125μm. Depois da laminação, a resistência à vedação do filme laminado é, preferencialmente maior do que 8 libras/polegada (21,0 N/15mm), e mais preferencialmente maior do que 10 libras/polegada (26,3 N/15mm). Os filmes preferenciais da presente invenção também exibem baixa temperatura de iniciação à quente, especificamente menor do que ou igual a 100°C. Os filmes inventivos também mostram claridade (transparência) que é maior do que a das amostras comparativas. As amostras da invenção mostram uma transparência maior do que 80%, especificamente maior do que 85%, e, mais especificamente, maior do que 90%. As amostras da invenção mostram também uma opacidade menos do que 1%

quando a espessura total do filme é menor do que ou igual a 50 μm.

REIVINDICAÇÕES

1. Filme multicamadas, caracterizado pelo fato de compreender:

– uma primeira camada que compreende polietileno e uma segunda camada que compreende polipropileno; sendo que o polietileno é selecionado a partir de polietileno de densidade ultra-baixa (ULDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade média (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade e resistência a fusão alta (HMS-HDPE), polietileno de densidade ultra-alta (UHDPE), ou combinações dos mesmos; e

– uma camada de ligação; em que a camada de ligação compreende um compósito de bloco cristalino e em que a camada de ligação é disposta entre a primeira camada e a segunda camada; a primeira camada sendo disposta sobre uma primeira superfície da camada de ligação; a segunda camada sendo disposta sobre uma segunda superfície da camada de ligação; em que a segunda superfície é disposta de modo oposto à primeira superfície; em que o compósito de bloco cristalino compreende um polímero à base de etileno cristalino, um polímero à base de alfa-olefina cristalino e um copolímero de bloco compreendendo um bloco de etileno cristalino e um bloco de alfa-olefina cristalino; sendo que o filme multicamadas tem uma espessura de 20 a 130 micrômetros.

2. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o compósito de bloco cristalino ter uma proporção de fluxo de fusão 0,1 a 30 g/10 min, quando medido de acordo com ASTM D 1238 a 230°C e 2,16 kg.

3. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o compósito de bloco cristalino compreender 5 a 95 por cento em peso de blocos de etileno cristalino e 95 a 5% em peso de blocos de alfa-olefina cristalinos.

4. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o compósito de bloco cristalino ter um Índice de Compósito de Bloco Cristalino de 0,3 até 1,0.

5. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a camada de ligação compreender ainda um elastômero; e em que o elastômero é um copolímero de etileno-α-olefina homogeneamente ramificado, um elastômero poliolefina, um copolímero de bloco de vinil aromático, ou uma combinação compreendendo pelo menos um dos elastômeros anteriores.

6. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a primeira camada compreender polietileno e a segunda camada compreender um homopolímero de polipropileno.

7. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o polietileno ser selecionado a partir do grupo que consiste em polietileno de ultra baixa densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno linear de baixa densidade, polietileno de média densidade, polietileno de alta densidade, polietileno de alta densidade de alta resistência de fusão, polietileno de ultra alta densidade, ou combinações dos mesmos.

8. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o polietileno compreender

polietileno linear de baixa densidade.

9. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polipropileno ser selecionado a partir dos grupos que consistem em polipropileno de copolímero aleatório, polipropileno de copolímero de impacto, polipropileno de alto impacto, polipropileno de alta resistência de fusão, polipropileno isotático, polipropileno sindiotático, ou uma combinação compreendendo pelo menos um dos polipropilenos anteriores.

10. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a primeira camada ter uma espessura de 5 a 30%, a camada de ligação tem uma espessura de 1 a 20% e a segunda camada tem uma espessura de 50 a 94% com base na espessura total do filme multicamadas.

11. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o filme multicamadas ter um patamar superior de resistência de vedação ao calor, como medido por ASTM F-88 (Técnica A) maior que 9,2 N/15 mm (3,5 libras/polegada) para uma espessura total do filme de 30 μm, 15 N/15 mm (5,7 libras/polegada) para uma espessura total de filme de 50 μm e 26,3 N/15 mm (10 libras/polegada) para uma espessura total de filme de 125μm.

12. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o filme multicamadas ter um patamar superior de resistência de vedação, como medido por ASTM F-88 (Técnica A) maior que 21,0 N/15 mm (8 libras/polegada) após a laminação.

13. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o filme multicamadas ter uma temperatura de iniciação de calor menor que ou igual a

100°C.

14. Filme multicamadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o filme multicamadas ter uma transparência maior que 80% quando testado de acordo com ASTM D1746, e uma opacidade de menos que 3%, quando testada de acordo com ASTM D 1003.

15. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender o filme multicamadas definido na reivindicação 1.

16. Método de fabricação de um filme multicamadas, caracterizado pelo fato de compreender:

– coextrudar um filme multicamadas compreendendo:

– uma primeira camada que compreende polietileno e uma segunda camada que compreende polipropileno, sendo que o polietileno é selecionado a partir do polietileno de densidade ultra-baixa (ULDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade média (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade e alta resistência à fusão (HMS-HDPE), polietileno de densidade ultra-alta (UHDPE), ou combinação dos mesmos; e

– uma camada de ligação; em que a camada de ligação compreende um compósito de bloco cristalino e em que a camada de ligação é disposta entre a primeira camada e a segunda camada; a primeira camada sendo disposta sobre uma primeira superfície da camada de ligação; a segunda camada sendo disposta sobre uma segunda superfície da camada de ligação; em que a segunda superfície é disposta de modo oposto à primeira superfície; em que o compósito de bloco cristalino compreende um polímero à base de etileno cristalino, um polímero à base de alfa-olefina cristalino e um copolímero de bloco compreendendo um bloco de etileno

cristalino e um bloco de alfa-olefina cristalino; e

- soprar ou moldar o filme multicamada; sendo que o filme multicamadas tem uma espessura de 20 a 130 micrômetros.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de compreender ainda laminar o filme multicamadas em um laminador de cilindros ou um laminador.

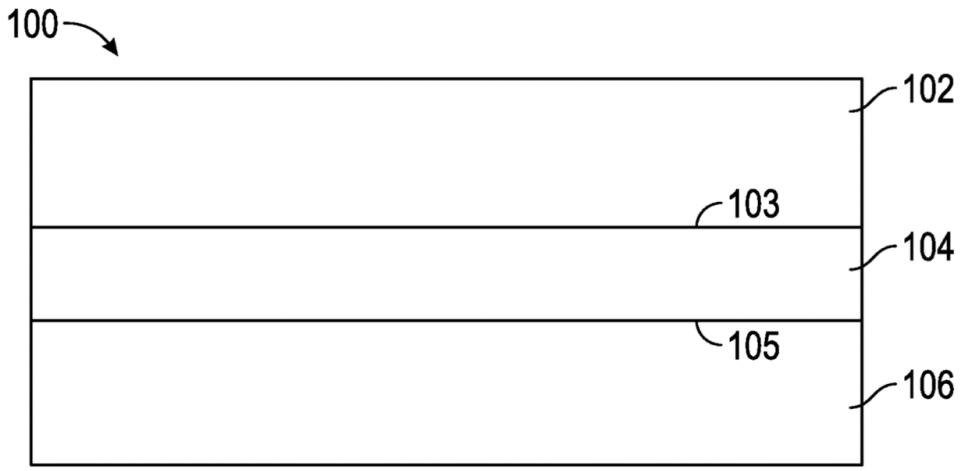

100
102
103
104
105
106

FIG. 1

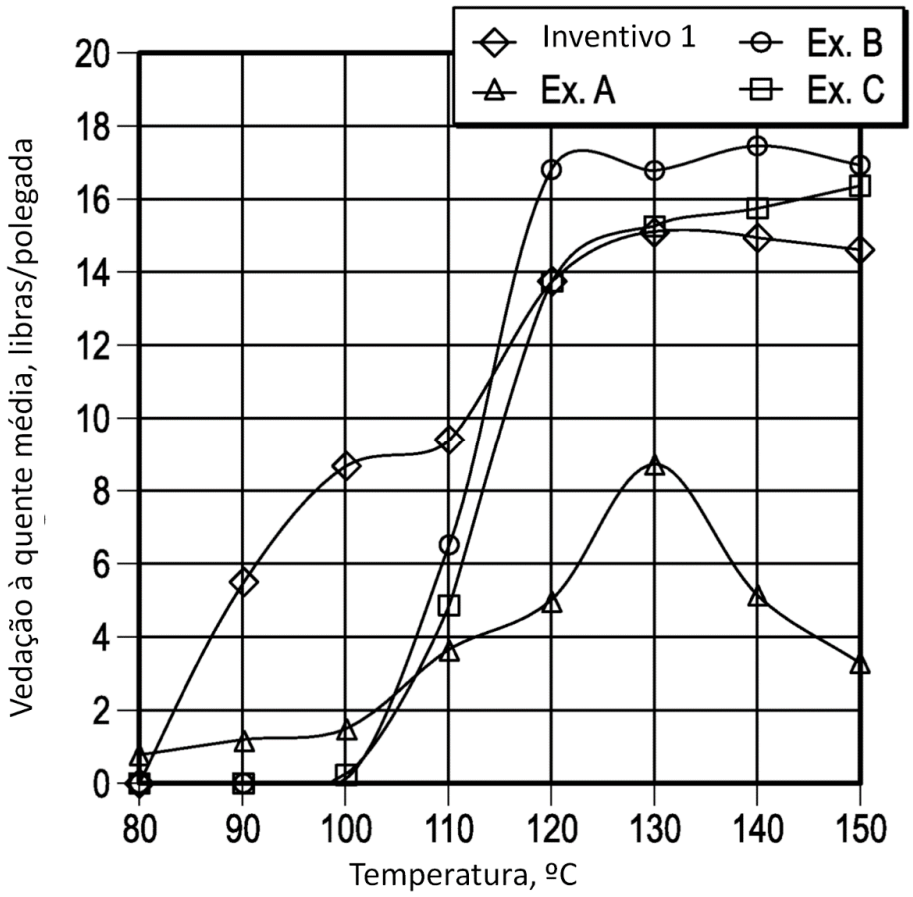

Inventivo 1
Ex. B
Ex. A
Ex. C
Vedação à quente média, libras/polegada
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
80
90
100
110
120
130
140
150
Temperatura, ºC

FIG. 2