



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

**(11) PI 0805260-3 B1**

**(22) Data do Depósito: 03/12/2008**

**(45) Data de Concessão: 18/09/2018**



---

**(54) Título:** FILME DE MÚLTIPLAS CAMADAS, E, ESTUFA OU TÚNEL AGRÍCOLA

**(51) Int.Cl.:** B32B 27/28; B32B 27/40

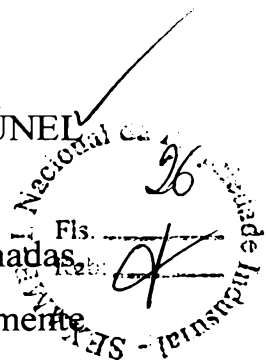
**(30) Prioridade Unionista:** 26/12/2007 US 61/009,170

**(73) Titular(es):** ROHM AND HAAS COMPANY

**(72) Inventor(es):** SEBASTIEN G. CHEVALIER; JIUN-CHEN WU; HAILAN GUO

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 03/12/2008

“FILME DE MÚLTIPLAS CAMADAS, E, ESTUFA OU TÚNEL AGRÍCOLA”



Esta invenção se refere a filmes de múltiplas camadas particularmente aqueles utilizáveis para aplicações ao ar livre especialmente para cobrir estufas e túneis agrícolas (por exemplo, túneis altos).

Estufas e túneis agrícolas provêm ambientes que podem ser mais favoráveis nos quais as plantas podem crescer. Um aspecto importante de tais estruturas é o material de cobertura através do qual a luz do sol é provida para as plantas no interior. Vários materiais de cobertura têm sido usados, incluindo vidro, filme de polietileno, filme de polivinilcloreto (PVC) flexível, folha de policarbonato rígido, folha de polimetacrilato rígido, e outros filmes flexíveis. Dos filmes flexíveis, polietileno e polivinilcloreto (particularmente o primeiro) predominam devido ao baixo custo e propriedades mecânicas adequadas (resistência à ruptura, alongamento, etc.).

Infelizmente o filme de polietileno é turvo e tem transmissão de luz reduzida e se degrada rapidamente quando exposto a luz. Mesmo com aditivos estabilizadores de luz, o tempo de vida é limitado. Conseqüentemente, o mercado necessita de um filme para estufa que tenha transmissão de luz alta, boas propriedades físicas, boa estabilidade na luz e um tempo de vida mais extenso.

Filmes acrílicos usados como coberturas para perfis de janela de vinila, laterais ou mobílias têm transparência excelente. Entretanto tais filmes não têm as propriedades mecânicas adequadas exigidas para materiais de cobertura de estufas e túneis agrícolas, porque muitos filmes acrílicos têm falta de flexibilidade e tem resistência fraca a ruptura. Conseqüentemente filmes acrílicos são tipicamente usados em filmes apropriados para laminação em substratos fixos como camadas protetoras (ver, por exemplo, Patentes U.S. N<sup>os</sup> 4.663.213, 4.141.935, 3.562.235, 3.843.753, e 3.812.205).

JP1999077939A descreve um filme para estufa fabricado com

poliuretano termoplástico revestido em cada lateral com uma composição de revestimento à base d'água contendo um (co)polímero acrílico fabricado com metilmetilacrilato.



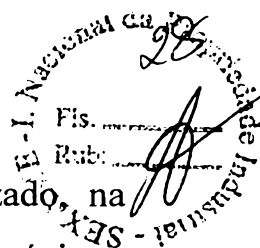
5 Esta invenção é um filme de múltiplas camadas compreendendo:

(a) uma primeira camada externa compreendendo uma composição de polímero selecionada dentre os grupos (i) ou (ii) abaixo ou combinações de (i) e (ii), em que

a composição (i) compreende de cerca de 10 a 96 por cento em peso de um (co)polímero de 80 a 100 mol por cento de metacrilato C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquila e de 0 a 40 mol por cento de um monômero selecionado dentre acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila, estireno, estireno substituído, acrilonitrila, acrilonitrila substituída ou combinações dos mesmos, e de cerca de 90 a 4 por cento em peso de uma resina resistente ao impacto;

15 a composição (ii) compreende um compósito de polímero do primeiro ao quarto estágio em que o primeiro polímero de primeiro estágio, elastomérico, relativamente mole é polimerizado a partir de um sistema de monômero emulsificado aquoso contendo de cerca de 75 a 99,8 por cento em peso de pelo menos um acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila e de cerca de 0,1 a 5 por cento em peso de pelo menos um monômero de reticulação polietilenicamente insaturado, o resto até o total dos 100 por cento em peso do sistema de monômero do primeiro estágio compreendendo um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados copolimerizáveis, e o sistema de monômero sendo escolhido de modo que a temperatura de transição vítrea máxima não  
20 seja acima de -20° C;

25 o polímero de segundo estágio é polimerizado, na presença do sistema aquoso resultante da polimerização do primeiro estágio, a partir do sistema de monômero emulsificado aquoso contendo cerca de 10 a 90 por cento em peso de pelo menos um acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila, e de 9 a 89,9 por



cento em peso de pelo menos um metacrilato  $C_1$  a  $C_4$  alquila;

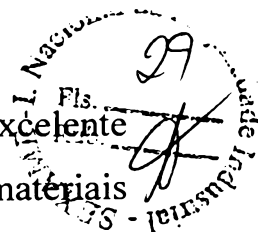
em que o polímero de terceiro estágio é polimerizado, na presença do sistema aquoso resultante da polimerização do segundo estágio, a partir do sistema de monômero emulsificado aquoso contendo cerca de 5 a 40 por cento em peso de pelo menos um acrilato  $C_1$  a  $C_8$  alquila, e de cerca de 95 a 60 por cento em peso de pelo menos um metacrilato  $C_1$  a  $C_4$  alquila; e

o polímero de quarto estágio é polimerizado, na presença do sistema aquoso resultante da polimerização do terceiro estágio, a partir do sistema de monômero emulsificado aquoso contendo cerca de 80 a 100% em peso de pelo menos um metacrilato  $C_1$  a  $C_4$  alquila e o resto até o total dos 100 por cento em peso do sistema de monômero do quarto estágio, de pelo menos um acrilato  $C_1$  a  $C_8$  alquila; o peso do sistema de monômero de primeiro estágio sendo de cerca de 10 a 75% do peso total da composição de polímero e o peso dos estágios subseqüentes sendo de cerca de 90 a 25% do peso total da composição polimérica, em que dentro de cada dos sistemas de monômero do primeiro e segundo estágios de cerca de 0,1 a 1 por cento em peso de pelo menos um monômero de ligação por enxerto é incorporado em que o monômero de ligação por enxerto é um monômero copolimerizável contendo pelo menos dois grupos de adição, funcionais insaturados polimerizáveis, cada um dos quais polimeriza com taxas substancialmente diferentes um com relação ao outro;

(b) uma camada no núcleo selecionada dentre um poliuretano termoplástico ou polivinil butiral; e

(c) uma segunda camada externa selecionada dentre (i) ou (ii) ou combinações dos mesmos.

Verificou-se que um filme de múltiplas camadas compreendendo uma camada compreendendo um acrílico polimérico das composições (i) ou (ii) (ou ambas) em ambas as laterais de uma camada do núcleo de uma camada compreendendo um polímero selecionado dentre um



poliuretano termoplástico e polivinilbutiral provê um filme com excelente transmissão de luz e propriedades físicas que são apropriadas para materiais de cobertura de estufas e túneis agrícolas.

5 Esta invenção é também uma estufa ou túnel agrícola coberto com um filme desta invenção.

Com “filme” os requerentes querem dizer uma folha polimérica que tem menos do que cerca de 300 micrômetros de espessura total. Os requerentes preferem que cada das camadas externas tenham de cerca de 20 a 100 micrômetros de espessura, e a camada do núcleo tenha de cerca de 20 a cerca de 200 micrômetros de espessura.

15 Plastificantes apropriados para uso nas camadas externas do filme desta invenção poderiam ser tanto monoméricos como poliméricos os quais incluem, mas não estão limitados a com base em ftalato tais como ftalato de bis (2-etil-hexil) (DEHP), diisonilftalato (DINP), ftalato de bis (n-butil) (DNBP), ftalato de butil benzil (BBzP), ftalato de diisodecila (DIDP), ftalato de di-n-octila (DOP), ftalato de dietila (DEP), ftalato de butil octila (BOP), benzoatos tais como dibenzoato de propileno glicol (PGDB), dibenzoato de dipropileno glicol (DPGDB), dizenzoato de dietileno glicol/dizenzoato de dipropileno glicol, ésteres de ácido dibásico alifático tais como adipato de di-2-etil-hexila (DEHA), adipato de dimetila (DMAD), adipato de diisocila (DIOA), adipato de diisononila (DINA), adipato de monometila (MMAD), com base em maleato tais como maleato de dibutila (DBM), maleato de diisobutila (DIBM), trimeliatos tais como trimeliato de tri-2-etil-hexila (TOTM), trimeliato de triisooctila (TIOTM), trimeliato de trisononila (TINTM), óleos vegetais epoxidados, glicóis e plastificantes poliméricos tal como oligômeros acrílicos, etc.

20

25

“A temperatura de transição vítrea” ou “ $T_g$ ” é a temperatura de transição vítrea de um copolímero calculada com a equação Fox [*Bulletin of the American Physical Society* 1, 3 Página 123 (1956)] como segue:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$



Para um copolímero,  $w_1$ , e  $w_2$ , se refere à fração em peso dos dois comonômeros, com base no peso dos monômeros carregados para o vaso de reação, e  $T_{g(1)}$  e  $T_{g(2)}$  se refere as temperaturas de transição vítrea dos dois homopolímeros correspondentes em graus Kelvin. Para polímeros contendo três ou mais monômeros, termos adicionais são adicionados ( $w_n / T_{g(n)}$ ). As temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros para os propósitos desta invenção são aquelas relatadas em "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup e E.H. Immergut, Interscience Publishers, 1996, a menos que a publicação não relate a Tg de um homopolímero em particular, caso no qual a Tg do homopolímero é medida por colorimetria de varredura diferencial (DSC). Para medir a temperatura de transição vítrea de um homopolímero através de DSC, a amostra de homopolímero é preparada e mantida na ausência de amônia ou amina primária. A amostra de homopolímero é seca, pré-aquecida a 120° C, rapidamente resfriada para - 100° C, e depois é aquecida para 150° C, com uma taxa de 20° C/minuto enquanto os dados são coletados. A temperatura de transição vítrea para o homopolímero é medida no ponto médio de inflexão usando o método de meia altura.

O cálculo Fox da  $T_g$  para um copolímero contendo monômeros de reticulação como unidades polimerizadas, é com base nas temperaturas de transição vítrea para os homopolímeros formados dentre cada monômero de reticulação em que o homopolímero não está na presença de amônia ou de uma amina primária. Os valores de temperatura de transição vítrea para homopolímeros formados dentre monômeros aniônicos são para homopolímeros aniônicos na forma ácida.

A composição de polímero (ii) é descrita em maiores detalhes na Patente U.S. N°. 4.141.935 que os requerentes incorporaram aqui como referência.

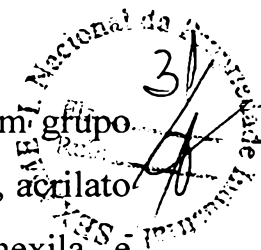
O acrilato de alquila desta invenção pode ser selecionado

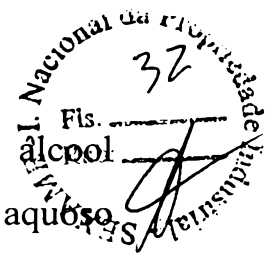
dentre um grupo de monômero de ésteres de ácido acrílico tendo um grupo alquila de 1 a 18 átomos de carbono, por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de butila, acrilato de 2-etil-hexila, e acrilato de *n*-octila e combinações dos mesmos.

5 Os estirenos substituídos incluem  $\alpha$ -metilestireno, vinil tolueno, haloestireno, estireno de t-butila e similares. As acrilonitrilas substituídas incluem metacrilonitrila,  $\alpha$ -metileno glutaronitrila,  $\alpha$ -etilacrilonitrila,  $\alpha$ -fenilacrilonitrila e similares.

Monômeros de reticulação incluem monômeros de reticulação difuncionais ou bifuncionais, isto é, monômeros contendo dois grupos funcionais reativos assim como monômeros de reticulação contendo mais do que dois grupos funcionais reativos tais como di(meta)acrilato de etileno glicol, di(meta)acrilato de 1,3-butileno glicol, di(meta)acrilato de 1,4-butileno glicol, di(meta)acrilato de propileno glicol; polivinilbenzeno tais como 15 divinilbenzeno ou trivinilbenzeno ou como uma mistura dos mesmos. Monômeros de ligação por enxerto compreendem alila, metalila copolimerizáveis, ou ésteres de crotila de ácidos ou diácidos carboxílicos  $\alpha\beta$ -insaturados. Monômeros de ligação por enxerto preferidos são os ésteres de alila de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico e ácido fumárico.

20 Poliuretano termoplástico (TPU) é um polímero com componente diisocianato, componente polioliol, e extensor de cadeia produzido pelo método conhecido por possuir ligações de uretano na cadeia principal da molécula do polímero. O diisocianato pode ser do tipo diisocianato alifático, diisocianato cicloalifático, e diisocianato do tipo aromático. O polioliol contém 25 átomos de hidrogênio terminais ativos e pode ser polieterpolioliol, poliesterpolioliol, acrílico, estireno, polioliol em dispersão e/ou com adição de vinila. O extensor de cadeia é um diol com peso molecular baixo tais como glicol alifático, glicol aromático, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, e bis(hidroxietil)hidroquinona. Polivinil butiral (PVB) é um polímero





transparente opticamente. Ele é produzido através da reação de polivinílico (PVOH) com butiraldeído freqüentemente em um meio aquoso sob condições acídicas. A mistura da reação é neutralizada e o polímero PVB é isolado, estabilizado, e seco. O polímero compreende tipicamente de 12 a 25% em peso de grupos hidroxila (OH) (calculado como álcool polivinílico (PVOH)), e preferivelmente de 15 a 20% em peso de grupos OH como PVOH. Além disso, o polímero compreende opcionalmente de 0,1 a 10% em peso de grupos com éster residual (COOR) calculado como éster polivinílico, por exemplo, acetato; e preferivelmente de 0,1 a 3% em peso de grupos COOR onde R é um grupo alquila inferior. O restante do polímero é acetal, preferivelmente butiraldeído acetal, mas opcionalmente incluindo quantidades pequenas de outros grupos acetal, por exemplo, grupo 2-etil hexanal.

Tipicamente, o polímero PVB tem um peso molecular médio ponderal maior do que 70.000.

Resinas poliméricas resistentes ao impacto são adicionadas em uma ou mais camadas do filme desta invenção como mencionado acima. Tais resinas resistentes ao impacto incluem uma variedade ampla de polímeros contendo elastômeros, tais como borracha natural e sintética, borrachas de acrilato, e terpolímeros tal como MBS (metilmetacrilato/butadieno/estireno).

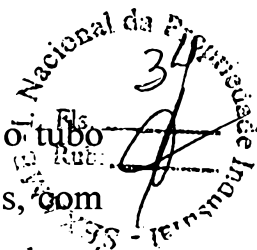
Aditivos convencionais podem ser incorporados dentro da resina acrílica antes do processamento em fusão. Os aditivos incluem, por exemplo, lubrificantes, estabilizadores, agentes anti-bloco, e auxiliares no processamento. Os estabilizadores servem para evitar a ruptura dos polímeros acrílicos devido à degradação térmica oxidativa estimulada pela luz ultravioleta, degradação mecânica e descoloração. Outros aditivos podem incluir, por exemplo, colorantes, pigmentos inorgânicos, cargas poliméricas ou inorgânicas e extensores particulados. Além disso, para propósitos de aplicação na agricultura, aditivos incluem, por exemplo, agentes anti-gotejamento, anti-turvação, anti-fungo e anti-estática, agentes bloqueadores



de luz ultravioleta, e opcionalmente, agentes ou modificadores de difusão de luz.

Os filmes de múltiplas camadas desta invenção podem ser fabricados de diversas maneiras. Uma é o método de filme soprado onde as camadas são co-extrusadas na forma tubular, e o tubo pode ser subseqüentemente soprado para formar uma bolha maior que é da espessura do filme. Esta sopragem do tubo pode ser realizada à medida que o tubo de múltiplas camadas está saindo do molde de extrusão, em cujo caso o filme tubular soprado é alimentado através de rolos espremedores que giram com uma velocidade mais rápida do que a velocidade na qual o material tubular sai do molde, de modo que o tubo é esticado na direção da máquina à medida que o tubo está sendo expandido na direção transversa sob pressão de ar. Tipicamente, a relação de expansão entre o anel e diâmetro do tubo soprado de filme é de 1,5 a 4 vezes o diâmetro do molde. O alongamento entre a espessura da parede em fusão e a espessura do filme resfriado ocorre em ambas as direções, radial e longitudinal e é facilmente controlado através da mudança de pressão/volume de ar dentro da bolha e alterando a velocidade de arrastamento. Isto dá ao filme soprado um equilíbrio melhor de propriedades do que na moldagem tradicional ou no filme extrusado que é alongado somente ao longo da direção da extrusão. Outra vantagem do processo de filme soprado é que ele poderia produzir filmes com dimensão de largura grande (maior do que 30 pés de extensão) que é exigida para aplicações em túnel agrícola.

Outra variação deste método é formar o tubo, resfriá-lo, depois re-aquecer sob pressão interna de ar para aprisionar a bolha entre dois pares de rolos espremedores onde um par puxa o tubo com uma taxa mais rápida do que o outro par alimenta o tubo dentro do local entre os dois pares de rolos espremedores. Este puxão estica o tubo na direção da máquina à medida que a pressão de ar faz com que o tubo se expanda na direção transversa. Em outras



palavras, o filme pode ser soprado em uma única etapa à medida que o tubo está sendo extrusado do molde, ou ele pode ser feito em vários estágios, com o tubo sendo expandido em vários estágios até que um filme tubular é produzido.

5                    Como o segundo método é similar ao primeiro exceto que o tubo não é completamente co-extrusado. Em vez disto uma ou mais camadas são extrusadas na forma tubular e uma ou mais camadas são depois revestidas por extrusão no tubo para formar um tubo de múltiplas camadas que é soprado para formar uma bolha grande que é da espessura do filme. Esta sopragem pode também ser feita em vários estágios até que um filme tubular é produzido.

Outros métodos de fabricação de filmes de múltiplas camadas incluem métodos de processo em fusão tal como extrusão de filme com um molde com abertura ou plano e aqueles descritos nos exemplos que seguem.

15    Exemplos 1 - 3

Um copolímero em emulsão acrílica (polímero A) tornado consistente com o exemplo 1 da Patente U.S. N°. 4,141.935 foi preparado. A emulsão foi então pulverizada a seco usando um secador com pulverizador de laboratório (NIRO Inc., Soeborg, Dinamarca). O pó resultante foi então  
20    moído usando um Moinho Collin (W. H. Collin GmbH Maschienefabrik, Aichach, Alemanha) a 175° C por 3 minutos. Depois que a moagem foi completada, o polímero fundido foi extraído dos rolos de metal e colocado em um molde de metal para ser pressionado em folhas de filme fino com uma espessura na faixa de 150 µm a 300 µm. Uma prensa CARVER (Carver Press  
25    Inc., Menomonee Falls, Wisconsin) foi usada com uma temperatura operacional de 185° C e condições de pressão de 2.268 toneladas métricas por 3 minutos, seguido por 9.07 toneladas métricas por 2 minutos, e um período de resfriamento de 5 minutos (temperatura ambiente) a 9.07 toneladas métricas. A tensão até ruptura, alongamento até ruptura dos filmes foi medida

e listada na Tabela 1.

O pó acima foi também misturado com um plastificante de ftalato de bis (2-etil-hexil) (DEHP) e moído a 175° C por 3 minutos. Depois que a moagem foi completada, o polímero fundido foi extraído dos rolos de metal e colocado em um molde de metal para ser pressionado em folhas de filme fino com uma espessura na faixa de 150 µm a 300 µm. Uma prensa CARVER (Carver Press Inc., Menomonee Falls, Wisconsin) foi usada com uma temperatura operacional de 185° C e condições de pressão de 2.268 toneladas métricas por 3 minutos, seguido por 9.07 toneladas métricas por 2 minutos, e um período de resfriamento de 5 minutos (temperatura ambiente) a 9.07 toneladas métricas. A tensão até ruptura, alongamento até ruptura dos filmes foi medida e listada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Propriedades mecânicas do polímero A e polímero A com DEHP  
 Teste de tração (ISO 527-3/2/500)

(de acordo com os padrões ISO527-3 e EN13206)

MTS 10MH (Lab N° 50)

Amostra T2 (150 mm x 10 mm), cortada com um cortador, velocidade: 500 mm/minuto

Tensão até ruptura (MPa) (%) de alongamento até ruptura

ID	Filmes	média	desvio padrão	média	desvio padrão
1	100% de polímero A	27,76	1,22	21,20	4,91
2	90% de polímero A + 10% de DEHP	16,56	0,96	53,38	14,12
3	80% de polímero A + 20% de DEHP	9,71	0,44	85,98	14,19

Exemplos de 4 a 9

Pelotas de Krystalgran PN 03-217 (Huntsman, Michigan, USA) (TPU) foram prensados para produzir um filme fino usando as condições descritas nos exemplos de 1 a 3. O filme de TPU resultante foi depois prensado junto com filme do exemplo 1 usando as condições previamente descritas para produzir um filme com duas camadas com a estrutura de “TPU/polímero A”. A resistência ao rompimento do filme de 2

camadas foi executada através do método seguinte (teste do dedo) e o resultado foi listado na Tabela 2. Pelotas de Butocite da (DuPont Delaware USA) (PVB) foram prensados para produzir um filme fino usando o método descrito acima, o filme de PVB resultante foi depois prensado junto com o filme do exemplo 1 para produzir um filme com três camadas com a estrutura de “100% polímero A/PVB/100% polímero A”. A resistência ao rompimento do filme de 3 camadas foi executada através do método de teste do dedo seguinte e o resultado foi listado na Tabela 2.

Filmes com a estrutura de “TPU/90% polímero A + 10% DEHP”, e “TPU/80% polímero A + 20% DEHP” foram também produzidos usando o mesmo modo como acima e os resultados de resistência ao rompimento foram listados na Tabela 2.

Método de teste do dedo para resistência ao rompimento:

Primeiro, usando um par de tesouras para fazer um corte longo de 2 a 3 cm no centro de uma lateral de um pedaço de filme, depois usando as duas mãos para esticar os cortes em direções opostas para testar a resistência de propagação de rompimento do filme. Quanto maior a força exigida para propagar o rompimento, melhor a resistência ao rompimento do filme. O sinal “+” indica a resistência ao rompimento de cada filme. Por exemplo, um filme com resistência ao rompimento com três sinais de “+” deveria exibir resistência superior ao rompimento do que um filme com resistência ao rompimento com dois sinais de “+”.

**Tabela 2** – Composições de filmes de múltiplas camadas e resistência ao rompimento

Referência	Composição do filme	Técnica de processamento	Resistência ao rompimento (teste do dedo)
4	TPU/100% polímero A	Prensa	++
5	TPU/90% polímero A + 10% DEHP	Prensa + Calandra	++
6	TPU/80% polímero A + 20% DEHP	Prensa + Calandra	+++
7	100% polímero A/PVB /100% polímero A	Prensa	+

TPU: uretano plástico térmico, Krystalgran PN 03-217 da Huntsman (Michigan, USA).

PVB: Polivinilbutiral, Butocite da DuPont (Delaware, USA).

Exemplo 10:

- 5 Este exemplo ilustra a preparação de um polímero acrílico em dois estágios em uma emulsão aquosa.

As misturas seguintes foram preparadas com água deionizada:

Mistura	Componente	Partes em peso
<b>Estágio I</b>		
A	Água	163,52
	Dodecil benzeno sulfonato de sódio aquoso 23,40%	0,0962
B	Acrilato de etila	69,86
	Metacrilato de alila	0,1400
	Carbonato de sódio	0,0071
	Dodecil benzeno sulfonato de sódio aquoso 23,40%	1,28
C	Água	28,40
	Persulfato de sódio	0,0420
	Água	8,27
<b>Estágio II</b>		
D	Metacrilato de metila	29,96
	n-Dodecilmercaptano	0,0450
	Carbonato de sódio	0,0102
	Dodecil benzeno sulfonato de sódio aquoso 23,40%	0,55
	Água	10,77
E	Persulfato de sódio	0,0180
	Água	5,43
F	Persulfato de sódio	0,0090
	Água	4,36

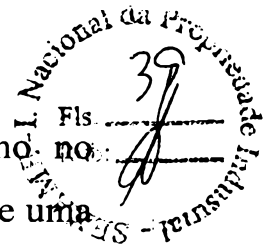
- Um reator equipado com misturador e condensador foi varrido com nitrogênio, e carregado com a mistura A. Dentro do reator agitado, aquecido a 80° C foram adicionados 7,5% da Mistura B e 20% da Mistura C. Depois que a polimerização exotérmica aconteceu e o reator alcançou a temperatura de pico, o aquecimento e a misturação continuaram a 80° C por 10 minutos. O restante das Misturas B e C foram adicionados gradualmente dentro do reator em 90 minutos. Depois que a adição foi completada, o reator foi mantido a 80° C por 30 minutos. O tamanho da partícula da emulsão foi 174 nm, como medido por um analisador de tamanho de partícula BI-90 da Brookhaven Instruments. As Misturas D e E foram então gradualmente adicionadas dentro do reator em 85 minutos. Depois que a adição foi

completada, a temperatura do reator foi aumentada para 85° C. A Mistura B foi gradualmente adicionada dentro do reator em 30 minutos antes que a temperatura do reator fosse diminuída para 80° C. A misturação e aquecimento a 80° C foram mantidos por outros 30 minutos antes de resfriar o reator em temperatura ambiente. O tamanho da partícula da emulsão resultante foi 192 nm como medido por um analisador de tamanho de partícula BI-90 da Brookhaven Instruments.

A emulsão acima foi pulverizada a seco usando um secador com pulverizador de laboratório (NIRO Inc., Soeborg, Dinamarca), e gerou o pó do polímero B. Uma mistura de pó contendo 30% em peso de pó do polímero A fabricado a partir do exemplo 1 e 70% em peso de pó do polímero B foi peletizado com um extrusor com parafuso duplo de 30 mm e um molde de fio duplo de 4 mm (Werner & Phleiderer, Ramsey, New Jersey). As condições da peletização eram: a temperatura era 200° C, a taxa de alimentação era 20 lb/hora, e as RPM eram 150. As pelotas foram co-extrudadas com um TPU com um peso molecular médio ponderal de 143000 e com um peso molecular médio numérico de 31000, e um índice refrativo de 1,50 usando uma linha de filme soprado com co-extrusão com um molde de 30 mm (Dr.Collin GmbH, Ebersberg, Alemanha) para produzir um filme com três camadas com uma estrutura de acrilato/PTU/acrilato e uma relação de peso de acrilato: TPU de 40: 60. O filme com uma espessura de 125 micrômetros exibiu uma transmissão de luz maior do que 92%, uma resistência à propagação de rompimento (ASTM D1938) de 28,5 kg/cm, uma resistência à tração (ASTM D882) de 5077 psig (35 MPa man.) e alongamento de 419%.

#### Exemplo 11

O pó do polímero A fabricado a partir do exemplo 1 foi peletizado com as condições descritas no exemplo 10. Os pelotas resultantes foram co-extrudados com o mesmo TPU sob as mesmas condições do



processo e a mesma linha de filme soprado com co-extrusão como exemplo 10. Um filme com três camadas com uma espessura de 90  $\mu\text{m}$  e uma estrutura de acrilato (30 $\mu\text{m}$ )/TPU(30 $\mu\text{m}$ )/acrilato (30 $\mu\text{m}$ ) foi produzido. A transmissão de luz do filme foi maior do que 92%, a resistência à propagação de rompimento (ASTM D1938) foi 8,08kg/cm, a resistência a tração (ASTM D882) foi 4339 psi (29,9 MPa) e o alongamento foi de 128%.

## REIVINDICAÇÕES

1. Filme de múltiplas camadas, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5 (a) uma primeira camada externa compreendendo uma composição de polímero que compreende um composto de polímero do primeiro ao quarto estágio em que o primeiro polímero de primeiro estágio, elastomérico, relativamente mole é polimerizado a partir de um sistema de monômero emulsificado aquoso contendo de 75 a 99,8 por cento em peso de pelo menos um acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila e de 0,1 a 5 por cento em peso de pelo
- 10 menos um monômero de reticulação polietilenicamente insaturado, o resto até o total dos 100 por cento em peso do sistema de monômero do primeiro estágio compreendendo um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados copolimerizáveis, e o sistema de monômero sendo escolhido de modo que a temperatura de transição vítrea máxima não seja acima de -20° C;
- 15 o polímero de segundo estágio é polimerizado, na presença do sistema aquoso resultante da polimerização do primeiro estágio, a partir do sistema de monômero emulsificado aquoso contendo de 10 a 90 por cento em peso de pelo menos um acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila, e de 9 a 89,9 por cento em peso de pelo menos um metacrilato C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquila;
- 20 em que o polímero de terceiro estágio é polimerizado, na presença do sistema aquoso resultante da polimerização do segundo estágio, a partir do sistema de monômero emulsificado aquoso contendo de 5 a 40 por cento em peso de pelo menos um acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila, e de 95 a 60 por cento em peso de pelo menos um metacrilato C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquila; e
- 25 o polímero de quarto estágio é polimerizado, na presença do sistema aquoso resultante da polimerização do terceiro estágio, a partir do sistema de monômero emulsificado aquoso contendo de 80 a 100% em peso de pelo menos um metacrilato C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquila e o resto até o total dos 100 por cento em peso do sistema de monômero do quarto estágio, de pelo menos um

acrilato C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquila;

o peso do sistema de monômero de primeiro estágio sendo de 10 a 75% do peso total da composição de polímero e o peso dos estágios subsequentes sendo de 90 a 25% do peso total da composição polimérica, em que dentro de cada dos sistemas de monômero do primeiro e segundo estágios de 0,1 a 1 por cento em peso de pelo menos um monômero de ligação por enxerto é incorporado em que o monômero de ligação por enxerto é um monômero copolimerizável contendo pelo menos dois grupos de adição, funcionais insaturados polimerizáveis, cada um dos quais polimeriza com 10 taxas substancialmente diferentes um com relação ao outro;

(b) uma camada no núcleo selecionada dentre um poliuretano termoplástico ou polivinil butiral; e

(c) uma segunda camada externa compreendendo uma composição de polímero que compreende um composto de polímero do primeiro ao quarto estágio como definido na parte (a) acima,

dito filme de múltiplas camadas sendo obtido por um método de filme soprado onde as camadas são co-extrusadas na forma tubular.

2. Filme de múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada acrílica externa é de 20 micrômetros a 100 micrômetros, e a espessura da camada PVB ou TPU do meio é de 20 a 200 micrômetros.

3. Filme de múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que cada uma das primeira e segunda camadas externas compreende ainda um plastificante.

4. Filme de múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um absorvente de luz ultra-violeta, um estabilizador de luz, e um agente anti-gotejamento.

5. Estufa ou túnel agrícola, caracterizada(o) pelo fato de que é coberta(o) com um filme de múltiplas camadas como definido na reivindicação 1.