



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

(11) PI 0706533-7 B1

(22) Data do Depósito: 05/01/2007

(45) Data de Concessão: 09/10/2018



* B R P I 0 7 0 6 5 3 3 B 1 *

(54) Título: AGENTE DE EXTRUSÃO COMPREENDENDO UM POLÍMERO PVDF HETEROGÊNEO, USO DO MESMO E PROCESSO DE EXTRUSÃO DE UMA RESINA TERMOPLÁSTICA

(51) Int.Cl.: C08K 5/02; C08K 5/06; C08L 23/08; C08L 27/16

(30) Prioridade Unionista: 13/01/2006 FR 06.00297, 21/04/2006 US 60/793,987

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

(72) Inventor(es): ANTHONY BONNET; JOHANN LAFFARGUE; FRANÇOIS BEAUME

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/07/2008

**AGENTE DE EXTRUSÃO COMPREENDENDO UM POLÍMERO PVDF
HETEROGÊNEO, USO DO MESMO E PROCESSO DE EXTRUSÃO DE UMA
RESINA TERMOPLÁSTICA**

[Domínio da invenção]

5 A presente invenção se refere a um agente auxiliar na extrusão (em inglês, "*processing aid*"), isto é, um aditivo que permite reduzir ou eliminar os defeitos de superfície que aparecem, quando se extruda uma resina termoplástica. O agente auxiliar na extrusão (ou agente de extrusão na
10 sequência do pedido) compreende pelo menos um PVDF heterogêneo (A) e pelo menos um agente de interface (B), que são eventualmente diluídos em uma poliolefina (C).

[O problema técnico]

 No decorrer da extrusão de resinas termoplásticas, em
15 particular as poliolefinas, notadamente sob a forma de películas, irregularidades de escoamento podem aparecer à saída da fiação da extrudadora, o que acarreta defeitos de superfície e, às vezes, a alteração das propriedades mecânicas e/ou ópticas. Esse fenômeno aparece, sobretudo
20 quando se ultrapassa uma taxa de cisalhamento crítica. Aquém da taxa crítica, os extrudados são lisos enquanto que acima dessa taxa são observados defeitos de superfície. Esses defeitos, que são denominados "*melt fracture*", se apresentam sob várias formas. À taxa de cisalhamento
25 ligeiramente superior à taxa crítica, as películas conseguidas por extrusão-sopro perdem a transparência e o brilho. Para taxas nitidamente superiores (isto é, à produtividade mais elevada), defeitos de homogeneidade com zonas lisas em uma superfície rugosa aparecem. Esses
30 defeitos diminuem, de maneira significativa, as

propriedades ópticas e/ou mecânicas da película. Os mesmos fenômenos podem ser observados sobre pinos extrudados. Quando a superfície dos pinos perde em brilho e se torna macia e rugosa, ela é comparada a uma "casca de laranja".

5 Acrescenta-se freqüentemente a uma resina termoplástica uma carga mineral ou orgânica. Por exemplo, a sílica pode ser utilizada como agente antibloqueador ("*anti-blocking agent*"), o negro de fumo ou pigmentos minerais são utilizados para tingir a resina. Ora, o
10 acréscimo de uma carga tem tendência a favorecer o aparecimento dos defeitos de superfície. Nesse caso, os agentes de extrusão propostos na técnica anterior não são muito eficazes, isto é, eles não permitem reduzir significativamente os defeitos de extrusão ou é necessário
15 acrescentar-lhes maior quantidade que o agente de extrusão descrito no presente pedido.

[A técnica anterior]

Na patente US 3334157, a incorporação do politetra fluoroetileno melhora as propriedades ópticas de uma
20 película de polietileno.

Em US 2003/0236357, um fluoropolímero é utilizado como agente auxiliar na utilização em combinação com um agente de interface.

De acordo com as patentes US 4855360, US 5587429, WO
25 00/44829 e WO 02/066544, um fluoroelastômero em combinação com um polioxialquileno (polioxietileno glicol designado também por PEG) é utilizado para melhorar a transformação dos polímeros hidrocarbonados.

Em US 5015693, o PEG e o fluoropolímero podem ser
30 misturados com o auxílio de uma extrudadora ou um

misturador Banburry, todos os dois estando num estado fundido, antes de ser introduzido na matéria a extrudar.

Os organofosfatos ou organofosfitos em combinação com um fluoroelastômero foram descritos nas patentes US 4983677
5 e US 4863983 para melhorar também a transformação dos polímeros hidrocarbonados.

Nenhum desses documentos menciona um PVDF heterogêneo.

Descobriu-se então que a mistura de um PVDF heterogêneo e de um agente de interface leva a um agente de
10 extrusão mais eficaz do que os agentes de extrusão descritos ou comercializados.

[Figuras]

A figura 1/3 corresponde a um gráfico no qual é levada a temperatura de fusão do PVDF (em °C) em função do teor em
15 comonômero, expresso em percentagem molar e designado por m. A reta 1 corresponde aos PVDF homogêneos. As retas 2, 3, 4 e 5 correspondem respectivamente às proporções 172-340 m, 172-269 m, 172-203 m e 172-138 m que são explicitadas depois na definição do PVDF heterogêneo.

20 A figura 2/3 ilustra os resultados obtidos com diferentes agentes de extrusão anotados MM-1 a MM-4. Ela representa a pressão medida na saída da fieira em função da duração de extrusão.

A figura 3/3 ilustra o funcionamento de uma prensa de
25 granular. O produto ou a mistura de produtos a granular forma uma camada 1 que é constantemente comprimida pelo rodete em rotação 2, isto é, pré-comprimido ou prensado nos canais de compressão 3 de fieira perfurada 4. Um granulado cilíndrico 5 sai em seguida abaixo da fieira 4. Um
30 dispositivo de corte 6, situado embaixo da fieira 4,

permite obter granulados no comprimento desejado.

[Breve descrição da invenção]

A invenção é relativa a um agente de extrusão compreendendo:

- 5 - pelo menos um PVDF heterogêneo (A), isto é, um copolímero do VDF e de pelo menos um comonômero do VDF, compreendendo em peso pelo menos 50% vantajosamente pelo menos 75% de VDF que apresenta uma temperatura de fusão T_f (expressa em °C) $> 172-549\text{ m}$, de preferência $> 1,1 \times (172-$
10 549 m) no qual m designa a percentagem molar global em comonômero(s); e
- pelo menos um agente de interface (B);
 - eventualmente diluídos em uma poliolefina (C).

De preferência, o PVDF heterogêneo apresenta uma T_f
15 que está compreendida entre 160 e 172°C. Trata-se vantajosamente também de um copolímero VDF-HFP compreendendo em peso de 88 a 92% de VDF e de 8 a 12% de HFP.

O agente de extrusão é utilizado para reduzir ou
20 eliminar os defeitos da superfície que aparecem, quando da extrusão de uma resina termoplástica (D). Esta pode ser uma poliolefina, uma resina estirênica, um poliéster ou um PVC. Ela pode ser também eventualmente carregada, isto é, conter partículas orgânicas ou minerais dispersadas.

25 A invenção poderá ser melhor compreendida com a leitura da descrição detalhada que vai ser feita a seguir dos exemplos de utilização não limitativos desta, e com o exame das figuras anexadas. Os pedidos anteriores FR 06/00297 e US 60/793987, cuja prioridade é reivindicada,
30 são incorporados, por referência, ao presente pedido.

[Descrição detalhada da invenção]

Designa-se por PVDF, um polímero que compreende em peso pelo menos 50%, vantajosamente pelo menos 75%, de fluoreto de vinilideno VDF ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$).

5 Designa-se por PVDF heterogêneo um copolímero do VDF e de pelo menos um comonômero do VDF (copolimerizável com o VDF) que se caracteriza pelo fato de as cadeias de polímero apresentarem uma distribuição em teor médio em comonômero que é multimodal ou aferida. O termo "multimodal" não deve
10 ser entendido conforme no documento US 6277919 que faz referência a um polímero fluorado, caracterizado pelo fato de apresentar frações de diferentes massas moleculares. O PVDF heterogêneo compreende de 0,1 a 25%, vantajosamente de 1 a 20%, de preferência de 1 a 15%, ainda mais
15 preferencialmente de 5 a 15% de pelo menos um comonômero para respectivamente de 75 a 99,9%, vantajosamente de 80 a 99%, de preferência de 85 a 99%, ainda mais preferencialmente de 85 a 95% de VDF.

O comonômero pode ser o fluoreto de vinila, o
20 trifluoroetileno (VF_3), o clorotrifluoroetileno (CTFE), o 1,2-difluoroetileno, o tetrafluoroetileno (TFE), o hexafluoropropileno (HFP), os perfluoro(alquil vinil) éteres. Além dos comonômeros citados, o PVDF heterogêneo pode compreender também um monômero não fluorado, tal como
25 uma olefina, por exemplo o etileno ou o propileno. O comonômero é vantajosamente o HFP ou o CTFE. De preferência, o PVDF compreende como monômeros apenas o VDF e o HFP ou o VDF ou o CTFE e também vantajosamente não o TFE.

30 O PVDF heterogêneo compreende cadeias de polímero

ricas em comonômero e cadeias que compreendem quase nenhum ou pouco comonômero. Essa repartição particular do comonômero distingue o PVDF heterogêneo de um PVDF dito homogêneo para o qual as cadeias de polímero apresentam uma
 5 distribuição em teor médio mais contida (US 2752331 descreve por exemplo um meio de obter um copolímero VDF-CTFE homogêneo). Essa repartição particular do comonômero influi sobre a cristalinidade e sobre a temperatura de fusão T_f do PVDF. O PVDF heterogêneo apresenta uma
 10 temperatura de fusão T_f compreendida geralmente entre 160 e 172 °C. Em relação a um PVDF homogêneo, a T_f do PVDF heterogêneo é mais elevada. Em outros termos, tem-se:

T_f (PVDF homogêneo) < T_f (PVDF heterogêneo) < 172 °C (PVDF homopolímero) de preferência, a T_f é diferente de
 15 pelo menos 10%, isto é, que se tem:

T_f (PVDF homogêneo) x 1,1 < T_f (PVDF heterogêneo) < 172 °C (PVDF homopolímero).

É possível, por outro lado, definir a T_f de um PVDF homogêneo por uma relação matemática simples ligada à
 20 percentagem molar global em comonômero(s):

T_f (PVDF homogêneo) em °C = 172 - 549 m.

Quanto mais heterogêneo for o PVDF, mais sua T_f será afastada daquela de um PVDF homogêneo. Mais precisamente, serão preferidos, portanto, os PVDF heterogêneos que têm
 25 uma T_f entre (172-340 m) e 172 °C, antes de tudo entre (172-269 m) e 172 °C, vantajosamente entre (172-203 m) e 172 °C, ainda mais vantajosamente entre (172-138 m) e 172 °C na qual m designa a percentagem molar global em comonômeros. Na figura 1/3, os PVDF heterogêneos se situam,
 30 portanto, acima da reta 2, antes de tudo acima da reta 3,

vantajosamente acima da reta 4, ainda mais vantajosamente acima da reta 5.

Exemplo

Um PVDF homogêneo compreendendo em peso 90% de VDF e 10% de HFP (4,53% mol) tem uma Tf de 147 °C. Um copolímero heterogêneo tendo o mesmo teor global em HFP apresenta uma Tf (determinada por DSC, ASTM D3418) compreendida entre 156,6 e 172 °C, antes de tudo entre 159,8 e 172 °C, vantajosamente entre 162,8 e 172 °C, ainda mais vantajosamente entre 165,7 e 172 °C. Um copolímero homogêneo que compreende o mesmo teor global em HFP teria uma Tf de aproximadamente 148 °C.

Um PVDF heterogêneo preferido é um copolímero VDF-HFP que compreende em peso de 88 a 92% de VDF e de 8 a 12% de HFP apresentando uma Tf entre 160 e 172 °C, tal como, por exemplo, o PVDF-1 (ver a parte exemplos).

Prepara-se o PVDF heterogêneo por uma polimerização em meio dispersado aquoso (emulsão ou suspensão). A polimerização em emulsão aquosa é feita em presença de pelo menos um agente tensoativo (emulsionante) escolhido dentre os agentes tensoativos habituais, por exemplo pode tratar-se de $C_6F_{13}C_2H_4SO_3K$ ou agentes tensoativos descritos em US 2559752 ou em US 3311566. A polimerização em suspensão aquosa é feita em presença de um agente dispersante escolhido dentre os agentes habituais, por exemplo um álcool polivinílico, um éter de celulose hidro-solúvel (por exemplo, metilceluloses, metil-hidroxipropilceluloses).

A polimerização é iniciada por pelo menos um iniciador radicalar orgânico ou hidro-solúvel. Pode tratar-se, por exemplo, de um peróxido (por exemplo, o peróxido de

ditercio butila), de um peróxido carbonato de dialquila (por exemplo, o peroxidicarbonato de n-propila, o peroxidicarbonato de isopropila) ou de um persulfato. Para cada etapa da polimerização, o iniciador pode ser utilizado na totalidade na partida ou por partes sucessivas ou bem introduzido em contínuo. A quantidade de iniciador está geralmente compreendida entre 0,02 e 3% em peso em relação aos monômeros introduzidos.

As massas moleculares podem ser eventualmente controladas por pelo menos um agente de transferência. Pode tratar-se, por exemplo, de uma cetona (por exemplo, acetona), de um aldeído, de um álcool (por exemplo, terc-butanol, álcool isopropílico), de uma olefina. A quantidade de agente de transferência está geralmente compreendida entre 0,1 e 5% em peso em relação aos monômeros introduzidos. Para cada etapa da polimerização (como, por exemplo, para as etapas dos dois métodos de preparo que são dados a seguir), o agente de transferência eventual pode ser utilizado na totalidade na partida ou por partes sucessivas ou introduzido em contínuo.

A polimerização é geralmente conduzida entre 50 e 130 °C, sob uma pressão compreendida entre 3 e 20 MPa.

Diferentes métodos possíveis de preparo de um PVDF heterogêneo são dados. De acordo com um primeiro método, é possível:

- em uma primeira etapa, polimerizar o VDF e o comonômero, depois

- em uma segunda etapa, após ter convertido entre 10 e 60 %, se introduz e polimeriza apenas o VDF.

No decorrer da primeira etapa, pode-se introduzir o

VDF inicialmente na totalidade, mas pode ser preferível introduzir apenas uma parte da carga, o resto sendo acrescentado progressivamente no decorrer da polimerização, de forma a manter uma pressão constante no reator. O comonômero é introduzido em uma única vez ou progressivamente segundo sua reatividade com o VDF. No decorrer da segunda etapa, prossegue-se a polimerização com VDF unicamente. Exemplos são dados no pedido EP 0280591 A1. Exemplo 1 que ilustra o primeiro método: copolímero

10 heterogêneo VDF/C₂F₃Cl (12% em peso C₂F₃Cl)

Em um autoclave de 60 litros, introduzem-se 40 litros de água deionizada, 40 g de emulsionante de fórmula C₆F₁₃C₂H₄SO₃K, 4 g de pirofosfato de sódio, 4 g de persulfato de potássio e 500 g de uma parafina que se funde entre 54 e 56 °C. Regula-se a temperatura a 80 °C, purifica-se o reator sob vácuo e são introduzidos 50 g de acetona, 600 g de C₂F₃Cl e admite-se uma pressão de 9 MPa de VDF. Quando a baixa de pressão atinge 0,3 MPa, introduz-se, de forma regular, o VDF para manter a pressão a 9 MPa. Introduz-se então o C₂F₃Cl à razão de 0,3 g de C₂F₃Cl por grama de VDF que é introduzido para manter a pressão a 9 MPa. Após 5,46 g de VDF e 1,64 kg de C₂F₃Cl, pára-se a alimentação com C₂F₃Cl e são acrescentados 400 g de acetona e 1 g de persulfato de potássio, depois 6,82 kg de VDF a uma velocidade que permite manter a pressão a 9 MPa. A velocidade de introdução do VDF é da ordem de 3 kg/h durante e após o acréscimo de C₂F₃Cl. Desgaseifica-se o reator e recupera-se um látex a 33% de extrato seco de composição heterogênea por microscopia contendo uma taxa global de 12% em peso de C₂F₃Cl.

De acordo com um segundo método, pode-se:

- em uma primeira etapa, introduzir no reator e polimerizar uma primeira carga de VDF, depois;

- em uma segunda etapa, após ter conseguido uma certa conversão em polímero, vantajosamente compreendida entre 50 e 90%, de preferência entre 70 e 80%, introduzir o comonômero e o VDF. O comonômero pode ser introduzido seja em uma única vez, seja progressivamente.

A velocidade de introdução do comonômero depende do momento de introdução. Por exemplo, no caso em que o comonômero, notadamente o HFP, é introduzido após uma conversão superior a 80%, o comonômero deve ser introduzido rapidamente, isto é, em uma única vez. Ao contrário, quando o comonômero, notadamente o HFP, é introduzido para uma conversão compreendida entre 50 e 80%, o comonômero pode ser introduzido rapidamente e de modo progressivo. Exemplos são dados em EP 0456019 A1.

Exemplo 1 que ilustra o segundo método: copolímero heterogêneo VDF/HFP (10% em peso HFP)

Carregam-se em um reator de 400 litros 206 kg de água desionizada, 100 g de perfluoro decanoato de amônio, 12 g de parafina. Eleva-se a temperatura a 90 °C e carregam-se 9 kg de VDF e 3 kg de triclorofluorometano (TCFM). Quando a temperatura é estabilizada, injeta-se 0,45 kg de peroxidicarbonato de isopropila sob a forma de uma emulsão, compreendendo 1% em peso de IPP na água, contendo 0,15% de perfluoro decanoato de amônio. Depois, o iniciador é injetado progressivamente de forma a manter a polimerização do VDF a uma velocidade da ordem de 27 kg/hora. Quando aproximadamente 61 kg de VDF tiverem sido introduzidos e

polimerizados, seja aproximadamente 75% do VDF total, são introduzidos 9 kg de HFP em contínuo a uma velocidade de 45 kg/hora e é introduzido em contínuo também o VDF. Injeta-se o IPP para favorecer a copolimerização. Prossegue-se até
5 que tenham sido introduzidos 82 kg de VDF. O PVDF heterogêneo tem uma viscosidade de 1,4 kP (230 °C, 100 s⁻¹) e uma temperatura de fusão de 163-168 °C.

Exemplo 2 que ilustra o segundo método: copolímero heterogêneo VDF/HFP (10% em peso HFP)

10 Retomam-se as condições do exemplo 1 precedente, mas em presença de 1,4 kg de TCFM e um teor inicial em IPP de 0,05% em peso em relação à carga inicial em VDF. O PVDF heterogêneo tem uma viscosidade de 15,4 kP (230 °C, 100 s⁻¹) e uma temperatura de fusão de 163-168 °C.

15 **Exemplo 3 que ilustra o segundo método: copolímero heterogêneo VDF/HFP (10% em peso HFP)**

Retomam-se as condições do exemplo 1, mas adaptando-se o teor em TCFM para se conseguir um PVDF heterogêneo tendo uma viscosidade de 2350 Pa s (230 °C, 100 s⁻¹) e uma
20 temperatura de fusão de 166 °C.

O segundo método pode ser utilizado com proveito para copolímeros heterogêneos VDF/HFP tendo um teor global em HFP compreendido entre 5 e 15% em peso.

De acordo com um terceiro método, introduz-se em uma
25 única vez no reator e polimeriza-se uma carga que compreende o VDF e o comonômero, depois se deixa a copolimerização prosseguir até o fim. A totalidade dos monômeros é, portanto, introduzida em uma única vez na partida da polimerização. Exemplos são dados em EP 0552931
30 B1. Assim, um PVDF segundo essa patente é descrito como

sendo constituído de nódulos elastoméricos de copolímero heterogêneo de VDF e de comonômero(s) representando mais de 55% em peso do PVDF dispersados em uma fase contínua cristalina de quase-polímero de VDF representando pelo menos 10% em peso do PVDF. Por nódulos elastoméricos, designa-se a fração do PVDF extraída por imersão de um corte microtômico de uma espessura de 0,1 µm na metiletilcetona à temperatura ambiente durante 16 horas. Essa fração que constitui a fase elastomérica contém a quase totalidade do(s) comonômero(s) do PVDF. O tamanho dos nódulos está compreendido entre 0,05 e 1,5 µm. Por quase polímero de VDF, designa-se a fração do PVDF não extraída por imersão do corte microtômico. Essa fração que constitui a fase contínua cristalina do PVDF é constituída essencialmente de quase polímero de VDF, isto é, de um polímero de VDF, cujas cadeias de polímero são constituídas essencialmente de VDF.

Os três métodos assim descritos a título de ilustração de processos de preparo de um PVDF heterogêneo se distinguem do processo, no qual há apenas uma etapa no decorrer da qual o VDF e o comonômero são injetados em uma única vez no reator. Eles se distinguem também dos processos em uma única etapa, nos quais o VDF e o comonômero são injetados progressivamente, conservando uma relação mássica VDF/comonômero constante.

Um outro método de preparo de um PVDF heterogêneo consiste em misturar de forma íntima um pó de PVDF homopolímero e um pó de PVDF copolímero homogêneo. É possível também misturar uma dispersão ou uma suspensão aquosa de um PVDF homopolímero e uma dispersão ou uma

suspensão aquosa de um PVDF copolímero homogêneo.

Vantajosamente, o PVDF heterogêneo tem uma viscosidade que vai de 100 Pa.s a 10.000 Pa.s, de preferência entre 300 e 3000 Pa.s, a viscosidade sendo medida a 230 °C, com um
5 gradiente de cisalhamento de 100 s⁻¹ com o auxílio de um reômetro capilar.

Tratando-se do agente de interface (B), designa-se assim qualquer produto que misturado com (A) nas condições citadas mais acima para fazer uma mistura mestre melhora a
10 eficácia da mistura mestre como agente de extrusão. A título de exemplo de agente de interface (B), podem-se citar:

- a) os silicones;
- b) os copolímeros silicones-poliéteres;
- 15 c) os poliésteres alifáticos, tais como o poli(butileno adipato), poli(ácido láctico) e as policaprolactonas;
- d) os poliésteres aromáticos, tais como, por exemplo, o diisobutil éster de ácido ftálico;
- 20 e) os poliéteres, tais como, por exemplo, os poliéteres polióis e os poli(óxido de alquilenos) tais como, por exemplo, definidos em US 4855360;
- f) os óxidos de amina, tais como, por exemplo, o óxido de octildimetil amina;
- 25 g) os ácidos carboxílicos, tais como, por exemplo, ácido hidróxi-butanodióico;
- h) os ésteres de ácido graxo, tais como o monolaurato de sorbitano.

Sem ser mantido por qualquer interpretação, é possível
30 que a função do agente de interface (B) seja de estabilizar

o polímero fluorado (A). Ele interage fisicamente e/ou quimicamente com o polímero fluorado (A).

Vantajosamente, (B) é um poliéter, de preferência escolhido dentre os oligômeros ou polímeros que têm 5 unidades de óxido de alquilenos (por exemplo, óxido de etileno ou de propileno) ou uma policaprolactona. Pode-se citar como exemplo o poli(oxietileno) glicol denominado comumente polietileno glicol (PEG). Vantajosamente, a massa molecular média em número ($\overline{M}_n$) está compreendida entre 400 10 e 15000 g/mol (esta pode ser, por exemplo, determinada com o auxílio de medidas de viscosidades) e a temperatura de fusão compreendida entre 50 e 80 °C. A título do exemplo de PEG, pode-se citar PLURIOL E® da sociedade BASF ou o POLYGLYKOL® da sociedade CLARIANT. Não se sairia do âmbito 15 da invenção, utilizando-se uma mistura dois ou vários poliéteres.

Esses PEG e outros exemplos de PEG são descritos nas patentes **US 5587429** e **US 5015693**. Assim, podem-se citar:

- o polietileno de fórmula $H(OC_2H_4)_nOH$, na qual n é um 20 inteiro próximo de 76, compreendido entre 70 e 80;
- $H(OC_2H_4)_d[OCH(CH_3)CH_2]_E(OC_2H_4)_fOH$ no qual d, e e f designam inteiros com d+f é próximo de 108, compreendido entre 100 e 110, e o próximo de 35, entre 30 e 40;
- o CARBOWAX® 3350 tendo uma massa molecular média em 25 número de aproximadamente 3500 g/mol;
- o CARBOWAX® 8000 tendo uma massa molecular média em número de aproximadamente 8000 g/mol;
- o POLYGLYCOL® 8000 de CLARIANT tendo uma massa molecular média em número compreendida entre 7000 e 9000 30 g/mol.

A policaprolactona tem, de preferência, uma massa média em número compreendida entre 1000 e 32000, de preferência entre 2000 e 10000, e ainda mais preferencialmente entre 2000 e 4000 g/mol.

5 **Tratando-se da resina termoplástica (D)**, esta pode ser uma poliolefina, uma resina estirênica, um poliéster ou um PVC.

A poliolefina pode ser, por exemplo:

10 - um polietileno, notadamente um polietileno baixa densidade (LDPE), alta densidade (HDPE), baixa densidade linear (LLDPE), muito alta densidade (UHDPE). Pode tratar-se de um polietileno obtido com o auxílio de um catalisador do tipo metalloceno ou mais geralmente de um catalisador dito "monósito", de um catalisador de tipo Phillips ou de
15 um catalisador de tipo Ziegler-Natta;

 - um polipropileno, notadamente um polipropileno iso- ou sindiotático;

 - um polipropileno biorientado;

 - um polibuteno (obtidos a partir do buteno-1);

20 - um poli(3-metil buteno) ou um poli(4-metil penteno).

Não se sairia no âmbito da invenção no caso de extrusão de uma mistura carregada de duas ou várias poliolefinas, por exemplo uma mistura de um LLDPE com um LDPE.

25 A mistura mestre é particularmente interessante para os polietilenos de alta massa molecular e/ou apresentando uma distribuição de massas moleculares estreitas (tipicamente tal que o índice de polimolecularidade é inferior a 3, antes de tudo inferior a 2,5, e ainda mais
30 inferior a 2,2). É particularmente útil para a extrusão de

uma poliolefina, notadamente um polietileno, sob a forma de película.

Designa-se por resina estirênica um homopoliestireno ou um copolímero do estireno, contendo pelo menos 50% em peso de estireno. Pode tratar-se de um poliestireno cristal, de um poliestireno choque, de um copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) ou de um copolímero seqüenciado, por exemplo um copolímero que compreende estireno e um dieno.

O poliéster pode ser, por exemplo, o poli(etileno tereftalato) (PET) ou o poli(butileno tereftalato) (PBT).

A resina termoplástica pode ser carregada, isto é, conter partículas orgânicas ou minerais dispersadas. A carga mineral pode ser, por exemplo uma sílica, uma alumina, uma zeolita, um óxido de titânio, um carbonato (por exemplo de sódio, de potássio), a hidrotalcita, o talco, um óxido de zinco, um óxido de magnésio ou de cálcio, uma terra de diatoméia, o negro de fumo, ... Pode tratar-se também de um pigmento mineral. As partículas orgânicas podem ser, por exemplo, aquelas de um pigmento orgânico ou antioxidante.

Tratando-se do agente de extrusão, este compreende, de acordo com uma primeira forma, pelo menos um PVDF heterogêneo (A) e pelo menos um agente de interface (B), eventualmente diluídos em uma poliolefina (C). As proporções respectivas de (A) e (B) em peso podem ser tais que (A)/(B) está compreendido entre 10/90 e 90/10 e, de preferência, entre 30/70 e 70/30 e mais ainda entre 40/60 e 60/40. De acordo com uma segunda forma, o agente de extrusão pode ser constituído do PVDF heterogêneo utilizado

sozinho.

Quando (A) e (B) são diluídos em uma poliolefina (C) para dar uma mistura mestre, a proporção em peso de (A) e (B) é de 1 a 30%, de preferência de 1 a 10%, preferencialmente de 1,5 a 10%, ainda mais preferencialmente de 2 a 10%, para respectivamente de 70 a 99%, preferencialmente de 90 a 99 %, preferencialmente de 90 a 98,5 %, ainda mais preferencialmente de 90 a 98% de (C).

O agente de extrusão é preparado, misturando-se pelo menos um PVDF heterogêneo (A) e pelo menos um agente de interface (B). Essa mistura pode ser em seguida utilizada tal qual ou ser diluída em uma poliolefina (C) sob a forma de uma mistura mestre. A mistura de (A) e de (B) ou a mistura mestre se apresenta sob a forma de um pó ou de granulados. O processo de obtenção do agente de extrusão compreende, portanto, uma etapa de mistura de (A) e de (B), seguida de uma etapa de colocação sob a forma de um pó ou de granulados, e eventualmente uma etapa de diluição da mistura em uma poliolefina, seguida de uma etapa de colocação sob a forma de um pó ou de granulados.

A etapa de mistura de (A) e de (B) é feita com o auxílio de qualquer meio de mistura adaptado às matérias termoplásticas. Pode-se utilizar, por exemplo, uma extrudadora ou uma malaxadora. Pode-se também utilizar a técnica de compactação. Esta consiste em introduzir (A) e (B), ambos sob a forma de pós, em uma prensa para granular, depois para forçar a mistura através de uma fieira. A figura 3/3 representa esquematicamente o princípio de funcionamento de uma prensa para granular. Esta compreende

um rodete em rotação que vem comprimir/misturar a mistura de (A) e de (B), depois a mistura é prensada nos canais de compressão da fieira perfurada, de modo a formar um granulado cilíndrico que é, em seguida, recortado com o auxílio de um dispositivo de corte situado sob a fieira. O atrito gerado, quando da mistura dos pós na prensa permite passar o ponto de fusão do agente de interface (B).

De preferência, e de forma surpreendente, uma boa eficácia é obtida, quando a mistura é realizada de tal modo que o PVDF heterogêneo (A) é sólido e o agente de interface (B) é fundido em sua massa ou em sua superfície. De preferência, a temperatura à qual é feita a mistura de (A) e de (B) apresenta uma viscosidade não muito fraca. A temperatura é escolhida para que:

- o agente de interface (B) esteja no estado fundido em sua massa ou em sua superfície e
- o polímero fluorado (A) no estado sólido.

O agente de interface é dito fundido em sua massa, quando ele é inteiramente líquido. Ele é dito fundido em sua superfície, quando as partículas de agente de interface são recobertas por uma camada superficial fundida e são sólidas em seu núcleo. A técnica de compactação é bem adaptada a isto, mas é possível utilizar também uma extrudadora que funciona com temperaturas de zona judiciosamente escolhidas e controladas.

A mistura de (A) e (B) é, de preferência, feita a uma temperatura compreendida entre 10 e 120 °C, vantajosamente entre 20 e 100 °C, de preferência entre 40 e 100 °C, ainda mais preferencialmente entre 60 e 100 °C. Operando-se assim, constatou-se que se obtinha melhor eficácia do que

se operando a uma temperatura tal que (A) e (B) estão ambas no estado fundido. Uma temperatura inferior a 120 °C permite não degradar termicamente o agente de interface (B), o que poderia afetar sua eficácia na mistura ou levar a um amarelecimento. Para favorecer uma mistura íntima, 5
prefere-se que o polímero fluorado (A) esteja sob a forma de um pó, isto é, sob a forma dispersada.

Sem ser sustentado por nenhuma teoria, é possível que a melhor eficácia do agente de extrusão, em relação a 10
outras soluções, seja ligada ao fato de (A) e (B) interagirem fisicamente e/ou quimicamente, quando da etapa de mistura. Essa forma de agir é mais eficaz do que aquela que consiste, por exemplo, em acrescentar à resina termoplástica uma mistura mestre de (A) e uma mistura 15
mestre (B), para a qual não há também bom contato entre (A) e (B), antes do contato com a resina termoplástica. Ela é mais eficaz também que o método que consiste em introduzir (A) e (B) separadamente.

A diluição na poliolefina (C) pode ser realizada em 20
qualquer ferramenta de mistura das matérias plásticas que o técnico conhece. Pode tratar-se, por exemplo, de uma extrudadora ou de um malaxador. De preferência, trata-se de uma extrudadora.

Vantajosamente, quando a resina termoplástica é uma 25
poliolefina, escolhe-se uma poliolefina (C) de mesma natureza, isto é, que se trata, por exemplo, de dois polietilenos e de dois polipropilenos e, de preferência, tendo viscosidades pouco afastadas.

Não se sairia do âmbito da invenção, caso aditivos de 30
tipo absorventes UV ou antioxidantes fossem acrescentados

ao agente de extrusão.

Melhor modo

Um agente de extrusão particularmente eficaz é aquele que combina o PVDF heterogêneo preferido que é o copolímero VDF-HFP compreendendo em peso de 88 a 92% de VDF e de 8 a 12% de HFP que apresenta uma T_f entre 160 e 172 °C, tal como, por exemplo o PVDF-1 (ver a parte exemplos) e um PEG ou uma policaprolactona.

[Utilização]

O agente de extrusão é utilizado para reduzir ou eliminar os defeitos de superfície que aparecem quando da extrusão da resina termoplástica. Ele reduz, de forma significativa, o tempo que permite obter uma extrusão estável e sem defeito em uma faixa de parâmetro de extrusão que normalmente apresenta instabilidades importantes de extrusão. Sendo mais eficaz que outros agentes da extrusão já comercializados, o agente de extrusão da invenção permite reduzir a quantidade a acrescentar à resina termoplástica. Isto permite:

- reduzir os custos associados à extrusão;
- reduzir os problemas de coloração e/ou de odor ligados à decomposição do agente de interface;
- reduzir os riscos de interações químicas entre o agente de interface e/ou o polímero fluorado e os eventuais outros aditivos da resina termoplástica, notadamente os antioxidantes.

O agente de extrusão e a resina termoplástica são colocados em contato no estado sólido antes da extrusão. Eles podem ser pré-misturados no estado sólido ou simplesmente introduzidos no estado fundido em um ponto

qualquer da extrusora que serve para extrudar a resina termoplástica, por exemplo com o auxílio de uma extrusora lateral.

O agente de extrusão é particularmente útil para a
5 extrusão de uma resina termoplástica sob a forma de uma película ou sob a forma de um tubo, de um perfilado, de um corpo oco... Além das vantagens mencionadas, ele facilita a obtenção de uma superfície lisa e sem defeito, o que é particularmente importante no caso de uma película para
10 serem conseguidas boas propriedades ópticas. O agente de extrusão permite também reduzir a pressão no nível no entreferro da fieira, assim como a taxa de géis. Ele permite também em uma certa medida reduzir os depósitos na saída da fieira.

15 O agente de extrusão é utilizado sob a forma de granulados ou sob a forma de um pó.

A proporção de mistura mestre a introduzir na resina termoplástica é vantajosamente tal que a quantidade de (A)+(B) em relação à resina termoplástica é da ordem de 100
20 ppm a 100 000 ppm, vantajosamente de 1000 a 80 000 ppm, de preferência de 1000 a 10 000 ppm.

[Exemplos]

Produtos utilizados

Foram utilizados os seguintes produtos:

25 **INNOVEX® LL0209AA** designa um polietileno baixa densidade linear de MF1 0,9 g/10 minutos (190 °C, 2,16 kg) vendido pela sociedade **INNOVENE** (outrora vendido por BP Chemicals).

LACQTENE® 1003FE23 designa um polietileno baixa
30 densidade de MF1 0,3 g/10 minutos (190 °C, 2,16 kg) vendido

por **TOTAL PETROCHEMICALS** (outrora por ATOFINA).

PVDF-1: PVDF heterogêneo preparado segundo o exemplo 3, ilustrando o segundo método. É um PVDF heterogêneo de VDF-HFP (10% em peso HFP) de temperatura de fusão de 166 °C e de viscosidade de 2350 Pa s (230 °C, 100 s⁻¹).

PVDF-2: PVDF homogêneo VDF-HFP (11% em peso de HFP) de MVl 1,5 cm³/10 minutos (230 °C, 100 kg), de temperatura de fusão 140 - 145 °C e de viscosidade de 1600 Pa s (230 °C, 100 s⁻¹).

10 **Pluriol E 9000P:** PEG vendido pela sociedade BASF de massa molecular 9000 g/mol.

Mistura mestre MM-1

Incorporam-se por extrusão monoparafusos em LL0209AA 5% de PVDF-2. A mistura mestre assim obtida é anotada com 15 MM-1 (ela contém, portanto, globalmente em peso de 95% de LL0209AA e 5% de PVDF-2).

Mistura mestre MM-2

Incorporam-se por extrusão monoparafusos em LL0209AA 5% de PVDF-1. A mistura mestre assim obtida é anotada com 20 MM-2 (ela contém, portanto, globalmente em peso de 95% de LL0209AA e 5% de PVDF-1).

Mistura mestre MM-3

Prepara-se uma mistura a seco contendo em peso 60% de PVDF-2 e 40% de Pluriol E 9000P. Essa mistura é, em 25 seguida, incorporada por extrusão monoparafuso à altura de 5% em peso em LL0209AA. A mistura mestre assim obtida é anotada com MM-3 (ela contém, portanto, globalmente: 95% de LL0209AA, 3% de PVDF-2 e 2% de PEG).

Mistura mestre MM-4

30 Prepara-se uma mistura a seco contendo em peso 60% de

PVDF-1 e 40% de Pluriol E 9000P. Essa mistura é, em seguida, incorporada por extrusão monoparafuso à altura de 5% em peso em LL0209AA. A mistura mestre assim obtida é anotada com MM-4 (ela contém, portando, globalmente: 95% de
5 LL0209AA, 3% de PVDF-1 e 2% de PEG).

Nos exemplos seguintes todos os testes de extrusão película foram realizados com 8 kg/hora. Nos exemplos seguintes, o polímero que serve de base a esse estudo é uma
10 mistura de 70% em peso de polietileno INNOVEX LL0209AA e de 30% de polietileno LACQTENE 1003FE23. Essa mistura é denominada mistura (Pol).

Exemplo 1

Extrusão a 190 °C da mistura (Pol), sobre uma linha de extrusão sopro de envoltório da sociedade COLLIN de
15 diâmetro de parafuso 30 mm, de L/D = 25 com uma fieira de 50,5 mm de diâmetro e de 0,8 mm de entreferro. Quando dessa extrusão o defeito "melt fracture" aparece instantaneamente. Após 120 minutos de extrusão o defeito persiste sobre a totalidade da película produzida, depois a
20 experiência é parada.

Exemplos 2 a 5

Retomam-se as mesmas condições de teste com as misturas mestres MM-1 a MM-4 (ver o gráfico da figura 3/3).

Tabela I

Exemplos		Tempo para atingir 0% de defeito (minuto)
Nenhum aditivo		Defeito que persiste mesmo após 120 minutos de

		extrusão
MM-1 (comp.)	PVDF homogêneo	90
MM-2 (inv.)	PVDF heterogêneo	55
MM-3 (comp.)	PVDF homogêneo + PEG	70
MM-4 (inv.)	PVDF heterogêneo + PEG	45

A partir dos resultados obtidos, constata-se que as misturas mestres podem ser classificadas por eficácia decrescente na ordem:

MM-1 < MM-2 < MM-3 < MM-4

- 5 O PVDF heterogêneo (PVDF-1) é mais eficaz que um PVDF homogêneo. Além disso, a mistura mestre compreendendo ao mesmo tempo um PVDF heterogêneo e um PEG é o mais eficaz de todos.

REIVINDICAÇÕES

1. Agente de extrusão **caracterizado** por compreender:

- pelo menos um PVDF heterogêneo (A), isto é, um copolímero de VDF e de pelo menos um comonômero de VDF compreendendo pelo menos 75%, em peso, de VDF que apresenta uma temperatura de fusão T_f (expressa em °C) entre (172 - 340 m) e 172 °C, em que m significa a percentagem molar global do comonômero(s), a referida T_f sendo entre 160 e 172 °C; e

- pelo menos um agente de interface (B);
- opcionalmente diluídos em uma poliolefina (C), em que o referido comonômero é escolhido dentre fluoreto de vinila, trifluoretileno (VF3), 1,2-difluoretileno, tetrafluoretileno (TFE), hexafluorpropileno (HFP) e perfluor(alquil vinil) éteres.

2. Agente de extrusão, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do PVDF heterogêneo (A) ter uma T_f (expressa em °C) entre (172-269 m) e 172 °C, vantajosamente entre (172-203 m) e 172 °C, ainda mais vantajosamente entre (172-138 m) e 172 °C, em que m significa a percentagem molar global dos comonômeros.

3. Agente de extrusão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato do PVDF heterogêneo compreender de 0,1 a 25%, vantajosamente de 1 a 20%, de preferência de 1 a 15%, ainda mais preferencialmente de 5 a 15% de pelo menos um comonômero para 75 a 99,9%, vantajosamente de 80 a 99%, de preferência de 85 a 99%, ainda mais preferencialmente de 85 a 95% respectivamente de VDF.

4. Agente de extrusão, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato do PVDF heterogêneo (A) ser um copolímero VDF-HFP que compreende de 88 a 92%, em peso, de VDF e de 8 a 12% de HFP.

5 5. Agente de extrusão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato do agente de interface (B) ser escolhido dentre:

a) silicones;

b) copolímeros de silicone-poliéter;

10 c) poliésteres alifáticos, tais como poli(butileno adipato), poli(ácido láctico) e policaprolactonas;

d) poliésteres aromáticos, tais como, por exemplo, o diisobutil éster de ácido ftálico;

e) poliéteres, tais como os poliéteres polióis e os poli(óxido de alquilenos);

15 f) óxidos de amina, tais como óxido de octildimetil amina;

g) ácidos carboxílicos, tais como ácido hidróxi-butanodiólico;

20 h) ésteres de ácido graxo, tais como monolaurato de sorbitano.

6. Agente de extrusão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato do agente de interface (B) ser escolhido dentre os oligômeros ou polímeros tendo unidades de óxido de alquilenos ou uma policaprolactona.

25 7. Agente de extrusão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato do agente de interface (B) ser escolhido dentre polietileno glicol de fórmula $H(OC_2H_4)_nOH$, na qual n é um inteiro compreendido entre 70 e 80 ou de fórmula $H(OC_2H_4)_d[OCH(CH_3)CH_2]_e(OC_2H_4)_fOH$ na qual

d, e e f designam inteiros com d+f entre 100 e 110, e é entre 30 e 40.

8. Agente de extrusão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato do agente de interface (B) ser um polietileno glicol (PEG).

9. Agente de extrusão, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato do PEG ter uma massa molecular média em número ($\overline{M}_n$) compreendida entre 400 e 15.000 g/mol.

10. Agente de extrusão, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, **caracterizado** pelo fato do PEG ter uma temperatura de fusão entre 50 e 80 °C.

11. Uso de um agente de extrusão, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, ou de um PVDF heterogêneo (A), como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** por reduzir ou eliminar os defeitos de superfície que aparecem durante a extrusão de uma resina termoplástica (D).

12. Uso, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato da resina termoplástica (D) ser uma poliolefina, uma resina estirênica, um poliéster ou um PVC.

13. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, **caracterizado** pelo fato da resina termoplástica (D) conter partículas orgânicas ou minerais dispersadas.

14. Processo de extrusão de uma resina termoplástica (D) **caracterizado** por ser na presença de um agente de extrusão, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, ou de um PVDF heterogêneo (A) como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

FIG.1

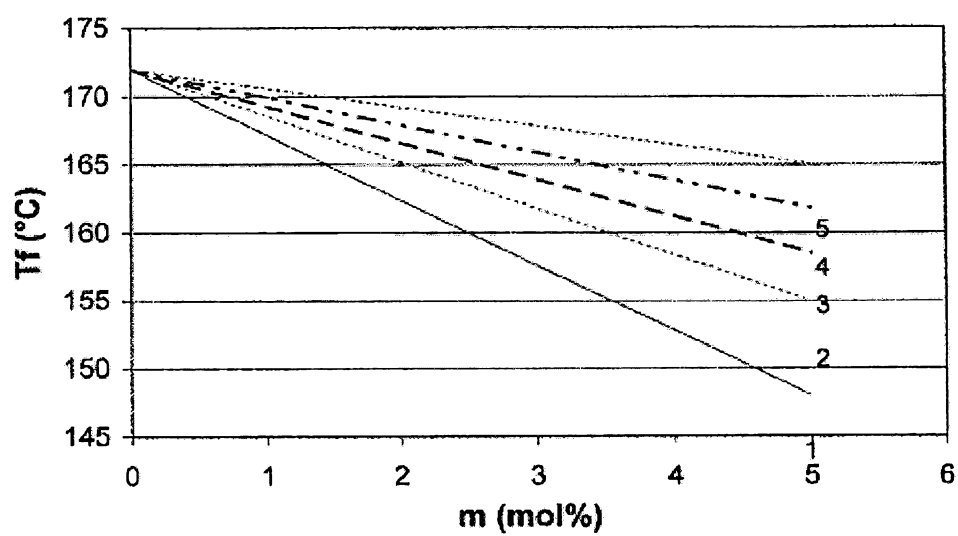
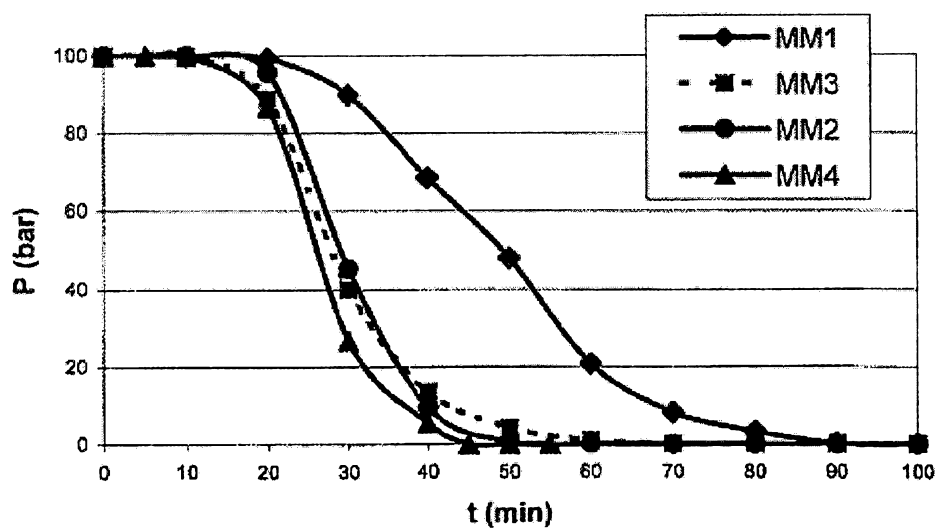


FIG.2



1 bar = 0,1 MPa

FIG.3

