



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

(21) **PI0615501-4 A2**



(22) Data de Depósito: 29/06/2006
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)

(51) *Int.Cl.:*
B32B 27/32

(54) Título: **FILME METALIZADO DE PROPILENO COM RETENÇÃO DE BOAS PROPRIEDADES DE BARREIRA**

(30) Prioridade Unionista: 11/07/2005 EP 05106293.3,
12/07/2005 US 60/698,418

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.R.L

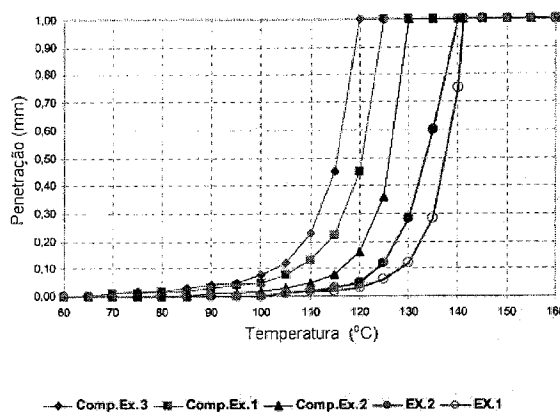
(72) Inventor(es): Massimo Tornatore

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063682 de 29/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/006657 de 18/01/2007

(57) Resumo: Filme metalizado de propileno com retenção de boas propriedades de barreira, O presente invento descreve filmes multicamadas de polipropileno compreendendo uma camada de base (A), pelo menos uma camada de pele (B) aderida à dita camada de base (A) e uma camada metálica (M) depositada sobre a superfície de dita camada de pele, em que dita camada de pele (B) compreende um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefinicas C₄-C₁₀, dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento de VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste de VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C.



Filme metalizado de propileno com retenção de boas propriedades de barreira.

Refere-se o presente invento a filmes poliméricos de propileno metalizado biaxialmente orientado tendo boas propriedades de barreira de retenção que os torna particularmente adequados para embalagem de alimentos. Os filmes de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), mono- ou multicamadas, são freqüentemente usados para embalagem de alimentos. Ditos filmes exibem várias propriedades favoráveis mas também podem ter a desvantagem de uma baixa barreira a oxigênio e umidade. Para aperfeiçoar as propriedades de barreira, é bem conhecido do estado da técnica depositar sobre a superfície dos filmes BOPP um revestimento metálico. A superfície poliolefínica é algumas vezes tratada com tratamentos de corona, chama ou plasma antes da deposição do metal a fim de permitir a adesão do metal à superfície. A camada metalizada pode ser subsequente revestida e/ou laminada com um filme plástico adicional por revestimento por extrusão, laminação por extrusão ou laminação adesiva. Na laminação por extrusão, uma camada de resina fundida cai entre o filme BOPP e o filme plástico que é laminado sobre ele, dita resina fundida atuando como uma camada adesiva. Nos processos de laminação e revestimento a superfície metalizada sofre uma tensão térmica significativa que pode causar a degradação (fratura) da camada metálica e a consequente perda das propriedades de barreira.

Várias composições poliméricas de propileno são conhecidas do estado da técnica que são adequadas como camadas metalizáveis para filmes BOPP.

O pedido de patente européia EP 1153080 descreve composições poliolefínicas semicristalinas compreendendo uma mistura de três copolímeros diferentes de propileno e uma α -olefina C_4-C_{10} , em que o teor total de unidades recorrentes de α -olefina C_4-C_{10} é $\geq 6\%$ em peso. Ditas composições poliolefínicas têm um valor VICAT geralmente de 125 a 135°C e possui boa barreira a oxigênio e transmissão de vapor d'água.

O pedido de patente internacional WO 97/11846 descreve um filme poliolefínico multicamadas biaxialmente orientado tendo uma camada de ligação compreendendo uma mistura de 40 a 100% de copolímero de propileno/buteno-1 contendo até 14% em peso de buteno-1, dita camada de ligação sendo adequada para metalização e subsequente laminação por extrusão.

Ainda que ditas composições sejam adequadas para subsequente extrusão ou revestimento, as composições conhecidas do estado da técnica exibem uma retenção insatisfatória das propriedades de barreira dos filmes BOPP após os processos de extrusão ou revestimento.

É portanto um objetivo do presente invento prover filmes poliméricos multicamadas de propileno metalizado tendo boas propriedades de barreira

que adicionalmente, quando submetidos a processos pós-conversão tais como revestimento por extrusão, laminação por extrusão ou laminação adesiva, mantenham as propriedades de barreira.

Portanto, o presente invento provê filmes multicamadas de polipropileno compreendendo uma camada de base (A), pelo menos uma camada de pele (B) aderida à dita camada de base (A) e uma camada metálica (M) depositada sobre a superfície de dita camada de pele, em que dita camada de pele (B) compreende um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefínicas C_4 - C_{10} , dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método do teste VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C.

A temperatura de amolecimento de VICAT e o valor de entalhe são medidos de acordo com a norma ISO 306, condição A50. A fração solúvel em xileno é determinada de acordo com o método descrito abaixo. As percentagens em peso das unidades α -olefínicas C_4 - C_{10} são baseadas nas propriedades individuais do copolímero (B).

Os copolímeros de propileno/ α -olefina C_4 - C_{10} da camada de pele (B) dos filmes poliméricos multicamadas de propileno do presente invento têm preferencialmente:

- teor de unidades α -olefínicas C_4 - C_{10} de 4 a 6% em peso; e/ou
- fração solúvel em xileno a 25°C de menos de 2,0%; e/ou
- temperatura de amolecimento VICAT maior que 139°C; e/ou
- valor de entalhe de acordo com o método de teste VICAT menor ou igual a 0,03 mm a 120°C.

Mais preferencialmente, os copolímeros de propileno/ α -olefina C_4 - C_{10} da camada de pele (B) dos filmes poliméricos multicamadas de propileno do presente invento podem ter adicionalmente uma ou mais das seguintes propriedades:

- temperatura de fusão medida por DSC maior que 150°C, ainda preferencialmente na faixa de 150 a 155°C; e/ou
- valor de taxa de fluxo de fundido (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min, medido de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg), ainda mais preferencialmente de 1,0 a 6,0 g/10 min.

Os copolímeros de propileno/ α -olefina C_4 - C_{10} da camada de pele (B) dos filmes multicamadas do presente invento exibem boa adesão a metal e estabilidade aperfeiçoada da camada metálica após etapas de conversão, tais como revestimento por extrusão, laminação por extrusão ou laminação adesiva, se comparados com os polímeros de propileno convencionalmente usados para filmes metalizados.

Para a preparação dos copolímeros de propileno, as unidades de propileno são polimerizadas na presença de pelo menos uma α -olefina

tendo de 4 a 10 átomos de carbono. As α -olefinas preferidas são os alcenos-1 C_4 - C_{10} lineares. São particularmente preferidos o buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, 4-metil-penteno-1, sendo particularmente preferido o buteno-1.

Ditos copolímeros de propileno/ α -olefina C_4 - C_{10} podem ser preparados por vários métodos conhecidos. O processo de polimerização pode ser executado em fase gasosa e/ou em fase líquida, em reatores contínuos ou em lote, tais como reatores de leito fluidizado ou em lama, ou alternativamente o processo de polimerização em fase gasosa pode ser executado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, como descrito na patente europeia EP 782587 e no pedido de patente internacional WO 00/02929. O tempo de reação, temperatura e pressão das etapas de polimerização não são críticos per se, entretanto a temperatura varia usualmente de 50 a 120°C. A pressão de polimerização preferencialmente varia de 0,5 a 12 MPa se a polimerização for executada em fase gasosa. O sistema catalítico pode ser pré-contactado (pré-polimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O peso molecular dos copolímeros de propileno pode ser convenientemente regulado pelo uso de reguladores conhecidos, tais como hidrogênio.

A polimerização pode ser executada na presença de um catalisador heterogêneo Ziegler-Natta altamente estereoespecífico. Os catalisadores Ziegler-Natta adequados para produzir os copolímeros de propileno/ α -olefina C_4 - C_{10} da camada de pele (B) do presente invento compreendem um componente catalítico sólido compreendendo pelo menos um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação titânio-halogênio e pelo menos um composto doador de elétrons (doador interno), ambos suportados em cloreto de magnésio. Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta compreendem adicionalmente um composto organo-alumínio como co-catalisador essencial e opcionalmente um composto doador de elétrons externo.

Os sistemas catalíticos adequados são descritos nas patentes europeias EP 45977, EP 361494, EP 728769, EP 1272533 e no pedido de patente internacional WO 00/63261.

Preferencialmente, os componentes catalíticos sólidos compreendem Mg, Ti, halogênio e um doador de elétrons (doador interno) escolhido dentre ésteres alquila, cicloalquila ou arila de ácidos mono- ou dicarboxílicos. São particularmente preferidos os mono- e diésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos tendo os grupos -COOH na posição orto-, em que pelo menos um radical hidrocarbila R dos grupos -COOR contenha de 3 a 20 átomos de carbono. Preferencialmente, o doador de elétrons é escolhido dentre diisobutil-2,3-naftaleno-dicarboxilato, ftalatos de di-n-propila, di-n-butila, diisobutila, di-n-heptila, di-2-etilhexila, di-n-octila, di-neopentila, ésteres monobutila e monoisobutila de ácido ftálico, ftalato de etil-isobutila, ftalato de etil-n-butila como descrito nas patentes europeias EP 45977 e EP 728769.

De acordo com um método preferido, o componente catalítico sólido pode ser preparado reagindo-se um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, em que n é a valência do titânio e y é um número entre 1 e n , preferencialmente $TiCl_4$, com um cloreto de magnésio derivado de um aduto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, em que p é um número entre 0,1 e 6, preferencialmente de 2 a 3,5, e R é um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 18 átomos de carbono. O aduto pode ser adequadamente preparado na forma esférica de acordo com as patentes US 4 399 054 e US 4 469 648. O aduto assim obtido pode ser diretamente reagido com o composto de Ti ou pode ser previamente submetido à desalcoolização térmica controlada (de 80 a 130°C) a fim de obter um aduto em que o número de moles de álcool é geralmente menor que 3, preferencialmente de entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto de Ti pode ser executada pela suspensão do aduto (desalcoolizado ou como tal) em $TiCl_4$ frio (geralmente a 0°C); a mistura é aquecida a até de 80 a 130°C e mantida nesta temperatura por de 0,5 a 2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser executado uma ou mais vezes. O doador interno pode ser adicionado durante o tratamento com $TiCl_4$ e o tratamento com o composto doador de elétrons pode ser repetido uma ou mais vezes. Geralmente, o doador interno é usado numa razão molar com relação ao $MgCl_2$ de 0,01 a 1, preferencialmente de 0,05 a 0,5. A preparação de componentes catalíticos na forma esférica é descrita por exemplo no pedido de patente européia EP-A-395083 e no pedido de patente internacional WO 98/44009.

O composto organoalumínio é preferencialmente um alquil-Al escolhido dentre os compostos trialquilalumínio tais como por exemplo trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar misturas de trialquilalumínios com haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$.

Os compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem compostos de silício, éteres, ésteres tais como 4-etoxibenzoato de etila, aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas e os 1,3-diéteres. Uma outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela dos compostos de silício de fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, em que a e b são inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma ($a + b + c$) é 4; R^5 , R^6 e R^7 são radicais alquila, cicloalquila ou arila com de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos o metilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e 1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxissilano e 1,1,1-trifluoropropil-metil-dimetoxissilano. O composto doador de elétrons externo é usado numa quantidade tal que resulte numa razão molar entre o composto organoalumínio e o dito composto doador de elétrons de 0,1 a 500.

Os copolímeros de propileno da camada de pele (B) dos filmes multicamadas metalizados do presente invento também podem conter um ou mais aditivos normalmente usados no estado da técnica, tais como estabilizantes, agentes antibloqueio ou deslizantes, recuperadores ácidos, clarificadores, lubrificantes e agentes de liberação de molde, cargas, agentes nucleantes, antiestáticos, plastificantes, retardantes de chama e pigmentos, normalmente numa quantidade de até 5% em peso, preferencialmente de até 2% em peso. Em geral, estes são incorporados durante a granulação do produto polimérico obtido na polimerização. Os estabilizantes de costume incluem antioxidantes tais como fenóis estericamente impedidos, aminas estericamente impedidas ou estabilizantes UV, estabilizantes de processamento tais como fosfitos ou fosfonitos, recuperadores ácidos tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco ou hidrotalcita, bem como os sais caprilato de cálcio, zinco e sódio.

As cargas possíveis são, por exemplo, talco, gesso ou fibras de vidro. Exemplos de agentes nucleantes adequados são aditivos inorgânicos tais como talco, sílica ou caulim, sais de ácidos mono- ou policarboxílicos, p.ex., benzoato de sódio ou t-butilbenzoato de alumínio, dibenzilidenosorbitol ou seus derivados alquila C₁-C₈ substituídos.

Os recuperadores ácidos adequados são por exemplo hidrotalcita sintética, estearatos de sódio ou de cálcio e SHT. Os agentes antibloqueio preferidos são sílica e silicatos, zeolitas, caulim e PMMA.

Numa forma preferida de realização, os filmes poliméricos multicamadas de propileno do presente invento compreendem uma camada de base (A), pelo menos uma camada de pele (B) aderida à dita camada de base (A) e uma camada metálica (M) depositada sobre a superfície de dita camada de pele, em que dita camada de pele (B) consiste de:

- (I) 100 partes em peso de um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefínicas C₄-C₁₀, dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C e
- (II) até 0,25 partes em peso, preferencialmente até 0,18, de pelo menos um aditivo escolhido dentre estabilizantes, recuperadores ácidos, agentes antibloqueio e agentes nucleantes.

Mais preferencialmente, a α -olefina do copolímero (I) é buteno-1.

Numa forma de realização adicional dos filmes multicamadas metalizados do presente invento, a camada de pele (B) compreende uma composição poliolefínica compreendendo (1) um copolímero de propileno contendo de 3

a 6% em peso de unidades α -olefínicas C_4 - C_{10} , dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C e (2) uma poliolefina selecionada dentre homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno com pelo menos uma α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno. A quantidade de poliolefina (2) pode variar de 0,5 a 50% em peso (com base na composição final), preferencialmente de 2,0 a 35% em peso, mais preferencialmente de 5,0 a 15% em peso.

A espessura de pelo menos uma camada de pele (B) dos filmes multicamadas metalizados do presente invento é preferencialmente de até 5,0 μm , mais preferencialmente de 0,6 a 3,0 μm , particularmente preferencialmente de 0,8 a 1,5 μm .

A camada de pele (B) dos filmes multicamadas metalizados do presente invento compreendendo um copolímero de propileno/ α -olefina C_4 - C_{10} tendo um teor de comonômero, temperatura de amolecimento VICAT e valor de entalhe de acordo com o método de teste de VICAT peculiares como reivindicado na reivindicação 1 é uma camada receptora excelente para a metalização subsequente, permitindo a obtenção de uma superfície lisa que termina numa deposição regular e compacta de metal com boa adesão do metal à pele. Adicionalmente, dita camada de pele provê filmes metalizados com retenção superior das propriedades de barreira, i.e., a compactação e regularidade da camada metálica depositada na superfície da pele não são afetadas negativamente pelos processos de conversão tais como revestimento por extrusão, laminação por extrusão ou laminação adesiva.

A camada de base (A) pode compreender qualquer polímero olefínico convencionalmente usado como camada de base para filmes poliméricos multicamadas de propileno. Preferencialmente, a camada de base (A) compreende homo- ou copolímeros cristalinos de propileno contendo até 5% em peso de unidades de α -olefina C_2 - C_{10} diferentes de propileno. São α -olefinas particularmente preferidas o etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1 e 4-metil-penteno-1. Por "homo- ou copolímeros cristalinos de propileno" entende-se homo- ou copolímeros de propileno tendo fração solúvel em xileno a 25°C de menos de 5% em peso. Particularmente preferencialmente, a camada de base compreende um homopolímero de propileno tendo o seguinte conjunto de propriedades:

- fração solúvel em xileno a 25°C de menos de 5% em peso, preferencialmente de menos de 2% em peso; e/ou
- módulo tênsil maior que 1500 MPa, preferencialmente maior que 1700 MPa; e/ou
- temperatura de amolecimento VICAT (ISO 306, A50 (50°C/h 10N)) maior que 155°C, preferencialmente maior que 158°C; e/ou

- taxa de fluxo de fundido variando de 0,6 a 5,0 g/10 min., preferencialmente de 1,5 a 3,5 g/10 min., e/ou
- Índice de Polidispersidade maior que 5, mais preferencialmente variando de 5 a 10.

As camadas de base (A) compreendendo o homopolímero de propileno tendo o conjunto mencionado acima de propriedades são dotados de alta dureza.

Os homo- ou copolímeros cristalinos de propileno da camada de base (A) podem ser preparados por vários métodos conhecidos. O processo de polimerização pode ser executado em fase gasosa e/ou em fase líquida, em reatores contínuos ou em lote, tais como reatores de leito fluidizado ou reatores em lama, ou alternativamente o processo de polimerização em fase gasosa pode ser executado em pelo menos duas zonas de polimerização interconectadas, como descrito na patente europeia EP 782587 e no pedido de patente internacional WO 00/02929. O tempo de reação, temperatura e pressão das etapas de polimerização não são críticos *per se*, entretanto a temperatura usualmente varia de 50 a 120°C. A pressão de polimerização preferencialmente varia de 0,5 a 12 MPa se a polimerização for executada em fase gasosa. O sistema catalítico pode ser pré-contactado (pré-polimerizado) com pequenas quantidades de olefinas. O peso molecular dos copolímeros de propileno podem ser convenientemente regulados usando reguladores conhecidos, tais como hidrogênio.

A polimerização pode ser executada na presença de um catalisador heterogêneo Ziegler-Natta altamente estereoespecífico. Os catalisadores Ziegler-Natta adequados para produzir os copolímeros de propileno/ α -olefina C₄-C₁₀ da camada de pele (B) do presente invento compreendem um componente catalítico sólido compreendendo pelo menos um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação titânio-halogênio e pelo menos um composto doador de elétrons (doador interno), ambos suportados em cloreto de magnésio. Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta compreendem adicionalmente um composto organo-alumínio como co-catalisador essencial e opcionalmente um composto doador de elétrons externo. Os sistemas catalíticos adequados são descritos nas patentes europeias EP 45977, EP 361494, EP 728769, EP 1272533 e no pedido de patente internacional WO 00/63261.

Os homo- e copolímeros cristalinos de propileno da camada de base (A) também podem conter um ou mais aditivos normalmente usados no estado da técnica, tais como estabilizantes, agentes antibloqueio ou deslizantes, recuperadores ácidos, clarificadores, lubrificantes e agentes de liberação de molde, cargas, agentes nucleantes, antiestáticos, plastificantes, retardantes de chama, pigmentos e agentes de cavitação tais como CaCO₃, normalmente numa quantidade de até 5% em peso, preferencialmente de até 2% em peso. Preferencialmente, a camada de base (A) é isenta de estearato de cálcio.

A espessura da camada de base (A) dos filmes multicamadas metalizados do presente invento é preferencialmente de até 100 μm , mais preferencialmente de 5 a 60 μm , particularmente preferencialmente de 8 a 40 μm .

Os filmes poliméricos multicamadas de propileno do presente invento adicionalmente compreendem uma camada metálica (M) depositada sobre a superfície da camada de pele (B) oposta à superfície aderida à base (A). A camada metálica pode compreender titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, alumínio, ouro, paládio ou suas misturas, sendo preferida uma camada metálica de alumínio. Preferencialmente, a densidade óptica do filme metalizado varia de 0,5 a 4,0. O filme polimérico multicamadas de propileno metalizado do presente invento pode ser preparado por qualquer processo convencionalmente usado no estado da técnica para produzir filmes coextrusados de polipropileno. Preferencialmente, numa primeira etapa (i) a camada de base (A) e pelo menos uma camada de pele (B) são coextrusadas, i.e. simultaneamente extrusadas através de uma fiação multicamadas ou multifendas, contactadas no estado fundido e subsequente ligadas permanentemente pelo resfriamento da massa fundida. Após a coextrusão e antes da metalização, a superfície da camada de pele a ser metalizada é tratada numa etapa (ii) para promover a adesão ao metal. Os tratamentos de superfície adequados já conhecidos do estado da técnica são o método de descarga corona, descarga corona em uma atmosfera controlada, tratamento a chama ou tratamento com plasma em vácuo, sendo preferido o tratamento a chama. Após o tratamento de superfície, a camada metálica (M) é formada sobre a superfície da camada de pele tratada numa etapa subsequente (iii) usando qualquer técnica de metalização conhecida, tais como descarga e deposição por vapor, a deposição por vapor sendo preferida. A deposição por vapor envolve a evaporação térmica e a subsequente condensação de um metal sobre a camada de pele, geralmente sob condições de vácuo.

Os filmes multicamadas de polipropileno metalizado do presente invento podem sofrer um tratamento pós-conversão escolhido dentre revestimento por extrusão, laminação por extrusão ou laminação adesiva numa etapa adicional (iv) subsequente à etapa de metalização (iii). No revestimento por extrusão, uma camada adicional é aplicada sobre a camada metálica (M), revestindo dita camada metálica (M) por uma resina fundida e subsequente resfriando o filme multicamadas metalizado revestido. A laminação da superfície metálica revestida com um substrato adicional pode ser realizada simultaneamente (laminação por extrusão). Dependendo do uso final do filme multicamadas de polipropileno metalizado do presente invento, resinas diferentes podem ser usadas para revestir a superfície metalizada. As resinas de revestimento adequadas são por exemplo polietileno tendo densidade na faixa de 0,880 g/cm^3 para 0,970 g/cm^3 , polietilenos modificados com anidrido maléico bem

como filmes de polietileno mono- e multicamadas.

Na laminação adesiva, o filme multicamadas metalizado e um substrato adicional são formados em sanduíche com uma camada de material adesivo entre eles.

Por laminação por extrusão ou adesiva, os substratos plásticos ou não plásticos podem ser ligados à superfície metalizada dos filmes multicamadas de polipropileno do presente invento. Os substratos plásticos adequados são por exemplo filmes mono- ou multicamadas de polipropileno, polietileno ou PET, orientados ou não.

As resinas de revestimento, adesivas e os substratos de laminação estão disponíveis no mercado.

Antes da metalização, os filmes multicamadas de polipropileno do presente invento são preferencialmente orientados. A orientação pode ser realizada usando processos bem conhecidos para a fabricação de filmes orientados, i.e., o processo de bolha dupla (ou tubular), o processo *tenter* (convencional ou modificado) ou tecnologias de estiramento simultâneo, tais como a tecnologia LISIM®. Preferencialmente, os filmes multicamadas do presente invento são biaxialmente orientados pelo processo *tenter*, estirando seqüencialmente o filme na direção da máquina (MD) e na direção transversal ao eixo da máquina (direção transversal - TD). O estiramento MD e TD pode ser igual (orientação balanceada) ou diferente; as razões de estiramento são preferencialmente de 2 a 10, mais preferencialmente de 3 a 7 na MD e de 5 a 15, mais preferencialmente de 6 a 12, particularmente preferencialmente de 8 a 10 na TD.

De acordo com uma primeira forma de realização, os filmes multicamadas de polipropileno metalizados do presente invento podem ter uma estrutura C/A/B//M. Nesta primeira forma de realização, os filmes poliméricos multicamadas de propileno metalizado do presente invento podem compreender pelo menos uma outra camada C aderida à superfície da camada de base (A) oposta à superfície aderida à camada de pele (B). De acordo com o uso final do filme, dita pelo menos uma camada (C) pode compreender pelo menos um polímero olefínico escolhido dentre:

- (i) homopolímeros isotáticos ou principalmente isotáticos de propileno e homo- ou copolímeros de etileno, tais como HDPE, LDPE e LLDPE;
- (ii) copolímeros de propileno com etileno e/ou com α -olefinas tendo de 4 a 10 átomos de carbono tais como buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, octeno-1, em que o teor total de comonômero varia de 0,05 a 20% em peso com relação ao peso do copolímero, ou misturas de ditos copolímeros com homopolímeros isotáticos ou principalmente isotáticos de propileno;
- (iii) copolímeros elastoméricos de etileno com propileno e/ou uma α -olefina tendo de 4

a 10 átomos de carbono, opcionalmente contendo quantidades menores (em particular, de 1 a 10% em peso) de um dieno, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, etilideno-1-norborneno;

- (iv) copolímeros heterofásicos compreendendo (1) um homopolímero de propileno e/ou um dos copolímeros do item (ii) e (2) uma fração elastomérica compreendendo um ou mais dos copolímeros do item (iii), tipicamente preparado de acordo com métodos conhecidos pela mistura dos componentes no estado fundido, ou por polimerização seqüencial, dito copolímero heterofásico geralmente contendo a dita fração elastomérica em quantidades de 5 a 80% em peso com relação ao peso do copolímero heterofásico;
- (v) homopolímeros de buteno-1 ou copolímeros de buteno-1 com etileno e/ou α -olefinas tendo de 5 a 10 átomos de carbono;
- (vi) o copolímero de propileno da camada de pele (B);
- (vii) suas misturas.

Numa forma de realização particularmente preferida, a pelo menos uma camada (C) compreende uma composição polimérica de propileno compreendendo:

- (I) de 20 a 80% em peso, preferencialmente de 20 a 60% em peso, mais preferencialmente de 30 a 50% em peso de um ou mais copolímeros de propileno escolhidos dentre o grupo que consiste de (I-1) copolímeros de propileno/etileno contendo de 1 a 7% em peso de etileno; (I-2) copolímeros de propileno com uma ou mais α -olefinas C_4-C_8 , contendo de 2 a 10% em peso de α -olefinas C_4-C_8 ; (I-3) copolímeros de propileno com etileno e uma ou mais α -olefinas C_4-C_8 , contendo de 0,5 a 4,5% em peso de etileno e de 2 a 6% de α -olefinas, desde que o teor total de etileno e α -olefinas C_4-C_8 em (I-3) seja menor ou igual a 6,5% em peso;
- (II) de 20 a 80% em peso, preferencialmente de 40 a 80% em peso, mais preferencialmente de 50 a 70% em peso de um ou mais copolímeros de propileno escolhidos dentre o grupo consistindo de (II-1) copolímeros de propileno com uma ou mais α -olefinas C_4-C_8 , contendo de mais de 10% em peso a 30% em peso de α -olefinas C_4-C_8 ; (II-2) copolímeros de propileno com etileno e uma ou mais α -olefinas C_4-C_8 , contendo de 1 a 7% em peso de etileno e de 6 a 15% em peso de α -olefinas C_4-C_8 .

Os polímeros mencionados acima da camada (C) podem compreender aditivos comuns conhecidos dos técnicos da área, tais como estabilizantes, clarificadores, antiácidos, agentes antibloqueio, lubrificantes tais como silicones e óleo de silicone, agentes de liberação de molde, cargas, agentes nucleantes, antiestáticos, plastificantes, corantes, pigmentos e retardantes de chama.

Os filmes poliméricos multicamadas de propileno metalizado

compreendendo dita pelo menos uma camada adicional (C) aderida à superfície da camada de base (A) oposta à superfície aderida à camada de pele (B) são convenientemente preparados pela coextrusão de dita pelo menos uma camada adicional na primeira etapa (i).

5 Numa segunda forma de realização, o filme multicamadas de polipropileno metalizado do presente invento tem uma estrutura C/A'/A''/B//M, em que as camadas intermediárias A' e A'', que podem ser iguais ou diferentes, compreendem uma poliolefina ou uma composição poliolefínica escolhida dentre homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno com pelo menos uma α -olefina
10 tendo de 2 a 8 átomos de carbono diferente de propileno e suas misturas; A, B, C e M são as camadas descritas acima.

Os filmes multicamadas de polipropileno metalizado tendo estrutura C/A/B//M ou C/A'/A''/B//M têm geralmente uma espessura global de menos de 150 μm , preferencialmente de menos de 100 μm .

15 Os filmes multicamadas de propileno metalizado do presente invento têm boa barreira à transmissão de oxigênio e vapor d'água e são portanto particularmente adequados para embalagens de alimentos, i.e., embalagem de alimentos oleosos tais como batatas fritas e salgadinhos.

Os seguintes métodos foram usados para determinar as propriedades relatadas na descrição e nos exemplos:

Fração solúvel em xileno

2,5 g de polímero e 250 mL de o-xileno foram introduzidos num frasco de vidro equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura foi elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução
25 assim obtida foi então mantida sob refluxo e agitação por mais 30 minutos. O frasco fechado foi então mantido por 30 minutos num banho de gelo e água e num banho termostatizado de água a 25°C por 30 minutos também. O sólido assim obtido foi filtrado em papel de filtragem rápida e o líquido filtrado foi dividido em duas alíquotas de 100 mL. Uma das alíquotas de 100 mL do líquido filtrado foi vertida num recipiente de alumínio
30 previamente pesado, que foi aquecido numa placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio para remover o solvente por evaporação. O recipiente foi então mantido num forno a 80°C sob vácuo até que fosse obtido peso constante. O resíduo foi pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel em xileno.

Teor de comonômero

Por espectroscopia IR.

Temperatura de amolecimento VICAT

ISO 306, condição A50.

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

Determinadas por DSC com uma variação de temperatura de 20°C por minuto.

Taxa de fluxo de fundido (MFR)

Determinada de acordo com a norma ISO 1133 (230°C, 2,16

5 kg)

Módulo tênsil (MET)

ISO 527-1,-2,1 mm/min.

Módulo flexional

ISO 178

10

Índice de Polidispersidade PI

Determinado na temperatura de 200°C usando um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (USA), operando a uma frequência de oscilação que aumenta de 0,1 rad/s a 100 rad/s. A partir do módulo de cruzamento, pode ser derivado o P.I. usando a seguinte equação:

15

$$P.I. = 10^5 / G_c$$

em que G_c é o módulo de cruzamento que é definido como o valor (expresso em Pa) em que $G' = G''$, em que G' é o módulo de armazenamento e G'' é o módulo de perda.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar e não para limitar o presente invento.

20

Exemplos 1 e 2

Para a preparação dos copolímeros de propileno da camada de pele (B), foi usado um catalisador Ziegler-Natta preparado de acordo com o Exemplo 5, linhas 48 a 55 da patente europeia EP 728769. Os copolímeros de propileno foram preparados pela polimerização de propileno e buteno-1 na presença de trietilalumínio como cocatalisador e dicitlopentildimetoxisilano como doador externo. A polimerização foi executada em fase líquida, em dois reatores cíclicos contínuos em série. A razão alquil-Al/doador externo foi mantida na faixa de 1,5 a 2,2. A temperatura no primeiro e segundo ciclos foi mantida na faixa de 69 a 71°C. As partículas poliméricas que saem do segundo ciclo foram submetidas a um tratamento com vapor para remover os monômeros não reagidos, secadas e granuladas num equipamento convencional. Durante a granulação, 420 ppm de Irganox 1010 (de Ciba Specialty Chemicals S.p.A.), 840 ppm de Irgafos 168 (de Ciba Specialty Chemicals S.p.A.) e 340 ppm de hidrotalcita foram adicionados.

30

As propriedades dos copolímeros de propileno/buteno-1 obtidos são relatadas na Tabela 1.

35

Exemplo comparativo 1

Para a camada de pele (B), uma composição poliolefínica semicristalina de acordo com a patente europeia EP 1153080 foi usada compreendendo uma mistura de três copolímeros de propileno/buteno-1 diferentes tendo um teor total de

buteno-1 de 11,5% em peso. A composição foi adicionada com Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals) 500 ppm, Irgafos 168 (Ciba Specialty Chemicals) 1000 ppm, estearato de cálcio 500 ppm e sílica 1000 ppm durante a granulação.

Exemplo comparativo 2

Para a camada de pele (B) foi usado um copolímero de propileno/buteno-1 tendo as propriedades indicadas na Tabela 1. O copolímero foi adicionado com Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals) 500 ppm, Irgafos 168 (Ciba Specialty Chemicals) 1000 ppm, estearato de cálcio 500 ppm e sílica 1700 ppm durante a granulação.

Exemplo comparativo 3

Para a camada de pele (B) foi usado um terpolímero de propileno/etileno/buteno-1 tendo as propriedades indicadas na Tabela 1. O copolímero foi adicionado com Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals) 1000 ppm, Irgafos 168 (Ciba Specialty Chemicals) 1000 ppm, estearato de cálcio 500 ppm e sílica 1000 ppm durante a granulação.

TABELA 1

Exemplo		1	2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
C4	% p	5,0	5,4	11,5	8,7	5,3
C2	% p	/	/	/	/	2,6
XS	% p	1,7	1,6	9,8	2,2	/
MFR	g/10 min	5,0	4,0	5,5	10,0	5,0
Temp. VICAT	°C	141	137	125	130	117
Valor de entalhe VICAT a 120°C	mm	0,03	0,05	0,45	0,16	1,00
Temperatura de fusão	°C	151,5	150,4	137	142	132
Temperatura de cristalização	°C	104,1	100,3	/	/	/
Módulo flexional	MPa	1122	1150	/	/	/
MET	N/mm	1181	1050	1000	1050	950

Na figura 1 são relatadas as curvas de VICAT dos copolímeros de propileno dos exemplos 1 e 2 de acordo com o presente invento e dos copolímeros de propileno dos exemplos comparativos de 1 a 3. As curvas de VICAT indicam que os copolímeros de propileno do invento tem uma temperatura de amolecimento de VICAT significativamente maior que os copolímeros de propileno conhecidos do estado da técnica. Além disso, os copolímeros de propileno do presente invento têm estabilidade térmica aperfeiçoada, i.e., eles começam a amolecer em temperaturas mais altas se comparados com os copolímeros de propileno convencionais como mostrado pelos valores de entalhe VICAT menores a 120°C.

Preparação dos filmes

As amostras de teste de filmes multicamadas metalizados tendo estrutura C/A/B foram preparados pela coextrusão das camadas de pele B dos Exemplos 1 e 2 com um homopolímero de propileno comercial como camada de base

(A), dito homopolímero tendo o seguinte conjunto de propriedades:

- MFR (ISO 1133: 230°C, 2,16 kg) de 3,5 g/10 min.;
- Módulo tênsil (ISO 527-1, -2: 1 mm/min.) de 1850 MPa;
- temperatura de amolecimento VICAT (ISO 306, A50) de 160°C;
- fração solúvel em xileno a 25°C menor que 2% em peso

e com uma composição polimérica de propileno termo-selável como camada (C), dita composição polimérica de propileno compreendendo 35% em peso de um copolímero de propileno/etileno contendo 3,2% em peso de unidades de etileno e 65% em peso de um terpolímero de propileno/etileno/buteno-1 contendo 3,2% em peso de etileno e 9,2% em peso de unidades de buteno-1, dita composição polimérica tendo temperatura de início de selagem de 105°C.

Foi usada uma linha *tenter* Brückener, operando sob condições convencionais de linha.

Os filmes multicamadas de polipropileno foram biaxialmente orientados a uma razão de estiramento de 8 em TD e de 5 em MD.

A espessura total do filme foi de 18 µm (1/16/1 µm).

As camadas de pele (B) dos filmes BOPP foram submetidas a tratamento a chama e subseqüentemente uma camada de alumínio (M) foi depositada sobre a superfície tratada das camadas de pele por deposição de metal por vapor em vácuo.

Um filme BOPP foi laminado sobre a superfície metalizada dos filmes BOPP multicamadas dos Exemplos 1 e 2 usando LDPE fundido como camada de revestimento.

O filme BOPP usado para laminação foi um filme multicamadas BOPP (20 µm de espessura) tendo uma estrutura X/Y/Y, em que a camada de base Y era um homopolímero de propileno e as camadas de pele X compreendem misturas de copolímeros de propileno com etileno e/ou α -olefinas tendo de 4 a 10 átomos de carbono.

Os filmes BOPP multicamadas metalizados dos exemplos 1 e 2 mostram boas propriedades de barreira à transmissão de oxigênio e de vapor d'água e uma boa retenção de barreira, i.e., ditas propriedades resultam substancialmente não afetadas pela laminação por extrusão dos filmes com uma camada plástica adicional.

Reivindicações

1. "Filme multicamadas de polipropileno", compreendendo uma camada de base (A), pelo menos uma camada de pele (B) aderida à dita camada de base (A) e uma camada metálica (M) depositada sobre a superfície de dita camada de pele, **caracterizado** pelo fato que dita camada de pele (B) compreende um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefínicas C_4 - C_{10} , dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento de VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste de VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C.

2. "Filme", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o copolímero de propileno da camada de pele (B) tem uma fração solúvel em xileno a 25°C de menos de 2,0% em peso.

3. "Filme", de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato que o copolímero de propileno da camada de pele (B) tem uma temperatura de fusão medida por DSC maior que 150°C.

4. "Filme", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que o copolímero de propileno da camada de pele (B) é um copolímero de propileno/buteno-1.

5. "Filme", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato que dita camada de pele (B) consiste de:

(I) 100 partes em peso de um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefínicas C_4 - C_{10} , dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C e

(II) até 0,25 partes em peso, preferencialmente até 0,18, de pelo menos um aditivo escolhido dentre estabilizantes, recuperadores ácidos, agentes antibloqueio e agentes nucleantes.

6. "Filme", de acordo com as reivindicações de 1 a 5, **caracterizado** pelo fato que a camada de base (A) compreende um homopolímero de propileno tendo fração solúvel em xileno a 25°C de menos de 5% em peso e/ou módulo tênsil (ISO 527-1, 1 mm/min.) maior que 1500 MPa e/ou temperatura de amolecimento de VICAT (ISO 306, A50 (50°C/h 10N)) maior que 155°C.

7. "Filme", de acordo com as reivindicações de 1 a 6, **caracterizado** pelo fato que a camada de metal (M) é uma camada metálica de alumínio.

8. "Filme", de acordo com as reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de compreender adicionalmente uma camada plástica laminada sobre a superfície metalizada do filme multicamadas de polipropileno.

9. "Processo para a preparação de um filme polimérico multicamadas de polipropileno metalizado", o filme de acordo com as reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- 5 (i) coextrusão de uma camada de base (A) e pelo menos uma camada de pele (B), em que dita camada de pele (B) compreende um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefinicas C₄-C₁₀, dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento de VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste de VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C;
- 10 (ii) tratamento da superfície da camada de pele (B) com um tratamento de superfície escolhido dentre descarga corona, descarga corona em atmosfera controlada, chama ou plasma em vácuo;
- (iii) deposição do metal sobre a superfície da camada de pele tratada.

- 15 10. "Processo", de acordo com a reivindicação 9, para a preparação de um filme polimérico multicamadas de propileno metalizado de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de compreender adicionalmente uma etapa (iv) em que o filme multicamadas de polipropileno metalizado proveniente da etapa (iii) sofre um tratamento de pós-conversão escolhido dentre revestimento por extrusão, laminação por extrusão e laminação adesiva.

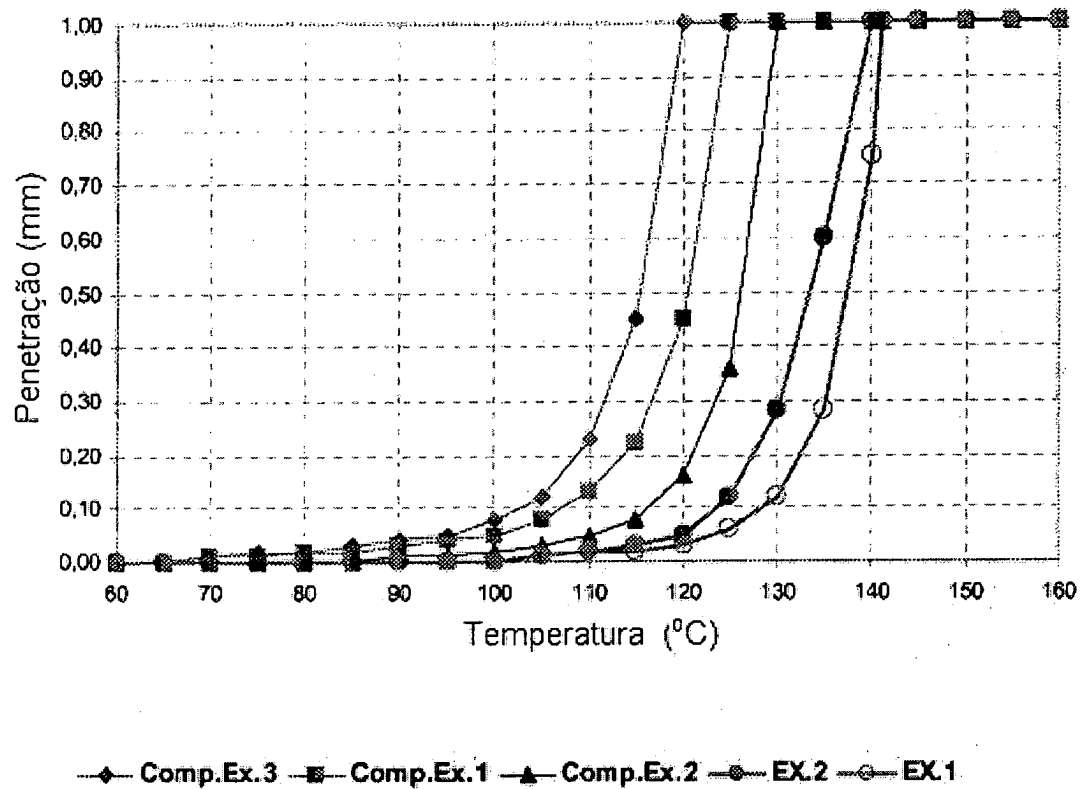


Fig. 1

Resumo

Filme metalizado de propileno com retenção de boas propriedades de barreira. O presente invento descreve filmes multicamadas de polipropileno compreendendo uma camada de base (A), pelo menos uma camada de pele (B) aderida à dita camada de base (A) e uma camada metálica (M) depositada sobre a superfície de dita camada de pele, em que dita camada de pele (B) compreende um copolímero de propileno contendo de 3 a 6% em peso de unidades α -olefinicas C₄-C₁₀, dito copolímero de propileno tendo uma fração solúvel em xileno a 23°C de menos de 4,0% em peso, uma temperatura de amolecimento de VICAT maior que 135°C e um valor de entalhe de acordo com o método de teste de VICAT menor ou igual a 0,05 mm a 120°C.