



(11) Número de Publicação: **PT 2010380 E**

(51) Classificação Internacional:
B32B 9/02 (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2007.04.11	(73) Titular(es): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH & CO. KG WERNER-HEISENBERG-STRASSE 32 46446 EMMERICH DE
(30) Prioridade(s): 2006.04.14 DE 102006018060	
(43) Data de publicação do pedido: 2009.01.07	
(45) Data e BPI da concessão: 2009.12.23 040/2010	(72) Inventor(es): HARALD SCHMIDT DE CHRISTOPH HESS DE JOHANNES MATHAR NL RALF HACKFORT DE
	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PELÍCULA DE MÚLTIPLAS CAMADAS E PROCESSO PARA O SEU FABRICO**

(57) Resumo:

RESUMO**"PELÍCULA DE MÚLTIPLAS CAMADAS E PROCESSO PARA O SEU
FABRICO"**

É apresentada e descrita uma película de múltiplas camadas, especialmente utilizada para embalar, compreendendo pelo menos uma primeira camada A e pelo menos uma segunda camada B, incluindo a primeira camada A um poliéster termoplástico, e incluindo a camada B um amido termoplástico. A película de múltiplas camadas de acordo com a invenção é caracterizada pelas excelentes propriedades de barreira, baixa sensibilidade à humidade e uma boa resistência mecânica.

DESCRIÇÃO**"PELÍCULA DE MÚLTIPLAS CAMADAS E PROCESSO PARA O SEU
FABRICO"**

A invenção refere-se a uma película de múltiplas camadas, principalmente para fins de embalagem, que inclui pelo menos duas camadas A e B. A invenção refere-se ainda a um processo para fabricar a película de múltiplas camadas, assim como, materiais de embalagem fabricados a partir desta.

Já se conhecem películas de múltiplas camadas do tipo inicialmente mencionado, que são por exemplo utilizadas na embalagem de produtos alimentares e outros bens. Para embalar produtos alimentares sensíveis ao oxigénio é ainda necessário que as películas apresentem uma baixa permeabilidade ao oxigénio. Este tipo de películas é também designado de "películas protectoras". São, por exemplo, utilizadas na embalagem de carne fresca ou fruta e legumes, cuja conservação pode ser substancialmente prolongada pelo ajuste preciso da protecção contra o gás, principalmente a protecção contra o oxigénio e/ou o vapor de água. A maior parte das películas protectoras utilizadas hoje em dia na indústria de embalagens é feita em plástico obtido à base de petroquímicos.

Por razões económicas e ecológicas, há cada vez mais necessidade de películas adequadas em matérias-primas renováveis e/ou biologicamente degradáveis.

A presente invenção pretende disponibilizar uma película de múltiplas camadas do tipo inicialmente mencionado, que possui boas propriedades protectoras e que

deriva de matérias-primas renováveis e/ou é biodegradáveis. A película deve ainda apresentar uma suficiente resistência mecânica, ser sensível à humidade, ser económica e transparente, dependendo da utilização.

Este objectivo é alcançado, em conformidade com a invenção, através de uma película de múltiplas camadas do tipo definido na reivindicação 1.

As subreivindicações descrevem versões privilegiadas da invenção.

Uma característica essencial da película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção tem a ver com o facto da estrutura da sua camada conter, por um lado, poliéster termoplástico (camada A) e, por outro lado, amido termoplástico (camada B). Verificou-se, surpreendentemente, que as películas de múltiplas camadas, que contêm esta combinação de material, apresentam características muito boas como películas de embalagem.

As películas em conformidade com a invenção distinguem-se pelas características protectoras e apresentam, principalmente, uma baixa permeabilidade ao oxigénio e ao dióxido de carbono. As películas apresentam ainda uma excelente resistência mecânica, assim como, uma baixa sensibilidade à humidade. Se desejar, podem produzir-se, com a estrutura de camadas em conformidade com a invenção, películas (que se podem puxar e dobrar) particularmente transparentes.

A película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção caracteriza-se por uma excelente resistência mecânica e pode ser facilmente trabalhada para fabricar embalagens. A estrutura de camadas em conformidade com a invenção permite, assim, obter por exemplo valores de

resistência à tracção, segundo DIN 53455, entre 10 e 40 N/mm², principalmente entre 15 e 30 N/mm².

As películas de múltiplas camadas em conformidade com a invenção distinguem-se ainda por excelentes características protectoras. Deste modo, a película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção possui, preferencialmente, uma permeabilidade ao oxigénio (segundo ASTM F 1927-98) a 23°C, 50% de humidade relativa e 400µm de espessura da película entre 1 e 50, principalmente 1,5 a 20cm³/m² d, ou melhor ainda entre 2 e 10cm³/m² d. A película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção apresenta ainda, preferencialmente, uma permeabilidade ao vapor de água (segundo ASTM F 1249) a 23°C, 75% de humidade relativa e 400µm de espessura da película entre 1 e 100, principalmente entre 2 e 10cm³/m² d. Por fim, a película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção possui, preferencialmente, uma permeabilidade ao dióxido de carbono (segundo ASTM D 1434) a 23°C, 50% de humidade relativa e 400µm de espessura da película entre 0,5 e 5, principalmente entre 1 e 2,5cm³/m² d. Devido às características protectoras anteriormente mencionadas, a película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção é excelente como película protectora para fins de embalagem.

A película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção pode apresentar uma espessura à escolha, mas que depende decisivamente da finalidade pretendida e das características desejadas da película. Para fins de embalagem, a película apresenta, preferencialmente, uma espessura total entre 10 e 2000µm, principalmente entre 100 e 2000µm, mas melhor ainda entre 200 e 800µm, possuindo

cada uma das camadas uma espessura entre 5 e 1000µm, principalmente entre 10 e 1000µm, preferencialmente entre 20 e 700µm, mas melhor ainda entre 10 e 700µm. As películas de sopro com base em múltiplas camadas apresentam, preferencialmente, uma espessura total entre 30 e 100µm.

As embalagens produzidas a partir das películas de múltiplas camadas em conformidade com a invenção podem ter uma espessura qualquer. As caixas fabricadas a partir das películas de múltiplas camadas em conformidade com a invenção para embalar produtos alimentares apresentam, preferencialmente, uma espessura total entre 350 e 400µm, e as respectivas películas da tampa têm, preferencialmente, uma espessura entre 30 e 100µm.

A película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção compreende, pelo menos, uma camada A e, pelo menos, uma camada B. Para além disso, a película em conformidade com a invenção pode incluir as camadas que quiser. De acordo com uma versão particularmente privilegiada da invenção, a película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção apresenta, pelo menos, duas camadas A, assim como, uma camada B, que se encontra preferencialmente entre as duas camadas A. Uma película de múltiplas camadas destas possui a seguinte estrutura de camadas: camada A - camada B - camada A.

Numa estrutura de camadas destas, a camada A pode ficar directamente adjacente à camada B. Porém, podem estar previstas uma ou várias camadas como camadas intermédias, como por exemplo uma ou várias camadas de agentes aderentes. Os profissionais conhecem este tipo de camadas de agentes aderentes H, que são preferencialmente de co-polímeros em bloco. A camada de agentes aderentes H fica,

no seu lado superficial, preferencial e directamente junto à camada A, e no seu outro lado superficial fica directamente junto à camada B, servindo para melhorar a aderência entre as camadas A e B. A seguinte estrutura de camadas pode ser um exemplo de uma película de múltiplas camadas com camadas de agentes aderentes, em conformidade com a invenção: camada A - camada de agentes aderentes H - camada B - camada de agentes aderentes H - camada A.

Em função da finalidade pretendida, a película pode ainda incluir outras camadas A e/ou B. É também, por exemplo, possível uma película de múltiplas camadas com a seguinte estrutura de camadas: camada A - camada B - camada A - camada B - camada A. Devido à dupla camada B, uma película destas tem ainda outras características protectoras melhoradas. Entre cada uma das camadas, pode ainda prever-se uma camada de agentes aderentes H.

De acordo com a invenção, está previsto a camada A da película de múltiplas camadas conter, pelo menos, um poliéster termoplástico. A selecção do poliéster termoplástico não fica limitada. Podem utilizar-se, tanto poliésteres alifáticos, como aromáticos, assim como, os seus co-polímeros e/ou misturas.

Os poliésteres termoplásticos são geralmente conhecidos e, por exemplo, descritos em Oberbach et al. "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", 29^a Ed., Hanser-Verlag, Munique (2004).

De acordo com uma versão privilegiada da invenção, trata-se no poliéster termoplástico contido na camada A, de um poliéster termoplástico biodegradável conforme EN 13432.

No poliéster termoplástico pode tratar-se, principalmente, de um biopolímero com base num ou mais ácidos de hidroxicarboxílico.

De acordo com a invenção, os poliésteres termoplásticos particularmente adequados são poli[hidroxiálcanoato] (PHA), poli[alquilensuccinato] (PAS), como p. ex. poli[butilenosuccinato] (PBS), poli[alquiltereftalato] (PAT), como p. ex. poli[etilenotereftalato] (PET), co-poliéster alifático-aromático e/ou poli[p-dioxanona] (PPDO), assim como, seus co-polímeros e misturas. Pode ainda ponderar-se a utilização do poliéster biopropanediol (Bio-PDO) sozinho ou combinado com outros poliésteres termoplásticos.

De acordo com uma versão particularmente privilegiada da invenção, a camada A contém, pelo menos, um poli[hidroxiálcanoato] (PHA) como poliéster termoplástico. Exemplos de poli[hidroxiálcanoatos] adequados são poli[hidroxietanoato], como p. ex. ácido poliglicólico (PGA), poli[hidroxiopropanoato], como p. ex. ácido poliláctico (PLA), poli[hidroxibutanoato], como p. ex. ácido polihidroxiбутírico (PHB), poli[hidroxi-pentanoato], como p. ex. polihidroxi-valerato (PHV) e/ou poli[hidroxi-hexanoato], como p. ex. policaprolactona (PCL), assim como, seus co-polímeros e misturas.

Um poliéster termoplástico particularmente adequado em conformidade com a invenção é o ácido poliláctico (PLA). PLA é um poliéster biodegradável, que pode ser produzido a partir do açúcar, através de uma síntese de vários níveis. Para isso, o açúcar é fermentado em ácido láctico, que é, normalmente, polimerizado em PLA, através do nível intermédio. PLA é transparente, cristalino, rígido, possui

uma elevada resistência mecânica e pode ser trabalhado com os convencionais processos termoplásticos. Polímeros adequados com base em PLA são, por exemplo, descritos nos documentos US 6 312 823, US 5 142 023, US 5 274 059, US 5 274 073, US 5 258 488, US 5 357 035, US 5 338 822 e US 5 359 026. De acordo com a invenção, o PLA pode ser utilizado, tanto como material virgem como em forma de material reciclado.

Outro poliéster termoplástico particularmente adequado é o ácido polihidroxibutírico (PHB). PHB pode ser constituído, na natureza, por inúmeras bactérias, como uma substância de acumulação e de reserva. Em conformidade com isto, é possível o fabrico técnico de PHB através de bactérias. Polímeros adequados com base em PHB são, por exemplo, descritos nos documentos US 4 393 167, US 4 880 592 e US 5 391 423.

Como material para a camada A da presente invenção, utilizam-se principalmente os "polímeros de poliéster alifáticos" descritos no documento US 6 312 823, sendo feita aqui especial referência à sua descrição e que passam a fazer parte do objecto da presente divulgação.

Co-polímeros adequados ou misturas dos referidos poliésteres termoplásticos são, por exemplo, misturas ou co-polímeros de policaprolactona/polibutilenosuccinato (PCL/PBS), co-polímeros de ácidos polihidroxibutíricos/polihidroxicvalerato (PHB/PHV), polihidroxibutiratovalerato (PHBV), misturas ou co-polímeros de polibutilenosuccinato/polibutileno adipato (PBS/PBA), co-polímeros de polietilenotereftalato/polietilenosuccinato (PET/PES) e/ou

co-polímeros de polibutilenotereftalato/polibutileno adipato (PBT/PBA).

A camada A pode, para além do poliéster termoplástico e dos meios auxiliares de tratamento, conter ainda outros componentes. A camada A pode ser constituída, principalmente, por uma mistura de vários polímeros. A camada A pode ainda conter aditivos habituais, como p. ex. flexibilizadores, estabilizadores, produtos anti-chama e/ou materiais de enchimento. Além disso, pode ser adicionado à camada A um agente aderente, que pode servir principalmente para melhorar a aderência entre a camada A e B. A camada A contém, preferencialmente um poliéster termoplástico numa quantidade de, pelo menos, 20% de peso, ou preferencialmente 30%, 40%, 50%, 60%, 80%, 90% ou 95% de peso relativamente ao peso total da camada A. Esta camada é, vantajosamente, composta no essencial por poliéster termoplástico.

O profissional conhece, geralmente, os meios auxiliares de tratamento que podem ser utilizados em conformidade com a invenção.

Os meios auxiliares de tratamento adequados em conformidade com a invenção são os polímeros com uma estrutura de polímero (Backbone), que é funcionalizada ou modificada com grupos reactivos. Este tipo de polímeros é também designado de "polímeros funcionalizados". Os meios auxiliares de tratamento utilizados em conformidade com a invenção possuem, preferencialmente, um peso molecular até 200.000, principalmente até 100.000.

Em princípio, podem utilizar-se como esqueleto de polímero (Backbone) para os meios auxiliares de tratamento, qualquer polímero, que possa ser misturado com pelo menos

um componente de polímero (p. ex. PLA) de pelo menos uma camada da película de múltiplas camadas (p. ex. camada A). Possíveis estruturas de polímero para os meios auxiliares de tratamento são, por exemplo etilenovinilacetato (EVA), polietileno (PE), polipropileno (PP), etilacrilato, poliéster (p. ex. PLA), assim como, suas misturas e/ou co-polímeros (p. ex. co-polímero de polietileno-metilacrilato ou co-polímero de polietileno-butilacrilato).

Em princípio, utiliza-se como grupo reactivo para os meios auxiliares de tratamento em conformidade com a invenção, qualquer grupo reactivo adequado para reagir quimicamente com, pelo menos, um componente de polímero (p. ex. TPS) de pelo menos uma camada da película de múltiplas camadas (p. ex. camada B). Grupos reactivos adequados são, por exemplo, os anidridos maleicos e/ou outros anidridos de ácidos carboxílicos adequados ou ácidos dicarboxílicos ou outros ácidos polibásicos.

A estrutura de polímero (Backbone) está, preferencialmente, modificada com grupos reactivos numa quantidade de 0,01 a 7% de peso ou de 0,1 a 5% de peso ou, preferencialmente de 0,3 a 4% de peso relativamente à composição total dos meios auxiliares de tratamento. De preferência, os grupos reactivos estão enxertados na estrutura de polímero (Backbone).

Este tipo de meios auxiliares de tratamento pode ser, por exemplo, adquirido sob o nome comercial de Lotader[®] e Orevac[®] (Arkema Inc., EUA), Fusabond[®], Biomax strong[®] e Bynel[®] (DuPont, EUA) e Plexar[®] (Equistar Chemical Company, EUA).

Os meios auxiliares de tratamento são aplicados numa quantidade até 5% de peso ou de 0,01 a 2% de peso ou

preferencialmente de 0,1 a 1,5% de peso ou, melhor ainda, de 0,2 a 1% de peso, sendo a melhor opção numa quantidade inferior a 1% de peso relativamente à composição total da respectiva camada. De acordo com uma versão particularmente privilegiada da invenção, é utilizado como meio auxiliar de tratamento para a camada A, um polímero modificado de anidridos maleicos com base em etileno, principalmente um co-polímero de alquil acrilato de polietileno modificado de anidrido maleico.

De acordo com a invenção, verificou-se que a utilização dos referidos meios auxiliares de tratamento, pode não só melhorar a maneabilidade dos polímeros utilizados (moldabilidade na extrusora, homogeneidade das fundições), como também melhorar substancialmente a aderência entre as camadas.

De acordo com a invenção, está ainda previsto a camada B da película de múltiplas camadas conter amido termoplástico.

Conhece-se, de um modo geral, o amido termoplástico ou amido termoplástico tratável (TPS) que é, por exemplo, descrito em pormenor nos documentos EP 0 397 819 B1, WO 91/16375 A1, EP 0 537 657 B1 e EP 0 702 698 B1. Com uma quota de mercado de aprox. 80 por cento, o amido termoplástico constitui um dos mais importantes e usuais substitutos do bioplástico. O amido termoplástico é, geralmente, fabricado a partir do amido nativo, como por exemplo o amido de batata. Para poder tratar o amido termoplástico nativo, é-lhe adicionado um agente plastificante como o sorbitol e/ou glicerina. O amido termoplástico caracteriza-se por um baixo teor em água, preferencialmente inferior a 6% de peso, relativamente ao

peso total do amido termoplástico. O amido termoplástico caracteriza-se ainda, preferencialmente, pela sua estrutura essencialmente amorfa.

De acordo com uma versão privilegiada da invenção, a camada B é obtida a partir, pelo menos parcialmente, do amido termicamente tratável com um teor de água inferior a 6% de peso, preferencialmente inferior a 4% de peso, melhor ainda se for inferior a 3% de peso relativamente à composição total do amido.

Verificou-se que ao utilizar o amido termoplástico tratável com os teores de água indicados (<6% de peso), consegue obter-se uma melhor moldabilidade na extrusora, assim como, uma menor formação de microbolhas na camada. De preferência, o amido termoplástico tratável utilizado apresenta, porém, um teor de água de pelo menos 1% de peso, principalmente pelo menos 1,5% de peso, pois caso contrário podem ocorrer facilmente processos de oxidação termicamente condicionados e, conseqüentemente, indesejadas alterações de cor do produto. Em contrapartida, com um teor de água superior a aprox. 6% de peso, pode ocorrer facilmente a formação de microbolhas, o que também não é desejável.

O amido termoplástico contido na camada B caracteriza-se, preferencialmente, pelo facto de uma película produzida a partir do amido termoplástico apresentar uma resistência à tracção, conforme DIN 53455, de 2 a 10 N/mm², principalmente entre 4 e 8 N/mm² e/ou um alongamento à ruptura, conforme DIN 53455, entre 80 e 200%, principalmente entre 120 e 180%.

De acordo com outra versão privilegiada da invenção, o amido termoplástico pode ser obtido através: (a) da mistura de amido e/ou um derivado do amido com pelo menos 15% de

peso de um flexibilizador, como por exemplo a glicerina e/ou sorbitol, (b) da adição de energia térmica e/ou mecânica e (c), pelo menos parcialmente, da extracção do teor natural em água do amido ou seu derivado para um teor de água inferior a 6% de peso.

A camada B pode conter outros componentes, para além do amido termoplástico. A camada B pode ser constituída, principalmente, por uma mistura de vários polímeros. A camada B pode ainda conter aditivos habituais, como por exemplo flexibilizadores, meios auxiliares de tratamento, estabilizadores, produtos anti-chamas e/ou materiais de enchimento, como em cima descrito para a camada A. A camada B pode conter, particularmente, meios auxiliares de tratamento adequados, como são acima descritos em pormenor relativamente à camada A. Além disso, pode ser adicionado à camada B um agente aderente, que pode servir principalmente para melhorar a aderência entre a camada A e B.

A camada B contém, preferencialmente um amido termoplástico numa quantidade de, pelo menos, 20% de peso, que pode ser principalmente pelo menos 30%, 40%, 50%, 60%, 80%, 90% ou 95% do peso relativamente ao peso total da camada B. Esta camada é, vantajosamente, composta no essencial por amido termoplástico.

De acordo com uma versão da invenção, tanto a camada A como a B são essencialmente compostas por poliéster termoplástico ou amido termoplástico.

A camada B consiste, preferencialmente, de uma mistura de polímero, que contém amido termoplástico e pelo menos um outro material termoplástico, principalmente, um poliéster termoplástico. Como outros materiais termoplásticos, podem ser adicionados, principalmente, os polímeros

biodegradáveis, como o poliéster, amido de poliéster, uretanos de poliéster e /ou álcool de polivinila. O outro material termoplástico, principalmente o poliéster termoplástico, pode estar incluído na mistura de polímero em forma de material reciclado da película de múltiplas camadas. É, por isso, possível produzir a camada B a partir do amido termoplástico e de uma certa quantidade de material reciclado da película de múltiplas camadas, em que o material reciclado pode ser, por exemplo, obtido a partir dos restos de corte resultantes do fabrico da película em conformidade com a invenção. O outro material termoplástico, principalmente o poliéster termoplástico, encontra-se na mistura de polímero, preferencialmente, numa quantidade entre 1 e 30% de peso, principalmente entre 5 e 30% de peso relativamente ao peso total da mistura de polímero.

Uma película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção particularmente privilegiada, é uma película de três camadas do tipo A-B-A, em que a camada A é composta por um polímero com base em PHA (principalmente PLA) e a camada B é composta por um polímero com base em amido termoplástico (ou uma mistura de polímero com amido termoplástico).

A produção da película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção pode ser realizada segundo os processos de fabrico que desejar, como p. ex. calandrar, extrudir ou fundir. Este tipo de processos de fabrico é do conhecimento do profissional e é descrito, por exemplo, em J. Nentwig "Kunststoff-Folien", 2ª Ed., Hanser Verlag, Berlin (2000), Páginas 39 a 63.

As películas de múltiplas camadas em conformidade com a invenção são, preferencialmente, formadas por extrusão, principalmente por extrusão de película de sopro, extrusão de película plana, extrusão de película Cast e/ou moldagem por sopro. O profissional conhece estes processos de fabrico. Podemos encontrar uma descrição detalhada destes processos de fabrico, por exemplo, em J. Nentwig "Kunststoff-Folien", 2ª Ed., Hanser Verlag, Berlin (2000), Pág. 45 a 60, à qual vamos fazer expressamente referência e que passa a objecto da presente divulgação. Os exemplos de produção aí descritos podem também ser transmitidos para o fabrico da película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção. Podem, assim, ser formadas por extrusão, camadas individuais, como também todas as camadas da película. Preferencialmente, todas as camadas da película são formadas por extrusão.

De acordo com uma versão particularmente privilegiada da invenção, a película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção é formada por co-extrusão. O profissional conhece este tipo de processo de co-extrusão ou extrusão de múltiplas camadas. Podemos encontrar uma descrição detalhada do processo de co-extrusão, por exemplo, em J. Nentwig "Kunststoff-Folien", 2ª Ed., Hanser Verlag, Berlin (2000), Pág. 58 a 60, à qual vamos fazer expressamente referência e que passa a objecto da presente divulgação. Os exemplos de produção aí descritos podem também ser transmitidos para o fabrico da película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção.

Assim sendo, a presente invenção refere-se ainda a um processo para produzir uma película de múltiplas camadas, em que esta inclui pelo menos uma camada A, pelo menos uma

camada B, assim como, se necessário outras camadas, principalmente (se necessário) pelo menos uma outra camada A identificada pelos seguintes passos:

- (a) Extrudir um material com, pelo menos, um poliéster termoplástico numa película, formando-se pelo menos uma camada A;
- (b) Extrudir um material com, pelo menos, um amido termoplástico tratável numa película, formando-se pelo menos uma camada B; e
- (c) Ligar de modo plano, pelo menos parcialmente, cada uma das camadas, formando-se uma película de camadas múltiplas.

Cada fase do processo de (a) a (c) é, de preferência, simultaneamente realizada no processo de co-extrusão, principalmente através da extrusão de películas de sopro, extrusão da película plana, extrusão de película Cast e/ou moldagem por sopro.

Após o seu fabrico, é possível cortar a película de múltiplas camadas em partes com as dimensões desejadas, em função da finalidade. Os restos de cortes resultantes do corte podem ser adicionados, pelo menos parcialmente, ao material para a extrusão da camada B na fase (b) e servir, assim, de material reciclado.

Por fim, a invenção refere-se a uma embalagem para produtos alimentares, principalmente para carnes frescas, queijo, fruta ou legumes frescos, produtos de pastelaria,

bebidas e/ou café, que compreende a película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção.

Passamos a descrever em pormenor a invenção por meio de versões privilegiadas.

A única figura mostra, a título de exemplo, uma vista de corte de uma película de múltiplas camadas em conformidade com a invenção com uma estrutura de camadas do tipo A-B-A.

Exemplo 1

Produção de amido termoplástico para a camada central (camada B)

Foi introduzida uma mistura de amido de batata nativo (63% de peso), glicerina (23% de peso) e sorbitol (14% de peso) numa extrusora de dois veios. A mistura foi intensivamente misturada numa extrusora a uma temperatura de 130-160°C, em que as fusões foram simultaneamente desgaseificadas para extrair água à mistura. Surge, assim, uma fusão homogénea, que pode ser retirada e granulada. O teor em água da massa homogeneizada do modo descrito e que foi termoplasticamente tratada situa-se entre 3 e 4% de peso.

Através da mistura e homogeneização do amido nativo com glicerina e sorbitol, são fraccionadas estruturas cristalinas do amido, de modo que o amido termoplástico resultante fique amplamente amorfo. Em contrapartida, o amido desestruturado, que pode ser produzido a partir do amido nativo p. ex. através do aquecimento em água, possui ainda uma certa cristalinidade.

Exemplo 2

Produção de uma película de três camadas (película plana)

Foi produzida uma película de três camadas (A-B-A) composta por ácido láctico (PLA) / amido termoplástico (TPS) / PLA. Foi utilizado para amido, o amido de glicerina/sorbitol termoplástico produzido na versão 1 com um teor de água de 3 a 4% de peso. O ácido láctico utilizado (granulado PLA, Nature Works) apresentou uma porção D de 1,4%.

Os dois materiais (PLA e TPS) foram simultaneamente encaminhados, com um sistema de co-extrusão, para a película de três camadas. Para isso, o TPS foi fundido numa extrusora de um veio com um relação L/D de 33 a uma temperatura de 140-190^oC. A extrusora corria a uma rotação de 100rpm e produzia, com um débito de 25kg/h, uma pressão de massa de 130 bar. Paralelamente, fundiu-se PLA (temperatura de fusão 177^oC) numa segunda extrusora de um veio (L/D=30, temperatura 200^oC, rotação 20rpm, pressão de massa 100 bar, débito 10kg/h). Ambas as fusões foram reunidas num adaptador Coex, em que a corrente de fusão PLA foi dividida, e cada metade foi encaminhada sobre ou sob a camada de amido (-> camadas exteriores A). O sistema de três camadas assim obtido foi retirado por um bocal largo (T=190^oC) através de cilindros temperáveis (T=25^oC, V=3m/min), cortado na largura e enrolado num rolo.

A espessura total 400µm da película de três camadas assim obtida era composta por 2 x 50µm (camadas exteriores A) e 300µm (camada central B).

Para a película de três camadas foram apuradas as seguintes permeabilidades ao gás:

Oxigénio (O₂): 15,5 cm³/m² d

Dióxido de carbono (CO₂): 2,1 cm³/m² d

Exemplo 3

Produção de uma película de três camadas conforme a versão 2 com uma camada central previamente misturada (camada B)

Foi produzida uma película de três camadas A-B-A com PLA, como camada exterior (A), de modo idêntico ao procedimento descrito na versão 2. Para a camada central (B) foi preparada uma mistura prévia a partir do granulado TPS obtido na versão 1 (90% de peso) e do granulado PLA (10% de peso), foi adicionado à extrusora de um veio e fundido entre 150 e 190^oC. A extrusora para a camada central corria a 100rpm com um débito de 25kg/h e uma pressão de massa de 120 bar. Paralelamente, fundiu-se PLA (temperatura de fusão 175^oC) numa segunda extrusora de um veio (temperatura 185-200^oC, rotação 20rpm, pressão de massa 130 bar, produção 10kg/h). Ambas as fusões foram reunidas num adaptador Coex, em que, tal como na versão 2, a corrente de fusão PLA foi dividida e cada metade foi encaminhada sobre ou sob a camada de amido (-> camadas exteriores A). O sistema de três camadas assim obtido foi retirado por um bocal largo (T=190^oC) através de cilindros temperáveis (T=35^oC, V=2,7m/min), cortado na largura e enrolado num rolo.

A espessura total 400µm da película de três camadas assim obtida era composta por 2 x 50µm (camadas exteriores A) e 300µm (camada central B).

A película de três camadas mostrava uma maior turvação, comparativamente à versão 2, mas obteve-se uma união mais estável, comparativamente à versão 2, entre as camadas exteriores (A) e a camada central (B).

Exemplo 4

Produção de amido termoplástico modificado para a camada central (camada B)

Foi introduzido um amido de batata nativo (56,5% de peso), glicerina (20,5%), sorbitol (13%) e PLA (10%) numa extrusora de dois veios. A mistura foi intensivamente misturada numa extrusora a uma temperatura de 130-160°C, em que as fusões foram simultaneamente desgaseificadas para extrair água à mistura. De modo idêntico à versão 1, surge uma fusão homogénea, que pode ser retirada e granulada. O teor em água da massa homogeneizada do modo descrito e que foi termoplasticamente tratado, situa-se entre 3 e 4% de peso.

Exemplo 5

Produção de uma película de três camadas conforme o exemplo de aplicação 2 com amido termoplástico modificado na camada central (camada B)

Foi produzida uma película de três camadas A-B-A com PLA, como camada exterior (A), de modo idêntico ao procedimento descrito nos exemplos de aplicação 2 e 3. Para a camada central (B), o composto de amido/PLA termoplástico tratável e descrito na versão 4 foi introduzido à extrusora e fundido entre 140 até 195^oC. A extrusora para a camada central corria a 90rpm com um débito de 25kg/h e uma pressão de massa de 115 bar.

Paralelamente, fundiu-se PLA (temperatura de fusão 180^oC) numa segunda extrusora de um veio (temperatura 190-200^oC, rotação 25rpm, pressão de massa 120 bar, produção 10kg/h).

Ambas as fusões foram reunidas num adaptador Coex, em que, tal como na versão 2 e 3, a corrente de fusão PLA foi dividida, e cada metade foi encaminhada sobre ou sob a camada de amido (-> camadas exteriores A). O sistema de três camadas assim obtido foi retirado por um bocal largo (T=185^oC) através de cilindros temperáveis (T=35^oC, V=3,1m/min), cortado na largura e enrolado num rolo.

A espessura total 400µm da película de três camadas assim obtida era composta por 2 x 50µm (camadas exteriores A) e 300µm (camada central B).

A película de três camadas mostrava uma maior turvação, comparativamente às versões 2 e 3, mas obteve-se uma união mais estável, comparativamente à versão 2 e 3, entre as camadas exteriores A e a camada central B.

Exemplo 6

Como no exemplo 2, mas foi adicionado ao ácido láctico (PLA) para a camada exterior, um polímero de

etileno/metilacrilato funcionalizado com aprox. 3% de peso de anidrido maleico numa quantidade de aprox. 1% de peso relativamente à composição da camada PLA. A película de três camadas assim obtida apresentou uma maior união entre cada camada, comparativamente com o produto descrito no exemplo 2.

Exemplo 7

Produção de uma película de três camadas (película de sopro)

Foi produzida uma película de três camadas (A-B-A) composta por ácido láctico (PLA) / amido termoplástico (TPS) / PLA. Foi utilizado para amido, o amido de glicerina/sorbitol termoplástico produzido na versão 1 com um teor de água de 3 a 4% de peso. O ácido láctico utilizado (granulado PLA, Nature Works) apresentou uma porção D de 1,4%.

Os dois materiais (PLA e TPS) foram simultaneamente encaminhados, com um sistema de co-extrusão, para a película de três camadas. Neste sentido, o TPS foi fundido numa extrusora de um veio (Dr. Collin Ø45 x 25 D) a uma temperatura de 140-160°C. A extrusora corria a uma rotação de 20rpm e produzia, com um débito de aprox. 7 kg/h, uma pressão de massa de 130 bar. Paralelamente, fundiu-se PLA numa segunda extrusora de um veio (Dr. Collin Ø 30 x 25 D), temperatura 160-190°C, rotação 60rpm, pressão de massa 140 bar, produção 15 kg/h). Ambas as fusões foram reunidas numa tubeira circular (bocal de sopro de três camadas Ø 30 mm, abertura anelar 1,1 mm), em que a corrente de fusão PLA foi

dividida, e cada metade foi encaminhada sobre ou sob a camada de amido (-> camadas exteriores A). O sistema de três camadas assim obtido foi retirado com uma relação de sopro de 3,5 e uma velocidade de aprox. 4,5 m/min, como mangueira com uma espessura total da película de aprox. 50 µm e uma largura horizontal de 325 mm sobre um cilindro cromado e gomado (largura, cada 400 mm) e enrolado num rolo. A relação da espessura percentual da película de múltiplas camadas obtido A-B-A foi apurada em 20-60-20.

Exemplo 8

Como no exemplo 7, mas foi adicionado ao ácido láctico (PLA) para a camada exterior, um polímero de etileno/metilacrilato funcionalizado com aprox. 3% de peso de anidrido maleico numa quantidade de aprox. 1% de peso relativamente à composição da camada PLA. A película de três camadas assim obtida apresentou uma maior união entre cada camada, comparativamente com o produto descrito no exemplo 7.

Exemplo 9

Como no exemplo 8, mas foi adicionado ao ácido láctico (PLA) para a camada exterior, 5% de peso de co-poliéster alifático/aromático (ECOFLEX® da BASF AG), relativamente à composição total da camada PLA. O sistema assim obtido, apresentou uma melhor maneabilidade relativamente à receita conforme o exemplo 13.

Exemplo 10

Procedimento conforme o exemplo 7, mas foi utilizado um amido de glicerina/sorbital termoplástico e produzido conforme a versão 1 com um teor de água de aprox. 2,5% de peso. O sistema assim obtido apresentou, relativamente ao exemplo 7, uma melhor maneabilidade na extrusora e uma menor formação de bolhas na camada central.

A invenção foi anteriormente descrita por meio de versões exemplificativas. Entende-se que a invenção não se limita às versões descritas. Muito pelo contrário, o profissional tem à sua disposição uma série de possibilidades de modificação e de remodelação no âmbito da invenção e o âmbito de protecção da invenção é, particularmente, definido pelas seguintes reivindicações da patente.

DOCUMENTOS APRESENTADOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista dos documentos apresentados pelo requerente foi exclusivamente recolhida para informação do leitor e não faz parte do documento europeu da patente. Foi elaborada com o máximo cuidado; o IEP não assume, porém, qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos da patente apresentados na descrição

US 6312823 B	US 4393167 A
US 5142023 A	US 4880592 A
US 5274059 A	US 5391423 A
US 5274073 A	EP 0397819 B1
US 5258488 A	WO 9116375 A1
US 5357035 A	EP 0537657 B1
US 5338822 A	EP 0702698 B1
US 5359026 A	

Literatura não de patente exposta na descrição

J. Nentwig. Kunststoff-Folien. Hanser Verlag, 2000,
39-63

J. Nentwig. Kunststoff-Folien. Hanser Verlag, 2000,
58-60

J. Nentwig uKunststoff-Folien. Hanser Verlag, 2000,
45-60

Lisboa, 22/02/2010

Reivindicações

1. Película de múltiplas camadas, principalmente para fins de embalagem, incluindo pelo menos uma primeira camada A e pelo menos uma segunda camada B, em que a camada B contém amido termoplástico e a camada A contém poliéster termoplástico e inclui pelo menos um meio auxiliar de tratamento numa quantidade até 5% de peso relativamente à composição total da camada A, em que o meio auxiliar de tratamento é escolhido de entre polímeros, que possuem um esqueleto de polímero e, pelo menos, um grupo reactivo que modifica o esqueleto de polímero, em que o polímero do esqueleto de polímero é miscível com, pelo menos, um componente de polímero de pelo menos uma camada da película de múltiplas camadas, e em que o grupo reactivo é adequado para reagir quimicamente com, pelo menos, um componente de polímero de, pelo menos, uma camada da película de múltiplas camadas.

2. Película de múltiplas camadas segundo a reivindicação 1, **caracterizada pelo facto** do poliéster termoplástico contido na camada A ser um poliéster termoplástico biodegradável conforme a norma EN 13432.

3. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** do poliéster termoplástico ser um biopolímero com base num ou em vários ácidos polihidroxicarboxílicos.

4. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** do

poliéster termoplástico ser escolhido do grupo composto por poli[hidroxiálcanoato] (PHA), poli[alquilenosuccinato] (PAS), como p. ex. poli[butilenosuccinato] (PBS), poli[alquilenotereftalato] (PAT), como p. ex. poli[etilenotereftalato] (PET), co-poliésteres alifáticos-aromáticos e poli[p-dioxanona] (PPDO), assim como, seus co-polímeros e misturas.

5. Película de múltiplas camadas segundo a reivindicação 4, **caracterizada pelo facto** do poli[hidroxiálcanoato] (PHA) ser escolhido do grupo composto por poli[hidroxietanoato] (p. ex. ácido poliglicólico, PGA), poli[hidroxiopropanoato] (p. ex. ácido poliláctico PLA), poli[hidroxiбутanoato] (p. ex. ácido polihidroxiбутírico, PHB), poli[hidroxiپentanoato] (p. ex. polihidroxi valerato, PHV) e poli[hidroxihexanoato] (p. ex. policaprolactona, PCL), assim como, seus co-polímeros e misturas.

6. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da camada B ser obtida, pelo menos parcialmente, a partir do amido termoplástico processável com um teor de água inferior a 6% de peso, preferencialmente inferior a 3% de peso relativamente à composição total do amido.

7. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da camada B conter um amido termoplástico, que se caracteriza pelo facto de uma película produzida a partir do amido termoplástico apresentar uma resistência à tracção,

conforme a norma DIN 53455, de 2 a 10 N/mm², principalmente entre 4 e 8 N/mm² e/ou um alongamento à ruptura, conforme a norma DIN 53455, entre 80 e 200%, principalmente entre 120 e 180%.

8. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** do amido termoplástico poder ser obtido pela (a) mistura de amido e/ou um derivado do amido com pelo menos 15% de peso de um flexibilizador, como por exemplo a glicerina e/ou sorbitol, pela (b) aplicação de energia térmica e/ou mecânica e pela (c), pelo menos parcialmente, extracção do teor natural em água do amido ou seu derivado para um teor de água inferior a 6% de peso.

9. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da camada A ser, essencialmente, composta por um poliéster termoplástico e/ou a camada B ser, essencialmente, composta por uma amido termoplástico.

10. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da camada B consistir, essencialmente, de uma mistura de polímero, que contém amido termoplástico e, pelo menos, um outro material termoplástico, principalmente, um poliéster termoplástico.

11. Película de múltiplas camadas segundo a reivindicação 10, **caracterizada pelo facto** do outro material termoplástico se encontrar na mistura de polímero

numa quantidade entre 1 e 80% de peso, principalmente entre 5 e 30% de peso relativamente ao peso total da mistura de polímero.

12. Película de múltiplas camadas segundo a reivindicação 10 ou 11, **caracterizada pelo facto** de estarem incluídos outros materiais termoplásticos na mistura de polímero em forma de material reciclado da película de múltiplas camadas.

13. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película possuir uma espessura total de 100 a 2000 μm , principalmente entre 200 e 800 μm .

14. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** de cada camada possuir uma espessura de 100 a 1000 μm , principalmente entre 10 e 700 μm .

15. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película ser uma película de três camadas com a seguinte estrutura de camadas: camada A - camada B - camada A.

16. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** de estar prevista, entre a camada A e B, pelo menos uma camada de agente aderente H, principalmente uma camada de agente aderente H de co-polímeros em bloco.

17. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película ser uma película de três camadas com a seguinte estrutura de camadas: Camada A - camada de agentes aderentes H - camada B - camada de agentes aderentes H - camada A.

18. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película apresentar uma resistência à tracção, conforme a norma DIN 53455, de 10 a 40, principalmente entre 15 e 30 N/mm².

19. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película apresentar uma permeabilidade ao oxigénio segundo ASTM F 1927-98 a 23°C, 50% de humidade relativa e 400 µm de espessura da película de 1 até 50, principalmente entre 1,5 e 20 cm³/m² d.

20. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película apresentar uma permeabilidade ao vapor de água segundo ASTM F 1249 a 23°C, 75% de humidade relativa e 400 µm de espessura da película de 1 até 100, principalmente entre 2 e 10 cm³/m² d.

21. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película apresentar uma permeabilidade ao dióxido de carbono segundo ASTM D 1434 a 23°C, 50% de humidade

relativa e 400 µm de espessura da película de 0,5 até 5, principalmente entre 1 e 2,5 cm³/m² d.

22. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** de, pelo menos, uma camada da película ser formada por extrusão, principalmente por extrusão de película de sopro, extrusão de película plana, extrusão de películas Cast e/ou moldagem por sopro.

23. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** de todas as camadas da película serem formadas por extrusão, principalmente por extrusão de película de sopro, extrusão de película plana e/ou moldagem por sopro.

24. Película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo facto** da película ser formada por co-extrusão.

25. Processo para produção de uma película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações anteriores, em que a película de múltiplas camadas engloba, pelo menos uma camada A, pelo menos uma camada B, assim como, se necessário outras camadas, principalmente se necessário pelo menos uma outra camada A, **caracterizado pelo facto:**

(a) de extrudir um material com, pelo menos, um poliéster termoplástico numa película, formando-se pelo menos uma camada A;

(b) de extrudir um material com, pelo menos, um amido termoplástico processável numa película, formando-se pelo menos uma camada B; e

(c) de ligar a superfície, pelo menos parcialmente, de cada uma das camadas, formando-se uma película de camadas múltiplas.

26. Processo segundo a reivindicação 25, **caracterizado pelo facto** das fases do produção de (a) a (c) serem simultaneamente realizadas no processo de co-extrusão, principalmente através da extrusão de películas de sopro, extrusão da película plana, extrusão de película Cast e/ou moldagem por sopro.

27. Processo segundo a reivindicação 25 ou 26, **caracterizado pelo facto** da película de múltiplas camadas ser cortada, após a sua produção, em partes com as dimensões desejadas, em função da finalidade.

28. Processo segundo a reivindicação 27, **caracterizado pelo facto** dos restos de corte resultantes do corte serem, pelo menos parcialmente, adicionados ao material para a extrusão da camada B na fase (b).

29. Embalagem para produtos alimentares, principalmente para carnes frescas, produtos de pastelaria, queijo, fruta e legumes frescos, bebidas e/ou café, incluindo uma película de múltiplas camadas segundo uma das reivindicações de 1 a 24.

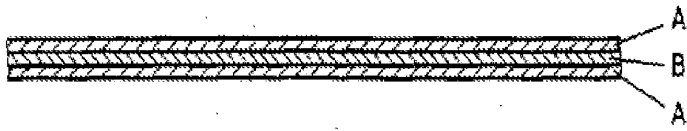


Fig. 1