

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

(21) **PI0612421-6 A2**

(22) Data de Depósito: 10/04/2006
(43) Data da Publicação: 09/11/2010
(RPI 2079)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 7/18
B05D 7/24
B32B 27/32

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR UM REVESTIMENTO SOBRE UM OBJETO E ARTIGO DE MANUFATURA**

(30) Prioridade Unionista: 06/05/2005 US 60/678,479,
09/06/2005 US 60/688,950

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

(72) Inventor(es): Christopher M. Weikart, Hoang T. Pham, Terry W. Glass

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006013333 de 10/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/121556 de 16/11/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR UM REVESTIMENTO SOBRE UM OBJETO ARTIGO DE MANUFATURA
Processo para preparar um revestimento aderente sobre t objeto (assim como sobre o objeto revestido) primeix polimerizando por plasma um primeiro compost organossilícico em condições para depositar uma camada d poliorganossiloxano sobre o objeto, e/ou depois polimerizando por plasma um composto organossilícico e condições para depositar uma camada de óxido de sílci diretamente no objeto ou sobre uma camada dpoliorganossiloxano, o objeto compreendendo uni composição polimérica consistindo de (I) de 99 a 50 po cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cent em peso de unidades monoméricas contendo três átomos dcarbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionada do grupo consistindo de alfa olefinas contendo doi átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos d carbono, e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segund copolímero compreendendo unidades monomérica selecionadas do grupo consistindo de alfa olefina contendo dois átomos de carbono e alfa olefinas contend de quatro a doze átomos de carbono e opcionalmente até 1por cento em peso de um monômero de dieno contendo menor que treze átomos de carbono; ou o objeto compreendendo uma composição polimérica alternativa consistindo e (III) de 1 a 50 por cento em peso de um copolímero dpropileno e até 10 por cento em peso de um comonômer selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de uma mistura dE homopolímero de polipropileno com até 50 por cento er peso de copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono.

"PROCESSO PARA PREPARAR UM REVESTIMENTO SOBRE UM OBJETO E ARTIGO DE MANUFATURA"

O polipropileno tem sido revestido por plasma. Entretanto, revestimentos por plasma da técnica anterior
5 numa superfície de polipropileno não são tão aderentes quanto se deseja. Seria um avanço na técnica se fosse descoberto um processo de revestimento por plasma que produzisse um revestimento mais aderente.

A presente invenção é uma solução, pelo menos em parte,
10 para o problema acima exposto. Mais especificamente, a presente invenção é um processo para preparar um revestimento sobre um objeto, o revestimento tendo uma classificação de aderência hachurada melhor do que 3 de acordo com o teste ASTM D-3359. O processo compreende as
15 etapas de: (a) polimerizar por plasma um composto organossilícico em condições para depositar uma camada de poliorganossiloxano sobre o objeto, a camada de poliorganossiloxano sendo mais espessa que 5 nm; e/ou (b) polimerizar por plasma um composto organossilícico em
20 condições para depositar uma camada de óxido de silício diretamente no objeto ou sobre uma camada de poliorganossiloxano preparada de acordo com a etapa (a), a camada de óxido de silício sendo mais espessa que 5 nm sendo que o objeto compreende uma composição polimérica
25 compreendendo (I) de 99 a 50 por cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cento em peso de unidades monoméricas contendo três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de
30 carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segundo copolímero compreendendo unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e alfa olefinas contendo de quatro a doze átomos
35 de carbono e opcionalmente até 10 por cento em peso de um monômero de dieno contendo menos que treze átomos de carbono; ou o objeto compreende uma composição polimérica

alternativa compreendendo (III) de 1 a 50 por cento em peso de um copolímero de propileno e até 10 por cento em peso de um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de
5 quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de uma mistura de homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina contendo dois átomos de carbono e/ou de
10 quatro a doze átomos de carbono.

Noutra incorporação, a presente invenção é um artigo de manufatura, compreendendo: um corpo compreendendo uma composição polimérica compreendendo (I) de 99 a 50 por cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cento
15 em peso de unidades monoméricas contendo três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segundo
20 copolímero compreendendo unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e alfa olefinas contendo de quatro a doze átomos de carbono e opcionalmente até 10 por cento em peso de um monômero de dieno contendo menos
25 que treze átomos de carbono; ou o corpo compreendendo uma composição polimérica alternativa compreendendo (III) de 1 a 50 por cento em peso de um copolímero de propileno e até 10 por cento em peso de um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos
30 de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de uma mistura de homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de um copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina
35 contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono; o artigo compreendendo ainda um revestimento sobre o corpo sendo que o revestimento

compreende uma camada de poliorganossiloxano mais espessa que 5 nm, ou uma camada de óxido de silício mais espessa que 10 nm, ou uma camada de óxido de silício mais espessa que 10 nm sobrepondo uma camada de poliorganossiloxano mais espessa que 5 nm, sendo que o artigo tem classificação de aderência hachurada de acordo com o teste ASTM D-3359 da camada de poliorganossiloxano, da camada de óxido de silício ou de ambas sobre o corpo maior do que 3.

10 A Figura 1 é uma ilustração de um aparelho usado para revestir o interior de um recipiente usando o método da presente invenção.

O processo da presente invenção quando usado para revestir o interior de um recipiente (tal como uma garrafa) é vantajosamente, embora não excepcionalmente, executado usando qualquer um do aparelho de revestimento por plasma descrito em WO 03100121 e WO 0066804 ou do aparelho de revestimento por plasma RF em WO 9815669. O aparelho em WO 0066804 é reproduzido com alguma modificação na Figura 1 e com respeito específico ao processo de revestimento com poliorganossiloxano e/ou óxido de silício, o aparelho e método descritos na publicação de pedido de patente U.S. 2004/0149225 A1 (ambos os quais aqui se incorporam completamente por referência). O aparelho 10 tem uma cavidade ressonante condutora 12, que é preferivelmente cilíndrica (também referido como um cilindro ressonante condutor externo tendo uma cavidade). O aparelho 10 inclui um gerador 14 que está conectado ao exterior de cavidade ressonante 12.

30 O gerador 14 é capaz de prover um campo eletromagnético na região de microondas, particularmente um campo correspondendo a uma frequência de 2,45 GHz. O gerador 14 é montado no exterior de cavidade ressonante 12 e a radiação eletromagnética é levantada para a cavidade ressonante 12 por uma guia de onda que é substancialmente perpendicular ao eixo A1 e que se estende ao longo do raio da cavidade ressonante 12 e emerge através de uma

35

janela situada no interior da cavidade ressonante 12. O tubo 16 é um cilindro transparente oco para microondas situado no interior da cavidade ressonante 12. O tubo 16 é fechado numa extremidade por uma parede 26 e aberto na outra extremidade para permitir a introdução de um recipiente 14 a ser tratado por PECVD.

Será feita uma discussão detalhada por um número de páginas com respeito às composições poliméricas da presente invenção e depois retomará a discussão com relação ao aparelho da Figura 1. O recipiente 24 é um recipiente compreendendo uma composição polimérica compreendendo (I) de 99 a 50 por cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cento em peso de unidades monoméricas contendo três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segundo copolímero compreendendo unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e alfa olefinas contendo de quatro a doze átomos de carbono e opcionalmente até 10 por cento em peso de um monômero de dieno contendo menos que treze átomos de carbono; ou o objeto compreende uma composição polimérica alternativa compreendendo (III) de 1 a 50 por cento em peso de um copolímero de propileno e até 10 por cento em peso de um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de uma mistura de homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de um copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono.

Quando o componente (I) está presente e compreende de 99 a 50 por cento em peso de um polímero compreendendo mais que 90 por cento em peso de unidades monoméricas contendo

três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, então se prefere o seguinte: a
5 densidade do componente (II) está preferivelmente na faixa de 0,854 a 0,92 grama por centímetro cúbico (g/cm^3); o índice de fusão do componente (II) é preferivelmente menor que 100 (e mais preferivelmente menor que 50) determinado por ASTM método D 1238-01 a
10 190°C com um peso de 2,16 kg; a quantidade do componente (II) está preferivelmente na faixa de 5 a 30 por cento em peso da composição polimérica da presente invenção; e muitíssimo preferivelmente, o componente (II) é um copolímero de etileno/octeno. Preferivelmente, o grau de
15 cristalinidade do componente (I) é maior que 65 por cento (mais preferivelmente maior que 68 por cento e ainda mais preferivelmente maior que 70 por cento).

Quando o componente (IV) está presente e compreende um copolímero de impacto consistindo de uma mistura de
20 homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de um copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina derivada do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, então se prefere o seguinte: a
25 quantidade de componente (III) é preferivelmente de 5 a 50 por cento em peso da composição polimérica da presente invenção; o conteúdo de propileno do componente (IV) está preferivelmente entre 5 e 85 por cento em peso; o índice de fusão do componente (IV) é preferivelmente menor que
30 50 determinado por ASTM método D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg; e preferivelmente a razão de fluxo de matéria fundida do componente (IV) para o componente (III) está entre 0,1 e 5 (e mais preferivelmente entre 0,3 e 3).

35 Uma composição polimérica preferida da presente invenção compreende uma mistura de um polipropileno de alta cristalinidade com um modificador de impacto. O

modificador de impacto melhora a tenacidade e a resistência ao impacto da composição. Preferivelmente, o modificador de impacto é uma borracha de poliolefina, que
5 -20°C. Preferivelmente, o modificador de impacto constitui não mais que 50 por cento em peso da composição.

Os modificadores de impacto incluem copolímeros e terpolímeros em copolímeros em bloco de etileno/alfa-
10 olefina, borrachas de etileno/propileno/dieno, copolímeros de propileno/alfa-olefina, borrachas de silício, borracha baseada em butadieno e similares. Os modificadores de impacto mais preferidos são copolímeros de etileno/alfa-olefina preparados com catalisadores de
15 sítio único ou de metaloceno sendo que as unidades dentro do modificador de impacto derivadas de etileno são maiores que 50 por cento em peso e a alfa-olefina é selecionada de olefinas tendo pelo menos três átomos de carbono, preferivelmente pelo menos 4 átomos de carbono,
20 mais preferivelmente de 4 a 12 átomos de carbono, ainda mais preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono. As alfa-olefinas ainda mais preferidas são 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e ainda uma alfa-olefina estirênica tal como estireno. A alfa-olefina muitíssimo preferida é 1-
25 octeno.

Preferivelmente, os modificadores de impacto têm uma densidade de 0,854 a 0,91 g/cm³. Para facilitar o manuseio, o modificador de impacto tem, preferivelmente, uma densidade maior que 0,865 g/cm³.
30 Em aplicações requerendo impacto maior, o modificador de impacto tem, preferivelmente, uma densidade de 0,865 a 0,88 g/cm³. Para aplicações requerendo claridade melhorada, o modificador de impacto tem, preferivelmente, uma densidade de 0,885 g/cm³ a 0,91 g/cm³. Onde a
35 claridade é crítica, a densidade do modificador de impacto iguala-se à densidade do homopolímero ou copolímero de polipropileno muito cristalino. De modo a

igualar, a densidade do modificador de impacto está, preferivelmente, dentro do limite de $0,03 \text{ g/cm}^3$ da densidade do polipropileno muito cristalino, mais preferivelmente dentro do limite de $0,02 \text{ g/cm}^3$,
5 muitíssimo preferivelmente dentro do limite de $0,01 \text{ g/cm}^3$ da densidade do polipropileno muito cristalino usado.

Mede-se o grau de cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando um instrumento Q1000 TA. Nesta mensuração uma pequena amostra de 10 mg
10 do polímero de propileno é selada numa panela de alumínio de DSC. A amostra é colocada numa célula de DSC com uma purga de nitrogênio de 25 cm/min e resfriada a cerca de -100°C . A história térmica padrão é estabelecida para a amostra aquecendo-a a 10°C/min até 225°C . A amostra é
15 mantida a 225°C por 3 minutos para garantir fusão completa. Depois, a amostra é resfriada a 10°C/min até -100°C .

A amostra é novamente mantida isotermicamente a -100°C por 3 minutos para estabilizar. Ela é então re-aquecida a
20 10°C/min até 225°C . Registra-se o calor de fusão observado (ΔH observado) para a segunda varredura numa faixa de $80-100^\circ\text{C}$.

O calor de fusão observado se relaciona com o grau de cristalinidade em por cento em peso baseado no peso da
25 amostra de polipropileno pela seguinte equação:

$$(2) \% \text{ de cristalinidade} = (\Delta H \text{ observado}) / (\Delta H \text{ de PP isotático}) \times 100$$

onde o calor de fusão para polipropileno isotático (ΔH de PP isotático) informado em B. Wunderlich, Macromolecular Physics, volume 3, Crystal Melting, Academic Press, Nova
30 Iorque, 1960, página 48, é de $165 \text{ Joule/grama (J/g)}$ de polímero.

Determina-se a temperatura de pico de cristalização da matéria fundida por DSC tal como acima com uma taxa de resfriamento de 10°C/min . Determina-se a temperatura de
35 fusão pelo pico da transição de fusão.

Determina-se a distribuição de peso molecular (MWD) por cromatografia de permeação em gel (GPC) como segue: os

polímeros são analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC) numa unidade cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipada com quatro colunas de leito misto linear, de 300 x 7,5 mm
5 (PL gel misto A de Polymer Laboratories (de tamanho de partícula de 20 microns)). A temperatura de forno é de 160°C com a zona quente de coletor de amostras automático a 160°C e a zona de aquecimento a 145°C. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-
10 diterciobutil-4-metil-fenol. A taxa de fluxo é de 1,0 mL/min e o volume de injeção é de 100 microlitros. Prepara-se uma solução a 0,2 por cento em peso da amostra para injeção dissolvendo a amostra em 1,2,4-
15 triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-diterciobutil-4-metil-fenol purgado com nitrogênio por 2,5 horas a 160°C com misturação leve. Deduz-se a determinação de peso molecular usando dez padrões de poliestireno de
20 distribuição de peso molecular estreita (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1 variando de 580 a 7.500.000 g/mol) juntamente com seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polipropileno equivalentes são determinados usando coeficientes de Mark-Houwink
apropriados para polipropileno (tal como descrito por T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, e A.
25 M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984), aqui incorporado por referência) e para poliestireno (tal como descrito por E. P. Oticka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971), aqui incorporado por referência) na equação de Mark-Houwink:
30 $\{77\} = KMa$ onde $K_{pp} = 1,90E-04$, $a_{pp} = 0,725$ e $K_{ps} = 1-26E-04$ $a_{ps} = 0,702$.
Mede-se a taxa de fluxo de matéria fundida de acordo com o método de teste ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg para os polímeros baseados em propileno. Mede-se
35 o índice de fusão para os polímeros baseados em etileno de acordo como método de teste ASTM D 1238-01 a 190°C com peso de 2,16 kg. Mede-se a densidade de polímero de

acordo com o método de teste ASTM D 792-00.

Como um exemplo específico, o recipiente 24 pode ser um recipiente moldado por sopro preparado a partir de uma mistura de 81,51 por cento em peso de polipropileno muito cristalino produzido de acordo com os ensinamentos de WO 5 2004/033509 A1 tendo 12 MFR total (o polipropileno muito cristalino sendo uma mistura de 40 por cento em peso de material 4 MFR preparado de acordo com a patente '509 e 60 por cento em peso de material 20 MFR produzido de acordo com o exemplo 3 da patente '509) e 17,84 por cento 10 em peso de copolímero marca AFFINITY PL-1880G de Dow Chemical Company (tendo uma densidade de $0,902 \text{ g/cm}^3$), 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944 de Ciba, 0,1 por cento em peso de 15 antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de Great Lakes Chemical.

Tal como usado aqui, polipropileno inclui qualquer 20 polímero e copolímero de propileno e, na invenção pode ser usado qualquer polipropileno. Tipicamente, polímero de propileno significa qualquer polímero constituído substancialmente de monômero propileno. Tipicamente, copolímero de polipropileno significa qualquer copolímero 25 em bloco ou aleatório constituído de monômero propileno e quantidades relativamente pequenas de outros alcenos, por exemplo, cerca de 10 por cento ou menos de etileno, buteno, penteno, hexeno e similares como é conhecido na técnica. Preferivelmente, a quantidade de alcenos menores 30 é menor que cerca de 5 por cento.

A extremidade aberta do tubo 16 é então selada com tampa 20 a fim de que um vácuo parcial possa ser solicitado no espaço definido pelo tubo 16 para criar uma pressão parcial reduzida no interior do recipiente 24. O 35 recipiente é mantido no seu devido lugar no gargalo por um prendedor 22 para o recipiente 24. O vácuo parcial é aplicado tanto no interior como no exterior do recipiente

24 para impedir que o recipiente 24 seja submetido a uma pressão diferencial muito grande, que pode resultar em deformação do recipiente 24. Os vácuos parciais do interior e do exterior do recipiente são diferentes, e o
5 vácuo parcial mantido no exterior do recipiente é ajustado de modo a não permitir formação de plasma no lado de fora do recipiente 24 onde a deposição é indesejada. Preferivelmente, mantém-se um vácuo parcial na faixa de 10 μ bar a 200 μ bar para o interior do
10 recipiente 24 e solicita-se um vácuo parcial de 10 μ bar a 100 μ bar no interior do recipiente 24.

A tampa 20 é adaptada com um injetor 27 que é ajustado no recipiente 24 a fim de estender pelo menos parcialmente no recipiente 27 para permitir introdução de fluido
15 reativo que contém um monômero reativo e um transportador. O injetor 27 pode ser projetado para ser, por exemplo, poroso, de extremidade aberta, alternativo longitudinalmente, rotatório, coaxial, e combinações dos mesmos. Tal como usado aqui, o termo "poroso" é empregado
20 no sentido tradicional para significar conter poros, e também se refere amplamente a todos os caminhos de transmissão de gás, que podem incluir um ou mais fendas. Uma incorporação preferida do injetor 27 é um injetor poroso de extremidades abertas, mais preferivelmente um
25 injetor de extremidades abertas graduadas, isto é, com diferentes graus ou tipos de porosidade, que o injetor se estende preferivelmente para quase todo o comprimento do recipiente. O tamanho de poro do injetor 27 aumenta, preferivelmente, na direção da base do recipiente 24 de
30 modo a otimizar a uniformidade de fluxo dos gases precursores ativados na superfície interna do recipiente 24. A Figura 1 ilustra esta diferença de porosidade por diferentes graus de sombreamento, que representam que o terço superior do injetor 27a tem uma porosidade menor que o terço intermediário do injetor 27b, que tem uma
35 porosidade menor que o terço inferior do injetor 27c. A porosidade do injetor 27 varia, geralmente, na ordem de

0,5 μm a 1 μm . Entretanto, a gradação pode tomar uma variedade de formas desde escalonada, como ilustrado, até verdadeiramente contínua. O diâmetro de seção transversal do injetor 27 pode variar de exatamente menos que o diâmetro interno da porção mais estreita do recipiente 24 (geralmente de 40 mm) a 1 mm.

O aparelho 10 também inclui pelo menos uma placa eletricamente condutora na cavidade ressonante para regular a geometria da cavidade ressonante a fim de controlar a distribuição de plasma no interior do container 24. Mais preferivelmente, embora não essencialmente, como ilustrado na Figura 1, o aparelho 10 inclui duas placas condutoras anelares 28 e 30, que se situam na cavidade ressonante 12 e circundam o tubo 12. As placas 28 e 30 estão deslocada uma da outra a fim de que elas sejam fixadas axialmente em ambos os lados do tubo 16 através do qual a guia de onda 15 desemboca na cavidade ressonante 12. As placas 28 e 30 são projetadas para justar o campo eletromagnético para acender e manter o plasma durante a deposição. A posição das placas 28 e 30 pode ser ajustada por hastes deslizantes 32 e 34.

A deposição de camadas de poliorganossiloxano e/ou SiO_x no recipiente 24 pode ser executada tal como descrita a seguir na publicação de pedido de patente U.S. 2004/0149225 A1.

Uma mistura de gases incluindo um gás de balanço e um gás de fabricação (juntos, a mistura gasosa total) flui através do injetor 27 numa concentração e densidade de potência tal, e por um tempo tal que crie revestimentos com propriedades desejadas.

Tal como usado aqui, o termo "gás de fabricação" refere-se a uma substância reativa, que pode ou não ser gasosa em temperatura e pressão padrão, que é capaz de polimerizar para formar um revestimento sobre o substrato. Exemplos de gases de fabricação apropriados incluem compostos organossilícicos tais como silanos, siloxanos, e silazanos. Exemplos de silanos incluem

tetrametil silano, trimetil silano, dimetil silano, metil silano, dimetoxi dimetil silano, metil trimetoxi silano, tetrametoxi silano, metil trietoxi silano, dietoxi dimetil silano, metil trietoxi silano, dietoxi dimetil silano, trietoxi vinil silano, tetraetoxi silano (também conhecido como ortossilicato de tetraetila ou TEOS), dimetoxi metil fenil silano, fenil trimetoxi silano, 3-glicidoxi propil trimetoxi silano, glicidoxi propil trimetoxi silano, 3-metacril propil trimetoxi silano, dietoxi metil fenil silano, tris(2-metoxi etoxi)vinil silano, fenil trietoxi silano, e dimetoxi difenil silano. Exemplos de siloxanos incluem tetrametil di-siloxano, hexametil di-siloxano, e octametil tri-siloxano. Exemplos de silazanos incluem hexametil di-silazanos, tetrametil di-silazanos, heptametil di-silazano e hexametil ciclo tri-silazano. Os siloxanos são gases de fabricação preferidos, com tetrametil di-siloxano (TMDSO) sendo especialmente preferido.

Tal como usado aqui, o termo "gás de balanço" é um gás reativo ou não reativo que transporta o gás de fabricação através do eletrodo e finalmente para o substrato. Exemplos de gases de balanço apropriados incluem ar, O₂, CO₂, NO, N₂O assim como combinações dos mesmos. O oxigênio (O₂) é um gás de balanço preferido.

Na presente invenção, quando se deseja uma camada de poliorganossiloxano, se polimeriza por plasma um primeiro composto organossilícico numa atmosfera rica em oxigênio na superfície interna do recipiente, que pode ou não ser submetida previamente a uma modificação de superfície, por exemplo, por enrugamento, reticulação, ou oxidação superficial. Tal como usado aqui, a expressão "atmosfera rica em oxigênio" significa que o gás de balanço contém pelo menos cerca de 20 por cento de oxigênio, mais preferivelmente pelo menos cerca de 50 por cento de oxigênio. Assim, para os propósitos desta invenção, o ar é um gás de balanço apropriado, mas N₂ não é.

A qualidade da camada de poliorganossiloxano é

virtualmente independente da razão porcentual molar de gás de balanço para a mistura gasosa total até cerca de 80 por cento molar do gás de balanço, a partir do que a qualidade da camada degrada substancialmente. Para a
5 preparação da camada de poliorganossiloxano, a densidade de potência do plasma é, preferivelmente, maior que 10 MJ/kg, mais preferivelmente maior que 20 MJ/kg, e muitíssimo preferivelmente maior que 30 MJ/kg; e preferivelmente menor que 1000 MJ/kg, mais
10 preferivelmente menor que 500 MJ/kg, e muitíssimo preferivelmente menor que 300 MJ/kg.

Nesta etapa, mantém-se o plasma preferivelmente por menos que 5 segundos, mais preferivelmente por menos que 2 segundos, e muitíssimo preferivelmente por menos que 1
15 segundo; e preferivelmente por mais que 0,1 segundo, e mais preferivelmente por mais que 0,2 segundo para formar um revestimento de poliorganossiloxano tendo, preferivelmente, uma espessura menor que 50 nanômetros (nm), mais preferivelmente menor que 20 nm, e muitíssimo
20 preferivelmente menor que 10 nm; e preferivelmente maior que 2,5 nm, mais preferivelmente maior que 5 nm.

Preferivelmente, a etapa de revestimento de poliorganossiloxano é executada numa taxa de deposição menor que cerca de 50 nanômetros/segundo (nm/s), mais
25 preferivelmente menor 20 nm/s, e preferivelmente maior que 5 nm/s, e mais preferivelmente maior que 10 nm/s.

A composição química preferida da camada de poliorganossiloxano é $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, onde x está na faixa de 1,0 a 2,4, y está na faixa de 0,2 a 2,4, e z é maior ou
30 igual a 0, mais preferivelmente não maior que 4.

Na presente invenção, quando se deseja uma camada de óxido de silício, se polimeriza por plasma um composto organossilícico (que pode ser o mesmo composto organossilícico discutido acima ou diferente) para formar
35 uma camada de óxido de silício sobre a camada de poliorganossiloxano descrita acima, ou uma camada de poliorganossiloxano diferente, ou diretamente sobre o

objeto. Em outras palavras, é possível, e alguma vezes vantajoso, ter mais que uma camada de poliorganossiloxano de composições químicas diferentes (ou nenhuma camada de poliorganossiloxano). Preferivelmente, a camada de óxido de silício é uma camada de SiO_x , onde x está na faixa de 1,5 a 1,0.

Para a etapa de revestimento com óxido de silício, a razão molar de gás de balanço para a mistura gasosa total é, preferivelmente, aproximadamente estequiométrica com respeito ao gás de balanço e ao gás de fabricação. Por exemplo, onde o gás de balanço é o oxigênio e o gás de fabricação é TMDSO, a razão molar preferida de gás de balanço para gás total é de 85 por cento a 95 por cento. A densidade de potência do plasma para a preparação da camada de óxido de silício é, preferivelmente, maior que 10 MJ/kg, mais preferivelmente maior que 20 MJ/kg, e muitíssimo preferivelmente maior que 30 MJ/kg; e preferivelmente menor que 500 MJ/kg, e mais preferivelmente menor que 300 MJ/kg. Na etapa de revestimento com óxido de silício, mantém-se o plasma preferivelmente por menos que 10 segundos, mais preferivelmente por menos que 5 segundos, e preferivelmente por mais que 1 segundo para formar um revestimento de óxido de silício tendo uma espessura menor que 50 nanômetros (nm), mais preferivelmente menor que 30 nm, e muitíssimo preferivelmente menor que 20 nm, e preferivelmente maior que 5 nm, mais preferivelmente maior que 10 nm.

Preferivelmente, a etapa de revestimento com óxido de silício é executada numa taxa de deposição menor que cerca de 50 nm/s, mais preferivelmente menor 20 nm/s, e preferivelmente maior que 5,0 nm/s, e mais preferivelmente maior que 10 nm/s.

Quando usada, a espessura da camada de poliorganossiloxano é, preferivelmente, menor que 1000 nm, mais preferivelmente menor que 100 nm, mais preferivelmente menor que 40 nm, e muitíssimo

preferivelmente menor que 30 nm, e preferivelmente maior que 10 nm. Quando usada, a espessura da camada de óxido de silício é, preferivelmente, menor que 1000 nm, mais preferivelmente menor que 100 nm, e preferivelmente maior
5 que 10 nm. O tempo de deposição de polimerização por plasma é preferivelmente menor que 20 segundos, mais preferivelmente menor que 10 segundos, e muitíssimo preferivelmente menor que 5 segundos.

Indica-se a aderência de revestimento de acordo com o
10 teste de fita ASTM D-3359. A aderência de um revestimento sobre um objeto é insatisfatória quando mais que 65 por cento do revestimento sofre delaminação, o que corresponde a um valor "0" (zero) de acordo com tal teste. A aderência de um revestimento sobre um objeto é
15 excelente quando essencialmente nada do revestimento sofre delaminação, o que corresponde a um valor "5" de acordo com tal teste.

O processo da presente invenção quando usado para revestir um painel ou objeto em forma de folha é
20 executado vantajosamente, embora não unicamente, usando um aparelho de revestimento por plasma de descarga de eletrodo e um procedimento descritos nas patentes U.S. n.ºs 5.494.712 e 5.433.786 (ambas as quais aqui se incorporam totalmente por referência). Quando se usa tal
25 sistema, as etapas de polimerização pro plasma são executadas preferivelmente num nível de potência de 100 a 1000 kJ/kg e por um tempo menor que 1 minuto (e mais preferivelmente por um tempo menor que 30 segundos, e ainda mais preferivelmente menor que 5 segundos).

Deve-se entender que embora a discussão acima se refira
30 aos sistemas de revestimento por plasma de descarga de eletrodo e microondas, a presente invenção não se limita a qualquer sistema de revestimento por plasma específico. Assim, na presente invenção pode ser usado qualquer
35 sistema de revestimento por plasma desejado.

O termo "moldado" aqui usado inclui, sem limitação referente a ele, moldagem por sopro (incluindo moldagem

por sopro esticada por injeção), roto-moldagem, termoformação assim como moldagem por injeção.

Exemplo 1

Prepara-se uma mistura de 81,51 por cento em peso de polipropileno muito cristalino preparado de acordo com os ensinamentos de WO 2004/033509 A1 tendo um MFR total 12 (o polipropileno muito cristalino sendo uma mistura de 40 por cento em peso de material de MFR 4 preparado de acordo com o Exemplo 2 da patente '509 e 60 por cento em peso de material de MFR 20 preparado de acordo com o Exemplo 3 da patente '509) e 17,84 por cento em peso de copolímero marca AFFINITY PL-1880G de The Dow Chemical Company (tendo uma densidade de $0,902 \text{ g/cm}^3$), 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944 de Ciba, 0,1 por cento em peso de antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de Great Lakes Chemical, usando uma extrusora de duas hélices W&P ZSK de 25 mm e molda-se em placas retangulares usando uma máquina de moldagem por injeção Demag de 100 ton.

Deposita-se sobre as placas, os revestimentos de organossiloxano (VPP ou $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) usando um aparelho PECVD acoplado de modo capacitivo semelhante àquele descrito na patente '786 acima citada. O suprimento de potência opera na frequência de 40 kHz e potência máxima de 2 kW. Os materiais precursores são tetrametil di-siloxano (TMDSO) e oxigênio. Os parâmetros de processo incluem potência aplicada, taxas de fluxo de TMDSO e oxigênio, tempo de deposição e parâmetro composto W/FM, que corresponde à energia de plasma por unidade de massa de mistura precursora. Calcula-se W/FM em unidades de kJ/kg para a mistura binária de TMDSO e oxigênio pela seguinte fórmula:

$$\frac{W}{F_{\text{TMDSO}}M_{\text{TMDSO}} + F_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2}} \times 1.34 \times 10^3$$

na qual W é potência, F é taxa de fluxo e M é peso molecular. O peso molecular de TMDSO e o de oxigênio são 134 g/mol e 32 g/mol, respectivamente. A tabela seguinte mostra um exemplo dos parâmetros de processo de plasma para deposição de SiO_xC_yH_z.

Amostra #	Potência (W)	Pressão (m Torr)	TMDSO (cm ³)	O ₂ (cm ³)	Tempo (min)	W/FM (kJ/kg)	Espessura (nm)
5C04083001	800	5	50	40	10	134	500
5C04082001	800	5	50	40	5	134	270
5C04082201	800	5	50	40	1	134	50

As placas revestidas são então submetidas ao teste de aderência de puxão de fita hachurada (ASTM D-3359). Os resultados de teste correspondem à porcentagem de revestimento delaminado (0 = maior que 65 por cento; 1 = 35-65 por cento; 2 = 15-35 pro cento; 3 = 5-15 por cento; 4 = menos que 5 por cento; e 5 = essencialmente 0 por cento).

A placa tendo um revestimento de VPP de espessura de 500 nm tem uma classificação de aderência hachurada de 4. A placa tendo um revestimento de VPP de espessura de 250 nm tem uma classificação de aderência hachurada de 4,5. A placa tendo um revestimento de VPP de espessura de 50 nm tem uma classificação de aderência hachurada de 5.

Exemplo 2

Prepara-se uma mistura de 81,51 por cento em peso de polipropileno muito cristalino preparado de acordo com os ensinamentos de WO 2004/033509 A1 tendo um MFR total 12 (o polipropileno muito cristalino sendo uma mistura de 40 por cento em peso de material de MFR 4 preparado de acordo com o Exemplo 2 da patente '509 e 60 por cento em peso de material de MFR 20 preparado de acordo com o Exemplo 3 da patente '509) e 17,84 por cento em peso de copolímero marca AFFINITY PL-1880G de The Dow Chemical Company (tendo uma densidade de 0,902 g/cm³), 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944

de Ciba, 0,1 por cento em peso de antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de
 5 Great Lakes Chemical, usando uma extrusora de duas hélices W&P ZSK de 25 mm e molda-se em placas retangulares usando uma máquina de moldagem por injeção Demag de 100 ton.

Deposita-se sobre as placas, os revestimentos de dióxido de silício (SiO_x) usando um aparelho PECVD acoplado de modo capacitivo semelhante àquele descrito na patente '786 acima citada. O suprimento de potência opera na frequência de 40 kHz e potência máxima de 2 kW. Os materiais precursores são tetrametil di-siloxano (TMDSO) e oxigênio. Os parâmetros de processo incluem potência aplicada, taxas de fluxo de TMDSO e oxigênio, tempo de deposição e parâmetro composto W/FM, que corresponde à energia de plasma por unidade de massa de mistura precursora. Calcula-se W/FM em unidades de kJ/kg para a
 15 mistura binária de TMDSO e oxigênio pela seguinte fórmula:
 20

$$\frac{W}{F_{\text{TMDSO}}M_{\text{TMDSO}} + F_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2}} \times 1.34 \times 10^3$$

onde W é potência, F é taxa de fluxo e M é peso molecular. O peso molecular de TMDSO e o de oxigênio são 134 g/mol e 32 g/mol, respectivamente. A tabela seguinte
 25 mostra um exemplo dos parâmetros de processo de plasma para deposição de SiO_x numa das placas revestidas com VPP:

Amostra #	Potência (W)	Pressão (m Torr)	TMDSO (cm^3)	O ₂ (cm^3)	Tempo (min)	W/FM (kJ/kg)	Espessura (nm)
5C04082702	1584	10	10	200	10	274	65
5C04082701	1584	10	10	200	5	274	31
5C04090202	1584	10	10	200	1	274	9,1

As placas revestidas com SiO_x são então submetidas ao teste de aderência de puxão de fita hachurada (ASTM D-3359). Os resultados de teste correspondem à porcentagem
 30

de revestimento delaminado (0 = maior que 65 por cento; 1 = 35-65 por cento; 2 = 15-35 por cento; 3 = 5-15 por cento; 4 = menos que 5 por cento; e 5 = essencialmente 0 por cento).

5 A placa tendo um revestimento de SiO_x de espessura de 65 nm tem uma classificação de aderência hachurada de 4. A placa tendo um revestimento de SiO_x de espessura de 31 nm tem uma classificação de aderência hachurada de 5. A placa tendo um revestimento de SiO_x de espessura de 9 nm
10 tem também uma classificação de aderência hachurada de 5.
Exemplos 3-6

Preparam-se quatro composições tendo um pacote aditivo de 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944 de Ciba, 0,1 por cento em peso de
15 antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de Great Lakes Chemical, usando uma extrusora de duas hélices W&P ZSK de 25 mm e molda-se em placas
20 retangulares usando uma máquina de moldagem por injeção Demag de 100 ton. Prepara-se o HCPP de amostras 43, 23 e 34 de acordo com os ensinamentos de WO 2004/033509 A1 tendo um MFR total 12 (o polipropileno muito cristalino sendo uma mistura de 40 por cento em peso de material de
25 MFR 4 preparado de acordo com o Exemplo 2 da patente '509 e 60 por cento em peso de material de MFR 20 preparado de acordo com o Exemplo 3 da patente '509). Prepara-se o HCPP da amostra 37 de acordo com os ensinamentos do Exemplo 2 de WO 2004/033509 A2 modificado para suprimento
30 de hidrogênio no reator de polimerização para reduzir o peso molecular do polímero evidenciado pelo MFR de 1,5. Não se declaram os valores X e Y de componente (II) da amostra 23 (mas o componente (II) da amostra 23 é o polímero marca DOW AFFINITY PL 1880). Não se declaram os
35 valores X e Y da amostra 34 (mas o componente (II) da amostra 34 é o polímero de marca Exxon Mobil Exact 3128). O componente (II) da amostra 37 é o polímero marca

Dupont-Dow ENGAGE ENR 7086.

Amostra #	% HCPP/MFR	%comonômero/MI/Tipo/Composição/densidade
43	81,5/12	18/2/EP/15%E, 85%P/0,859
23	81,5/12	18/1/EO/83,5%E, 16,5%O/0,902
34	81,5/12	18/1,2/EB/X%E, Y%B/0,90
37	81,5/1,5	18/0,22/EB/X%E, Y%B/0,902

onde HCPP é polipropileno muito cristalino (HCPP é (I) das reivindicações), MPF é o índice de fluxo de matéria fundida, Comonômero é (II) das reivindicações, MI é o índice de fusão, E é etileno, P é propileno, O é octeno, B é buteno e a densidade está em g/cm³.

Revestem-se as placas tal como descrito no Exemplo 1 por 5 e 10 minutos com os seguintes resultados de teste de aderência de fita.

Amostra #	Tempo de revestimento(min)	Resultado de teste de aderência de fita
43	5	4
43	10	2,5
23	5	5
23	10	4
34	5	5
34	10	3
37	5	4
37	1	3

10 Exemplo 7

Prepara-se uma composição polimérica tendo um pacote aditivo de 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944 de Ciba, 0,1 por cento em peso de antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de Great Lakes Chemical, 79,35 por cento de copolímero de impacto muito cristalino tendo uma MFR de 12 (consistindo de fase de homopolímero de PP muito cristalino e uma borracha no reator tal como detalhado no fim deste Exemplo 7) e 20 por cento de copolímero aleatório (polímero marca Dow DS6D82) usando uma extrusora de duas hélices W&P ZSK de 25 mm e molda-se em placas retangulares usando uma máquina de moldagem por

injeção Demag de 100 ton.

As placas são revestidas tal como descrito no Exemplo 1 por 5 e 10 minutos com os seguintes resultados de teste de aderência de fita.

Tempo de revestimento (min)	Resultado de teste de aderência de fita
5	4
10	4

5 O copolímero de polipropileno de impacto é produzido num sistema de reação consistindo de um reator de pré-polimerização de tanque agitado de fase volumosa (propileno condensado), um reator de alça de fase volumosa, e um reator de leito fluidizado de fase gasosa.

10 Um catalisador Ziegler-Natta, que inclui uma espécie metálica ativa catalítica de titânio sobre um suporte de cloreto de magnésio, que é obtenível comercialmente como Toho Série C, grupo JC e pode ser adquirido de Toho Titanium Ltd., é suspenso em óleo mineral branco

15 Hydrobrite® 380, adquirido de Crompton-Witco, a 1,4 por cento em peso e armazenado num tanque alimentador de catalisador agitado. O catalisador é bombeado num tanque agitado contínuo de 4 litros e misturado por 5 a 20 minutos com um doador externo de alcoxissilano, obtenível

20 comercialmente de Degussa, di-ciclopentil dimetoxi silano (DYNASLAN® 9415), e com um co-catalisador de alquil alumínio, trietil alumínio. Tanto o doador externo como o trietil alumínio são alimentados como soluções a 10 por cento em peso em n-hexano. Do reator de tanque agitado de

25 4 litros, o catalisador, co-catalisador e doador externo flui para um reator de tanque agitado contínuo de 4 galões carregado com propileno líquido. A temperatura desejada do reator é controlada em 15°C controlando a temperatura da água na camisa do recipiente. Do reator de

30 tanque agitado de 4 galões, a pasta semifluida de polímero flui num reator de alça de fase volumosa encamisado de 152 galões, carregado com propileno líquido. A temperatura desejada do reator de alça é controlada a 70°C controlando a temperatura da água da

camisa da alça. A concentração-alvo para o doador externo no propileno líquido, corrigida para sólidos, é 0,3 mmol/L. A concentração-alvo para o co-catalisador no propileno líquido, corrigida para sólidos, é 0,8 mmol/L.

5 Executa-se a polimerização do propileno no reator de alça com sólidos poliméricos em 40 a 45 por cento em peso. Um agente de transferência de cadeia, hidrogênio, é alimentado continuamente no reator, para produzir um polímero de propileno de MFR de 20 g/10 min, medida por

10 ASTM D 1238-01 a 230°C e um peso de 2,16 kg. A corrente de descarga de reator é desgaseificada num recipiente de flasheamento projetado para separar o propileno líquido e leves de processo do produto em pó de polipropileno. O pó desgaseificado é despachado para um reator de fase gasosa

15 de leito fluidizado de 14 polegadas de diâmetro. O monômero e o comonômero servem como o meio reagente e como gás fluidizante. Controla-se a temperatura do reator em 70°C controlando a temperatura de entrada do gás fluidizante recebido. O copolímero de etileno/propileno

20 que é 50 por cento molar de etileno e 50 por cento molar de propileno é produzido no reator de fase gasosa. Controla-se a composição ajustando as taxas de alimentação de etileno e propileno. Controla-se o copolímero de etileno/propileno para 18 por cento em peso

25 do polímero total produzido ajustando a pressão total de monômero e o tempo de permanência de fase gasosa. Determina-se a composição de copolímero e a fração do polímero total por balanço de massa no reator de fase gasosa. Um agente de transferência de cadeia, hidrogênio,

30 é alimentado continuamente no reator, para produzir um polímero de MFR 12 g/10 min, medida por ASTM D 1238-01. A corrente de descarga de reator é desgaseificada num recipiente de flasheamento projetado para separar o etileno e propileno do produto em pó de polipropileno. O

35 pó desgaseificado é despachado para secador térmico rotatório e depois para uma coluna de purga para remover hidrocarboneto residual e para temperar com água o co-

catalisador de trietil alumínio. O polímero purgado é transferido para um alimentador de produto e depois para caixas.

Exemplos 8-11

5 Preparam-se quatro composições tendo um pacote aditivo de 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944 de Ciba, 0,1 por cento em peso de antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical
10 Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de Great Lakes Chemical, usando uma extrusora de duas hélices W&P ZSK de 25 mm e molda-se em placas retangulares usando uma máquina de moldagem por injeção Demag de 100 ton. Prepara-se o HCPP de amostras 39, 40,
15 41 e 32 de acordo com os ensinamentos de WO 2004/033509 A1 tendo um MFR total 12 (sendo uma mistura de 40 por cento em peso de material de MFR 4 preparado de acordo com o Exemplo 2 da patente '509, e 60 por cento em peso de material de MFR 20, preparado de acordo com o Exemplo
20 3 da patente '509).

Amost. #	%HCPP/MFR	%comonômero/MI/Tipo/Composição/densidade
39	94,35/12	5/1/EO/83,5%E, 16,5%O/0,902
40	89,35/12	10/1/EO/83,5%E, 16,5%O/0,902
41	84,35/12	15/1/EO/83,5%E, 16,5%O/0,902
42	79,35/12	20/1/83,5%E, 16,5%O/0,902

Revestem-se as placas tal como descrito no Exemplo 1 por 5 e 10 minutos com os seguintes resultados de teste de aderência de fita.

Amostra #	Tempo de revestimento (min)	Resultado de teste de aderência de fita
39	5	4
39	10	3
40	5	4
40	10	3
41	5	4
41	10	3,5
32	5	5
32	10	4

Exemplo 12

25 Prepara-se uma mistura de 81,51 por cento em peso de

polipropileno muito cristalino preparado de acordo com os ensinamentos de WO 2004/033509 A1 tendo um MFR total de 12 (o polipropileno muito cristalino sendo uma mistura de 40 por cento em peso de material de MFR 4 preparado de acordo com o Exemplo 2 da patente '509 e 60 por cento em peso de material de MFR 20 preparado de acordo com o Exemplo 3 da patente '509) e 17,84 por cento em peso de copolímero marca AFFINITY PL-1880G de The Dow Chemical Company (tendo uma densidade de 0,902 g/cm³), 0,4 por cento em peso de estabilizador de UV marca CHIMASORB 944 de Ciba, 0,1 por cento em peso de antioxidante marca IRGANOX 1010 de Ciba, 0,12 por cento em peso de clarificador MILLAD 3988 de Milliken Chemical Co., e 0,03 por cento em peso de purificador ácido marca DHT4A de Great Lakes Chemical, usando uma extrusora de duas hélices W&P ZSK de 25 mm e molda-se por sopro esticado por injeção nos recipientes alimentáveis a quente. Deposita-se revestimento de multicamadas composto de uma camada de organossiloxano (VPP ou SiO_xC_yH_z) e uma camada de SiO_x sobre a superfície interna do recipiente por um aparelho de PECVD acoplado de modo capacitivo semelhante àquele descrito na patente U.S. nº 6.112.695. Uma fonte de potência de corrente alternada (AC) opera numa frequência de saída de 13,56 MHz e uma potência máxima de 750 W. Os materiais precursores são tetrametil disiloxano (TMDSO) e oxigênio. Os parâmetros de processo incluem potência aplicada, taxas de fluxo de TMDSO e oxigênio, e tempo de deposição. O peso molecular de TMDSO e o de oxigênio são 134 g/mol e 32 g/mol, respectivamente. A tabela seguinte mostra um exemplo dos parâmetros de processo de plasma para deposição de SiO_xC_yH_z e SiO_x.

Amostra #	Revestimento	Potência (W)	Pressão (mTorr)	TMDSO (cm ³)	O ₂ (cm ³)	Tempo (s)	Espessura (nm)
120204-100	VPP	750	50	5	60	7	24
	SiO _x	600	50	2	75	7	30

Submete-se então a superfície interna dos recipientes ao teste de aderência de puxão de fita hachurada (ASTM D-

3359). Os resultados de teste correspondem à porcentagem de revestimento delaminado (0 = maior que 65 por cento; 1 = 35-65 por cento; 2 = 15-35 por cento; 3 = 5-15 por cento; 4 = menos que 5 por cento; e 5 = essencialmente 0 por cento). O recipiente tendo um revestimento interno de VPP/SiO_x tem uma classificação de aderência hachurada de 5 antes e depois de carregar o recipiente a quente.

O carregamento a quente é executado enchendo o recipiente com água a 85°C, permitindo permanecer por 1 minuto antes de capear, permitindo permanecer por mais 1 minuto antes de imergir num banho de gelo por mais 5 minutos, e finalmente permitir o recipiente equilibrar em ar na temperatura ambiente.

A taxa de transmissão de oxigênio (OTR) foi medida por MOCON numa temperatura controlada ambiente de 23°C e umidade relativa de 40 por cento. Um recipiente não revestido foi medido com uma OTR de 0,87 cm³/garrafa/dia antes de ser carregado a quente e 0,80 cm³/garrafa/dia depois de carregado a quente. O recipiente revestido com VPP/SiO_x foi medido com uma OTR de 0,047 cm³/garrafa/dia antes de ser carregado a quente e 0,078 cm³/garrafa/dia depois de carregado a quente. Para comparação, um recipiente carregado a quente não revestido semelhante composto de resina PET foi medido com foi medido com uma OTR de 0,051 cm³/garrafa/dia.

Conclusão

Embora esta invenção tenha sido descrita como tendo aspectos preferidos, a presente invenção pode ser ainda modificada dentro do espírito e abrangência desta divulgação. Portanto, este pedido tem a intenção de cobrir quaisquer variações, usos, ou adaptações da presente invenção usando os princípios gerais aqui divulgados. Adicionalmente, este pedido tem a intenção de cobrir tais saídas do presente divulgação quando estiverem dentro da prática conhecida e habitual na técnica à qual esta invenção pertence e que caem dentro dos limites das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um revestimento sobre um objeto, o revestimento tendo uma classificação de aderência hachurada melhor que 3 de acordo com o teste de
5 ASTM D-3359, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: (a) polimerizar por plasma um composto organossilícico em condições para depositar uma camada de poliorganossiloxano sobre o objeto, a camada de poliorganossiloxano sendo mais espessa que 5 nm; e/ou (b)
10 polimerizar por plasma um composto organossilícico em condições para depositar uma camada de óxido de silício diretamente no objeto ou sobre uma camada de poliorganossiloxano preparada de acordo com a etapa (a), a camada de óxido de silício sendo mais espessa que 5 nm
15 sendo que o objeto compreende uma composição polimérica consistindo de (I) de 99 a 50 por cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cento em peso de unidades monoméricas contendo três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo
20 consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segundo copolímero compreendendo unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de
25 carbono e alfa olefinas contendo de quatro a doze átomos de carbono e opcionalmente até 10 por cento em peso de um monômero de dieno contendo menos que treze átomos de carbono; ou o objeto compreende uma composição polimérica alternativa consistindo de (III) de 1 a 50 por cento em
30 peso de um copolímero de propileno e até 10 por cento em peso de um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de
35 uma mistura de homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina contendo dois átomos de carbono e/ou de

quatro a doze átomos de carbono.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a camada de poliorganossiloxano estar presente e compreender $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, onde x está na faixa de 1,0 a 2,4, y está na faixa de 0,2 a 2,4, e z está na faixa de 0 a 4.
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-2, caracterizado pelo fato de a camada de óxido de silício estar presente e compreender SiO_x , onde x está na faixa de 1,5 a 2,4.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato de a classificação de aderência hachurada ser melhor que 4.
5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato de a classificação de aderência hachurada ser essencialmente 5.
6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato de a densidade do componente (II), se presente, estar entre 0,85 e 0,93 g/cm^3 (grama por centímetro cúbico).
7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato de a densidade do componente (II), se presente, estar entre 0,854 e 0,92 g/cm^3 .
8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato de a densidade do componente (II), se presente, estar entre 0,86 e 0,91 g/cm^3 .
9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente (II), se presente, estar entre 0,1 e 500, determinado pelo método ASTM D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg.
10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente (II), se presente, estar entre 0,2

e 100, determinado pelo método ASTM D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente (II), se presente, estar entre 0,3 e 50, determinado pelo método ASTM D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizado pelo fato de a taxa de fluxo de matéria fundida da composição polimérica estar entre 0,1 e 500 g/10 min (grama por 10 minutos), determinada pelo método ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizado pelo fato de a taxa de fluxo de matéria fundida da composição polimérica estar entre 0,2 e 150 g/10 min, determinada pelo método ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizado pelo fato de a taxa de fluxo de matéria fundida da composição polimérica estar entre 0,3 e 100 g/10 min, determinada pelo método ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-14, caracterizado pelo fato de a camada de poliorganossiloxano estar presente e ter uma espessura menor que 1000 nm e a camada de óxido de silício também estar presente e ter uma espessura menor que 100 nm.

16. Artigo de manufatura, caracterizado pelo fato de compreender: (A) um corpo compreendendo uma composição polimérica consistindo de (I) de 99 a 50 por cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cento em peso de unidades monoméricas contendo três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segundo copolímero

compreendendo unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e alfa olefinas contendo de quatro a doze átomos de carbono e opcionalmente até 10 por cento em peso de um monômero de dieno contendo menos que treze átomos de carbono; ou o corpo compreendendo uma composição polimérica alternativa compreendendo (III) de 1 a 50 por cento em peso de um copolímero de propileno e até 10 por cento em peso de um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de uma mistura de homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de um copolímero aleatório de propileno e uma alfa olefina contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono; (B) um revestimento sobre o corpo, sendo que o revestimento compreende uma camada de poliorganossiloxano mais espessa que 5 nm, ou uma camada de óxido de silício mais espessa que 10 nm, ou uma camada de óxido de silício mais espessa que 10 nm sobrepondo uma camada de poliorganossiloxano mais espessa que 5 nm, sendo que o artigo tem uma classificação de aderência hachurada de acordo com o teste de ASTM D-3359 da camada de poliorganossiloxano, da camada de óxido de silício ou de ambas sobre o corpo maior que 3.

17. Artigo de manufatura, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de classificação de aderência hachurada ser maior que 4.

18. Artigo de manufatura, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de classificação de aderência hachurada ser essencialmente 5.

19. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-18, caracterizado pelo fato de a camada de poliorganossiloxano estar presente e compreender $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, onde x está na faixa de 1,0 a 2,4, y está na faixa de 0,2 a 2,4, e z está na faixa de 0 a 4.

20. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-19, caracterizado pelo fato de a camada de óxido de silício estar presente e compreender SiO_x , onde x está na faixa de 1,5 a 2,4.
- 5 21. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-20, caracterizado pelo fato de o corpo ser extrudado.
22. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-20, caracterizado pelo fato de o corpo
10 ser moldado.
23. Artigo de manufatura, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de o corpo ser um recipiente moldado.
24. Artigo de manufatura, de acordo com a reivindicação
15 23, caracterizado pelo fato de o recipiente moldado ser uma garrafa moldada.
25. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-24, caracterizado pelo fato de a camada de poliorganossiloxano estar presente e ter uma espessura
20 menor que 1000 nm e a camada de óxido de silício também estar presente e ter uma espessura menor que 100 nm.
26. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-25, caracterizado pelo fato de a densidade do componente (II), se presente, estar entre
25 0,854 e 0,92 g/cm³.
27. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-25, caracterizado pelo fato de a densidade do componente (II), se presente, estar entre 0,86 e 0,91 g/cm³.
- 30 28. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-25, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente (II), se presente, estar entre 0,1 e 500, determinado pelo método ASTM D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg.
- 35 29. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-25, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente (II), se presente, estar entre 0,2

e 100, determinado pelo método ASTM D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg.

30. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-25, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente (II), se presente, estar entre 0,3 e 50, determinado pelo método ASTM D 1238-01 a 190°C com um peso de 2,16 kg.

31. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-30, caracterizado pelo fato de a taxa de fluxo de matéria fundida da composição polimérica estar entre 0,1 e 500 g/10 min, determinada pelo método ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg.

32. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-30, caracterizado pelo fato de a taxa de fluxo de matéria fundida da composição polimérica estar entre 0,2 e 150 g/10 min, determinada pelo método ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg.

33. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-30, caracterizado pelo fato de a taxa de fluxo de matéria fundida da composição polimérica estar entre 0,3 e 100 g/10 min, determinada pelo método ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg.

34. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21-24, caracterizado pelo fato de a taxa de transmissão de oxigênio através do recipiente ou garrafa determinada por mensuração de MOCON a 23°C e 40 por cento de umidade relativa ser reduzida por um fator maior que cinco vezes em comparação com um recipiente não revestido.

35. Artigo de manufatura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21-24, caracterizado pelo fato de a taxa de transmissão de oxigênio através do recipiente ou garrafa determinada por mensuração de MOCON a 23°C e 40 por cento de umidade relativa após encher o recipiente com um líquido aquecido a 85 °C seguido por resfriamento até a temperatura ambiente ser reduzida por um fator maior que duas vezes em comparação com um recipiente não

revestido cheio com líquido aquecido a 85°C seguido por resfriamento até a temperatura ambiente.

36. Artigo de manufatura, de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de a taxa de transmissão de oxigênio através do recipiente ou garrafa determinada por mensuração de MOCON a 23°C e 40 por cento de umidade relativa ser reduzida por um fator maior que dezoito vezes em comparação com um recipiente não revestido.

37. Artigo de manufatura, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de a taxa de transmissão de oxigênio através do recipiente ou garrafa determinada por mensuração de MOCON a 23°C e 40 por cento de umidade relativa após encher o recipiente com um líquido aquecido a 85 °C seguido por resfriamento até a temperatura ambiente ser reduzida por um fator maior que dez vezes em comparação com um recipiente não revestido cheio com líquido aquecido a 85°C seguido por resfriamento até a temperatura ambiente.

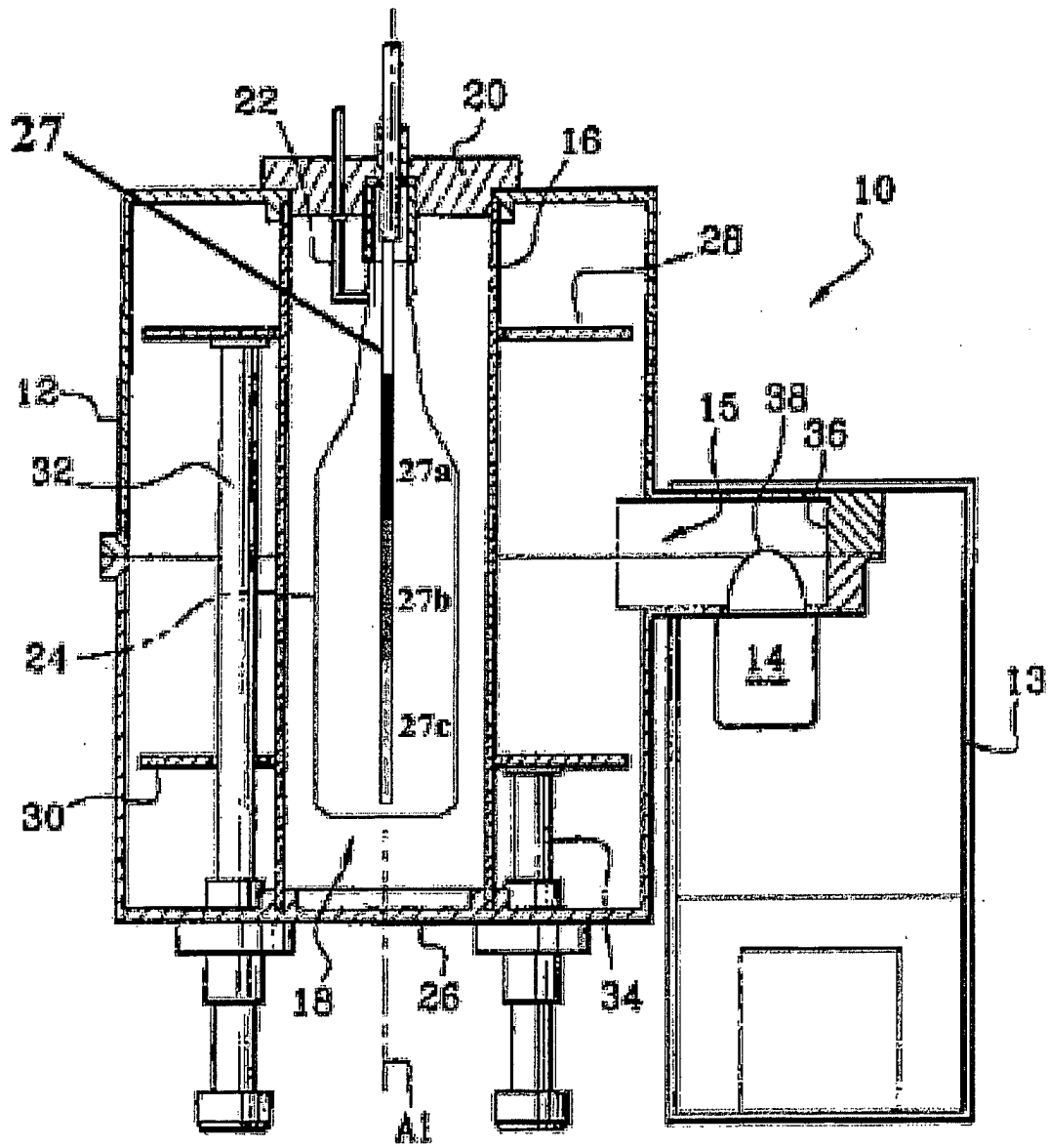


FIG. 1

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UM REVESTIMENTO SOBRE UM OBJETO E ARTIGO DE MANUFATURA"

5 Processo para preparar um revestimento aderente sobre um objeto (assim como sobre o objeto revestido) primeiro polimerizando por plasma um primeiro composto organossilícico em condições para depositar uma camada de poliorganossiloxano sobre o objeto, e/ou depois polimerizando por plasma um composto organossilícico em 10 condições para depositar uma camada de óxido de silício diretamente no objeto ou sobre uma camada de poliorganossiloxano, o objeto compreendendo uma composição polimérica consistindo de (I) de 99 a 50 por cento em peso de um polímero tendo mais que 90 por cento 15 em peso de unidades monoméricas contendo três átomos de carbono e opcionalmente unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (II) de 1 a 50 por cento em peso de um segundo 20 copolímero compreendendo unidades monoméricas selecionadas do grupo consistindo de alfa olefinas contendo dois átomos de carbono e alfa olefinas contendo de quatro a doze átomos de carbono e opcionalmente até 10 por cento em peso de um monômero de dieno contendo menos 25 que treze átomos de carbono; ou o objeto compreendendo uma composição polimérica alternativa consistindo de (III) de 1 a 50 por cento em peso de um copolímero de propileno e até 10 por cento em peso de um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa olefinas 30 contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono, e (IV) de 99 a 50 por cento em peso de um copolímero de impacto consistindo de uma mistura de homopolímero de polipropileno com até 50 por cento em peso de copolímero aleatório de propileno e uma alfa 35 olefina contendo dois átomos de carbono e/ou de quatro a doze átomos de carbono.