



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

(21) PI 0717784-4 A2



(22) Data de Depósito: 15/10/2007
(43) Data da Publicação: 29/10/2013
(RPI 2234)

(51) Int.Cl.:
B32B 7/02

(54) Título: PROCESSO PARA FORMAR UM FILME
DE MULTICAMADAS, E, FILME DE MULTICAMADAS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 16/10/2006 US 60/829644

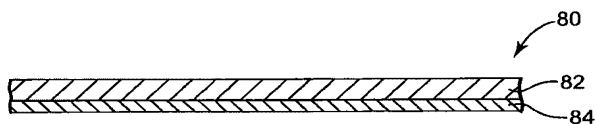
(73) Titular(es): Valspar Sourcing, INC.

(72) Inventor(es): Jeffrey Niederst

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT US2007081407 de
15/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/048934de
24/04/2008



“PROCESSO PARA FORMAR UM FILME DE MULTICAMADAS, E, FILME DE MULTICAMADAS”

Referência Cruzada ao Pedido Relacionado

Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório U.S. No. 60/829.644 depositado aos 16 de Outubro de 2006 por Niederst, e intitulado "Multilayer Thermoplastic Film", que é aqui incorporado em sua totalidade como referência.

Campo Técnico

Esta invenção refere-se aos filmes termoplásticos de multicamadas.

Fundamentos

Algumas vezes é difícil preparar filmes termoplásticos de multicamadas. Filmes termoplásticos podem exigir uma ou mais características potencialmente conflitantes tais como adesão adequada em uma superfície próxima, repelência de óleo, repelência de água, lubricidade ou outras propriedades relacionadas com superfície; estabilidade na armazenagem; resistência, resistência ao impacto ou elasticidade; resistência química, à abrasão ou à intempérie; custo baixo; ou outras propriedades desejadas. Filmes de multicamadas exigem em adição que as camadas individuais sejam capazes de serem formadas adjacentes umas às outras, e.g., via coextrusão.

Sumário da Invenção

Temos verificado que polímeros dissimilares, ou um polímero e uma carga, podem ser misturados fundidos e misturados depois de submetidos à polimerização no estado sólido para dar uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada tendo uma ou mais propriedades que podem ser superiores àquelas do(s) polímero(s) fonte, uma mistura simples dos polímeros fonte, ou uma mistura do polímero fonte e carga. Sem a intenção de se basear em teoria, o processo

de polimerização no estado sólido pode rearranjar blocos ou segmentos do(s) polímero(s) fonte para dar uma nova mistura polimérica carregado ou liga polimérica tendo propriedades singulares. A mistura polimérica modificada resultante pode ser usada para formar uma ou mais camadas de um filme termoplástico em multicamadas que sob outros aspectos pode ser difícil de formar por coextrusão. Coextrusão de filme termoplástico em multicamadas bem sucedida em taxas de extrusão comercialmente desejáveis pode ser difícil a não ser que as camadas de filme individuais tenham viscosidades de massa fundida similares, e.g., viscosidades de massa fundida dentro de cerca de $\pm 15\%$ de uma em relação à outra em uma taxa de extrusão e uma temperatura de extrusão escolhidas. As misturas poliméricas carregadas ou liga polimérica modificada mostradas podem ser coextrusadas com um polímero termoplástico cuja viscosidade de massa fundida tem um dado valor em uma dada taxa de extrusão e uma dada temperatura de extrusão escolhidas, por misturação de massa fundida de polímeros dissimilares ou um polímero e uma carga para formar uma mistura tendo uma viscosidade de massa fundida menor do que o valor dado, submetendo a mistura à polimerização no estado sólido para dar uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada cuja viscosidade de massa fundida está suficientemente próxima do valor dado de modo que a mistura polimérica carregada ou a liga polimérica modificada e o polímero termoplástico possam ser coextrusados, e coextrusão de camadas de mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada e polímero termoplástico para formar um filme de multicamadas.

A presente invenção assim proporciona, em um aspecto, um processo para formar um filme de multicamadas compreendendo:

a) obter um primeiro polímero termoplástico cuja viscosidade de massa fundida tem um valor dado em uma taxa de extrusão e uma

temperatura escolhidas;

b) obter um segundo polímero termoplástico aumentável por polimerização no estado sólido e tendo uma viscosidade de massa fundida nas temperatura e taxa de extrusão escolhidas suficientemente diferentes do valor
5 dado de modo que os primeiro e segundo polímeros termoplásticos não possam ser coextrusados para formarem um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante;

c) misturar o segundo polímero termoplástico com:

- 10 i) pelo menos um polímero termoplástico dissimilar, ou
ii) uma carga particulada orgânica ou inorgânica;

d) polimerizar no estado sólido o segundo polímero termoplástico para dar uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada cuja viscosidade de massa fundida nas temperatura e taxa de extrusão escolhidas está suficientemente próxima do valor dado de modo que
15 a mistura polimérica carregada ou a liga polimérica modificada e o primeiro polímero termoplástico possam ser coextrusados para formarem um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante;

e) coextrusar uma camada da mistura polimérica modificada ou da liga polimérica modificada e uma camada do primeiro polímero
20 termoplástico; e

f) esfriar as camadas coextrusadas para formar um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante.

A presente invenção proporciona, em outro aspecto, um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante compreendendo duas ou
25 mais camadas poliméricas, sendo que pelo menos uma camada compreende uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada compreendendo um polímero termoplástico e (i) pelo menos um polímero dissimilar ou (ii) uma carga particulada orgânica ou inorgânica, sendo que o polímero termoplástico tem sido aumentado por polimerização em estado

sólido e a mistura tem uma viscosidade de massa fundida maior do que aquela da mistura antes da polimerização no estado sólido.

Descrição Breve dos Desenhos

Fig. 1 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para um polímero termoplástico convencional e uma mistura polimérica termoplástica, como empregado em Exemplo Comparativo 1.

Fig. 2 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para um polímero termoplástico convencional e uma mistura polimérica termoplástica polimerizada no estado sólido, como empregado em Exemplo 1.

Fig. 3 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para dois polímeros termoplásticos convencionais, como empregado em Exemplo Comparativo 2.

Fig. 4 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para duas misturas pré-compostas dos polímeros termoplásticos mostrados em Fig. 3.

Fig. 5 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para as misturas mostradas em Fig. 4 e para um dos polímeros nas misturas após as misturas terem sido polimerizadas no estado sólido, como empregado em Exemplo 2.

Fig. 6 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para um polímero termoplástico carregado e para duas misturas poliméricas termoplásticas polimerizadas no estado sólido, como empregado em Exemplo Comparativo 3.

Fig. 7 é um gráfico de viscosidade de cisalhamento aparente versus taxa de cisalhamento aparente a 260°C para os materiais termoplásticos mostrados em Fig. 6 após o polímero termoplástico ter sido

polimerizado no estado sólido.

Fig. 8 e Fig. 9 são vistas de seção transversal esquemáticas de dois filmes de multicamadas, autossustentáveis, autossuportantes.

Descrição Detalhada

5 O termo "polímero" inclui homopolímeros, copolímeros e terpolímeros e polímeros superiores, tendo arranjos aleatórios, em bloco, enxertados ou outros arranjos de estrutura principal. A frase "polímeros dissimilares" refere-se aos polímeros cujas estruturas principais contêm um arranjo de materiais diferentes (e.g., polímeros de monômeros diferentes) e
10 aos polímeros cujas estruturas principais contêm arranjos diferentes de mesmos materiais (e.g., copolímeros aleatórios ou em bloco de mesmos monômeros). A frase "polímeros similares" refere-se aos polímeros cujas estruturas principais contêm o mesmo arranjo de mesmos materiais. Por exemplo, as estruturas principais em poli(tereftalato de etileno) ("PET") e
15 polietileno ("PE") são arranjos de monômeros diferentes, e PET e PE são polímeros dissimilares. PET virgem e PET reciclado são polímeros cujas estruturas principais contêm o mesmo arranjo de mesmos materiais, mas que tipicamente diferem em comprimentos de cadeia e índices de acidez. PET virgem e PET reciclado são polímeros similares.

20 O termo "aumentável" quando usado com respeito a um polímero refere-se a um polímero cujo peso molecular ponderal médio pode ser aumentado por polimerização no estado sólido.

O termos "mistura" e "misturação" referem-se a qualquer processo que combina dois ou mais polímeros, ou um polímero e uma carga
25 orgânica ou inorgânica, em uma mistura que é pelo menos macroscopicamente homogênea, e a uma tal mistura. O termo "misturação de massa fundida" refere-se a qualquer processo de misturação realizado na ou acima da temperatura de fusão (T_m) de pelo menos um dos polímeros em uma mistura de polímeros.

A frase "autossustentável, autossuportante" quando usada com respeito a um filme significa que na temperatura ambiente o filme pode ser desenrolado de si mesmo de um carretel fornecedor e enrolado em um carretel coletor usando o equipamento de manuseio de filme convencional.

5 As frases "polimerização no estado sólido" e "polimerizar no estado sólido" referem-se a um processo através do qual a aplicação de calor avança a polimerização (e.g., aumenta a viscosidade intrínseca) de um polímero enquanto na forma sólida.

10 O processo mostrado inclui um polímero termoplástico aumentável. Pode ser utilizada uma variedade de polímeros aumentáveis. Polímeros aumentáveis representativos incluem polímeros de condensação e polímeros de adição, com polímeros de condensação sendo preferidos. Poliésteres alquídicos preparados pela reação conjunta de um ou mais anidridos de ácido, polióis e ácidos graxos insaturados, ou preparados por transesterificação de uma mistura de um ou mais polióis e óleos, também
15 podem ser utilizados. Ácidos graxos representativos incluem ácidos graxos de rícino desidratados, ácidos graxos linolênicos, ácidos graxos ricinoleicos, ácidos graxos de soja, e semelhantes; e seus subprodutos e combinações. Óleos representativos incluem óleos vegetais tais como óleo de canola, óleo
20 de rícino, óleo de rícino desidratado, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de *Arachis hypogaea*, óleo de linhaça, óleo de amendoim, óleo de ricineno, óleo de cártamo, óleo de feijão-soja, óleo de girassol, talol, óleo de tung, óleo de noz, óleo de madeira, e semelhantes; gorduras animais tais como óleo de peixe, tocinho, gordura de ave doméstica,
25 sebo, e semelhantes; e seus subprodutos e combinações. Outros polímeros aumentáveis incluem poliésteres e copoliésteres tais como PET, poli(tereftalato de butileno) ("PBT"), poli(naftalato de etileno) ("PEN"), poli(naftalato de butileno) ("PBT") e outros ésteres de ácidos e dióis que serão familiares para as pessoas tendo experiência ordinária na técnica; polilactonas

tais como policaprolactona; poli(metacrilato de metila) ("PMMA"); estireno/anidrido maleico ("SMA"); polioximetileno ("POM"); cetonas tais como poli(éter-éter-cetona) ("PEEK") e poli(aril-éter-cetona) ("PAEK"); fluoropolímeros termoplásticos; policarbonato ("PC"); policarbonatos; 5 poliarilato ("PAR"); poli(óxido de fenileno) ("PPO"); poliamidas tais como náilon 6, náilon 6,6, náilon 11, náilon 6,12 e náilon 12; imidas tais como poliimida ("PI"), poli(éter-imida) ("PEI") e poli(amida-imida) ("PAI"); poliftalimida; sulfonas tais como polissulfona ("PSul"); poli(aril-sulfona) ("PAS") e poli(éter-sulfona) ("PES"); poliaminoácidos; poli(dimetil- 10 siloxanos); suas misturas; e seus derivados que não interferem com a polimerização no estado sólido (e.g., polímeros apropriadamente substituídos tais como polímeros halogênio-substituídos). As misturas mostradas também podem incluir (mas não têm que incluir) um polímero não-aumentável. Polímeros não-aumentáveis representativos que podem ser misturados com o 15 polímero aumentável incluem poliolefinas tais como polietileno ("PE"), polipropileno ("PP") e polibutileno ("PB"); estirenos tais como poliestireno ("PS"), poli(α -metil-estireno) e estireno/acrilonitrila ("SAN"); vinilas tais como poli(cloreto de vinila) ("PVC") e poli(vinil-naftaleno) ("PVN"); e suas misturas. Misturas representativas de polímeros aumentáveis e polímeros não- 20 aumentáveis incluem misturas de ésteres e olefinas (por exemplo, PET e polietileno). Preferivelmente todos os polímeros em uma mistura de polímeros dissimilares são termoplásticos, e mais preferivelmente todos os polímeros em uma mistura de polímeros dissimilares são termoplásticos aumentáveis. Contudo, misturas contendo polímeros termoplásticos e não- 25 termoplásticos (termorrígidos) também podem ser utilizadas se desejadas.

Misturas contendo os polímeros mostrados podem ser combinadas em uma variedade de razões e em qualquer ordem desejada. Por exemplo, uma mistura de primeiro e segundo polímeros dissimilares pode conter de cerca de 99 a cerca de 1 por cento em peso de um primeiro polímero

e de cerca de 1 a cerca de 99 por cento em peso de um segundo polímero, de cerca de 95 a cerca de 5 por cento em peso de um primeiro polímero e de cerca de 5 a cerca de 95 por cento em peso de um segundo polímero, de cerca de 90 a cerca de 10 por cento em peso de um primeiro polímero e de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso de um segundo polímero, ou de cerca de 80 a cerca de 20 por cento em peso de um primeiro polímero e de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso de um segundo polímero. Mais do que dois (por exemplo, três ou mais, quatro ou mais ou cinco ou mais) polímeros dissimilares podem ser combinados para preparar as misturas mostradas. Os polímeros dissimilares tipicamente diferem com respeito a pelo menos uma ou mais propriedades físicas ou químicas. Tais propriedades representativas podem incluir peso molecular, densidade, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), viscosidade intrínseca (IV), viscosidade de massa fundida (MV), índice de fusão (MI), cristalinidade, arranjos de blocos ou segmentos, disponibilidade de sítios reativos, reatividade com respeito a vários gases ou líquidos, índice de acidez, energia de superfície, hidrofobicidade, oleofobicidade, permeabilidade ao oxigênio ou à umidade, transparência, resistência térmica, resistência à luz solar ou à energia ultravioleta, adesão em substratos incluindo metais ou plásticos, e reciclabilidade. Viscosidade de massa fundida é uma propriedade especialmente útil que pode ser variada pela sujeição de uma mistura de polímeros dissimilares à polimerização no estado sólido, permitindo deste modo a preparação de ligas poliméricas desejáveis a partir de polímeros dissimilares cujos pontos de fusão diferem em, por exemplo, mais do que cerca de $\pm 50\%$, mais do que cerca de $\pm 10\%$, ou mais do que cerca de $\pm 5\%$ em temperaturas de cerca de $200-300^\circ\text{C}$ e taxas de cisalhamento de cerca de $50-500$ Pa.s. Para propriedades medidas em uma escala absoluta, as propriedades de polímeros dissimilares podem por exemplo diferir em cerca de $\pm 5\%$, em cerca de $\pm 10\%$, em cerca de $\pm 15\%$, em cerca de $\pm 25\%$, em cerca de $\pm 50\%$, ou

em cerca de $\pm 100\%$ ou mais. Os polímeros dissimilares podem estar em qualquer forma conveniente incluindo flocos, pelotas, pó ou uma massa fundida. Os polímeros dissimilares podem ser opcionalmente secos antes de serem misturados. Secagem também pode em algumas situações ser
5 vantajosamente evitada, permitindo assim uma economia apreciável em tempo de processamento e custo de equipamento.

O polímero termoplástico aumentável mostrado pode em vez ou também ser misturado com uma carga particulada orgânica ou inorgânica. Uma variedade de cargas orgânicas pode ser utilizada, incluindo partículas
10 poliméricas (e.g., nanopartículas poliméricas), polímeros orgânicos micronizados tais como poli(tetrafluoro-etileno) micronizado, hidrogéis, sistemas de polímero de núcleo-película, sistemas de polímero embainhado e outras cargas orgânicas que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica. Uma variedade de cargas inorgânicas pode ser utilizada,
15 incluindo óxidos de metal tais como dióxido de titânio, dióxido de silício, óxido de ferro, óxido de zinco, óxido de antimônio e óxido de zircônio (incluindo nanopartículas de óxido de metal); sulfetos de metal e sulfatos de metal tais como sulfeto de cádmio, sulfeto de zinco, sulfato de bário, e litopônio; nitretos de metal tal como nitreto de boro; oxicloretos de metal tal
20 como oxiclreto de bismuto; compostos de terra incluindo argilas tais como terra de siena ou umbra (incluindo nanopartículas de argila); carbonato de cálcio; talco; wollastonita; e outras cargas inorgânicas que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica. O polímero termoplástico aumentável mostrado e a carga podem ser combinados em uma variedade de
25 razões. Por exemplo, uma mistura de polímero e carga pode conter de cerca de 15 a cerca de 99,9 por cento em peso de polímero e de cerca de 85 a cerca de 0,1 por cento em peso de carga, de cerca de 30 a cerca de 99,9 por cento em peso de polímero e de cerca de 70 a cerca de 0,1 por cento em peso de carga, ou de cerca de 50 a cerca de 99,9 por cento em peso de polímero e de

cerca de 50 a cerca de 0,1 por cento em peso de carga. Como um exemplo, filmes pigmentados são algumas vezes utilizados, e.g., para embalagem de alimento onde uma coloração branca, brilhante implica um ambiente sanitário, limpo conducente à comercialização de produtos relacionados com alimento. Um filme de multicamadas branco adequado pode ser obtido, por exemplo, pela adição de um agente branqueador tal como dióxido de titânio dentro de uma ou de todas as camadas do filme. Níveis altos de pigmento podem ser necessários (e.g., 40 por cento em peso de ou mais) com o objetivo de alcançar o desempenho e as propriedades ópticas necessários.

10 As misturas mostradas de polímeros dissimilares ou de um polímero e carga podem conter um ou mais adjuvantes. adjuvantes representativos incluem solventes, agentes antimicrobianos, absorvedores de UV, estabilizadores de luz, antioxidantes e promotores de adesão. Estes e outros adjuvantes úteis podem ser evidentes para pessoas tendo experiência ordinária na técnica.

15 As misturas mostradas podem ser combinadas usando o equipamento e técnicas que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica. Misturação de massa fundida é preferida mas não exigida. A mistura desejavelmente é homogênea mas homogeneidade não é exigida. Um método conveniente para misturar polímeros dissimilares ou um polímero e carga é combinar os ingredientes em um extrusor, e.g., um extrusor de fuso rosqueado único ou de fuso rosqueado múltiplo. O extrusor pode ser aquecido em uma ou mais localizações ao longo de seu comprimento, e.g., para uma temperatura acima daquela da T_m de pelo menos um e preferivelmente todos os polímeros dissimilares na mistura.

25 A mistura pode ser finamente dividida (e.g., pelletizada, granulada ou transformada em flocos, usando equipamento e técnicas que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica) antes de a mistura ser polimerizada no estado sólido. A mistura finamente dividida

pode se desejado ser armazenada até o momento tal como de ela poder ser polimerizada no estado sólido, e pode se desejado ser submetida a uma etapa intermediária opcional tal como aquecimento ou esfriamento para promover cristalização.

5 Polimerização no estado sólido pode ser realizada usando o equipamento e técnicas que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica. Um método conveniente é posicionar a mistura pelotizada dentro de um vaso vedado adequado aquecido para uma temperatura abaixo do ponto de fusão da mistura ou abaixo do ponto de fusão
10 de seu componente maior (e.g., para uma temperatura de cerca de 150 a cerca de 250°C, cerca de 170 a cerca de 220°C ou cerca de 180 a cerca de 210°C), em uma atmosfera não-reativa ou inerte (e.g., argônio ou nitrogênio) por um tempo suficiente para dar uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada tendo pelo menos uma propriedade física ou química
15 diferente daquela da mistura não modificada. Tal tempo pode ser por exemplo cerca de 2 a cerca de 24 horas, cerca de 5 a cerca de 20 horas ou cerca de 8 a cerca de 16 horas.

 A mistura polimérica carregada ou a liga polimérica modificada pode ser usada para preparar filmes de multicamadas usando o
20 uma variedade de equipamentos que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica, incluindo linhas de extrusão de filme achatado e linhas de filme soprado (tubular). O filme extrusado pode se desejado ser formado contra um rolo resfriador. Os filmes podem ser submetidos a tratamento térmico (incluindo recozimento ou endurecimento
25 por calor), estiramento (e.g., estiramento longitudinal, estiramento lateral (alargamento) ou estiramento biaxial), tratamentos de superfície (e.g., tratamento de corona), metalização, e outras etapas de processamento ou conversão que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica.

Os filmes de multicamadas resultantes podem ser usados para uma variedade de aplicações que serão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na técnica, incluindo filmes de acondicionamento (e.g., para alimentos congelados, frescos ou quentes), materiais de construção (e.g., membrana de barreira de ar) e filmes decorativos ou de técnicas gráficas. Uma superfície externa do filme completado pode se desejado ser aderida em outro filme ou em um substrato usando o um adesivo apropriado, ou usando o um processo de laminação térmica (e.g., um filme aquecido ou um substrato aquecido) para filmes tendo uma camada externa apropriada.

Fig. 8 mostra uma vista de seção transversal esquemática de um filme de multicamadas 80, no qual a camada mais espessa 82 do polímero não-modificado está adjacente a uma camada mais fina 84 de polímero carregado ou liga polimérica modificada. O artigo revestido resultante também pode ser como o artigo 90 em Fig. 9, no qual uma camada mais espessa 92 de mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada jaz sobre a camada mais espessa 94 de polímero não-modificado que por sua vez jaz sobre uma camada mais fina 96 de polímero carregado ou liga polimérica modificada. Pessoas tendo experiência ordinária na técnica reconhecerão que são possíveis outros números e arranjos das camadas mostradas. Os filmes de multicamadas mostrado pode por exemplo conter duas camadas, três camadas, quatro camadas, cinco camadas ou mais camadas (e.g., dez ou onze camadas). As camadas podem ter uma variedade de espessuras, e.g., uma espessura de cerca de 1 micrômetro a cerca de 10 milímetros, cerca de 1 micrômetro a cerca de 1 milímetro, ou cerca de 1 micrômetro a cerca de 100 micrômetros. Pode ser utilizada uma variedade de polímeros termoplásticos dissimilares de extrusão, incluindo os vários polímeros termoplásticos mencionados acima. O polímero termoplástico dissimilar de extrusão pode ser diferente de ou igual a qualquer polímero em uma mistura polimérica carregada ou uma liga polimérica modificada. Por exemplo, o polímero

termoplástico dissimilar de extrusão pode ter a mesma fusão mais alta dos dois polímeros dissimilares em uma liga polimérica binária.

As viscosidades de massa fundida das camadas individuais desejavelmente estão dentro de cerca de $\pm 15\%$, $\pm 10\%$ ou $\pm 5\%$ de uma em relação às outras nas escolhidas temperatura de extrusão e taxa de extrusão. Se a viscosidade de massa fundida e como consequência a vazão de uma ou mais das camadas coextrusadas for suficientemente diferente daquela da outra camada coextrusada, o filme de multicamadas pode ser deficiente em ou mais aspectos. Quando polímeros típicos comercialmente disponíveis são coextrusados para preparar filmes de multicamadas, a seleção de materiais que atendem uma dada exigência de viscosidade pode ser bastante limitada. Assim sistemas de coextrusão existentes podem utilizar camadas de materiais tendo não apenas viscosidades de massa fundida rigorosamente iguais mas também outras propriedades físicas e químicas muito similares. Tais sistemas podem não proporcionar características de desempenho amplo e podem tender a desempenhar mais como um filme de monocamada de um material único do que como um sistema de filme de multicamadas verdadeiro.

Formuladores também têm almejado ampliar as propriedades de desempenho de filmes de multicamadas coextrusados por misturação de materiais múltiplos em uma dada camada ou dadas camadas. Tal misturação é intencionada para obter uma mistura de propriedades químicas ou físicas que não podem ser alcançadas em uma camada. Formulação de camada pode por exemplo conter dois ou mais materiais que são tipicamente pré-misturados (pré-compostos) e então adicionados no equipamento formador de filme para dar uma camada distinta única. Contudo, pré-composição pode afetar prejudicialmente a viscosidade dos materiais misturados, devido talvez aos efeitos de cisalhamento mecânico, calor, umidade ou outros fatores encontrados durante o processo de pré-composição. Por exemplo, quando dois materiais com viscosidades de massa fundida muito similares são pré-

compostos, a mistura resultante pode ter uma viscosidade de massa fundida muito menor do que aquela de qualquer material inicial. Tal viscosidade de massa fundida reduzida pode dramaticamente limitar a extensão na qual filmes de multicamadas coextrusados podem ser formados usando o misturas pré-compostas de materiais em uma camada. Uma redução similar em viscosidade de massa fundida pode ser observada quando um polímero e uma carga particulada são pré-compostos.

O processo mostrado permite a fabricação de ligas poliméricas e misturas poliméricas carregadas patenteadas possuindo propriedades não disponíveis em produtos comercialmente fornecidos. Uma ou mais propriedades da liga polimérica podem estar por exemplo não disponível(eis) em ou ser(em) superior(es) a uma propriedade correspondente dos materiais iniciais puros ou de uma sua mistura simples. O processo mostrado assim permite que vários materiais iniciais sejam combinados via um processo de composição de massa fundida para formar uma liga ou mistura que pode ter algumas propriedades desejadas por um usuário final em um produto final, mas que pode não ter outras propriedades (por exemplo, uma vazão de massa fundida adequada) também necessárias em tal produto final. As propriedades de pelota podem ser modificadas usando o polimerização no estado sólido para dar uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada tendo propriedades gerais mais satisfatórias e compatibilidade melhor com outras camadas em uma linha de filme de multicamadas extrusado.

A invenção é adicionalmente ilustrada nos seguintes exemplos não-limitantes, nos quais todas as partes e percentagens são em peso a não ser que indicado de outra maneira.

Exemplo Comparativo 1

Primeiro e Segundo Polímeros Misturados

Amostras pré-secas (umidade < 100 ppm, por análise de Karl-Fischer) de PET de cristalização rápida KOSA™ 1101E ("CPET", de Invista)

e de copoliéster parcialmente cristalino DYNAPOL™ P1500HV (de Degussa) foram combinadas em uma razão de 50:50, compostos em um extrusor de fuso rosqueado duplo ZSK (de Werner & Pfleiderer) e pelletizadas em pelotas cilíndricas, pequenas. KOSA 1101E CPET é um polímero termoplástico de viscosidade intrínseca (IV) 0,8, de grau garrafa e é suficientemente duro e durável. Resina de copoliéster DYNAPOL P1500HV é uma resina adesiva, mole tendo uma viscosidade de massa fundida muito menor do que a de KOSA 1101ECPET.

A mistura pelletizada foi seca (umidade <100 ppm, por análise de Karl-Fischer) usando o um secador CONAIR™ da Conair Corp e analisada para viscosidade de massa fundida a 260°C usando o um reômetro capilar DYNISCO™ LCR7000. Uma amostra de referência de KOSA 1101E CPET seco também foi analisada. Fig. 1 mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para a amostra de referência (curva 1) e para a mistura (curva 2). É exibido abaixo em Tabela 1 uma comparação de vazões de massa fundida e viscosidades de cisalhamento para a amostra de referência e para a mistura.

Tabela 1 Dados de viscosidade de massa fundida (260°C)

	Referência (100% KOSA 1101E CPET; Curva 1)	Mistura (50% KOSA 1101E CPET/50% DYNAPOL P 1500HV; Curva 2)	Diferença %
Vazão de massa fundida (g/10 min)	6,245	15,951	+155%
Viscosidade (100 s ⁻¹)	974 Pa.s	460 Pa.s	-53%
Viscosidade (200 s ⁻¹)	819 Pa.s	414 Pa.s	-49%
Viscosidade (500 s ⁻¹)	611 Pa.s	339 Pa.s	-45%

Os dados em Tabela 1 mostram que a inclusão do polímero DYNAPOL P1500HV na mistura deu uma mistura cuja viscosidade de massa fundida foi significativamente menor do que aquela de PET KOSA 100%, e esteve bem além da especificação de $\pm 15\%$ para coextrusão aceitável. A

mistura não seria utilizável como uma camada adjacente a uma camada de PET KOSA em um filme de multicamadas coextrusado.

Exemplo 1

Primeiro e Segundo Polímeros Misturados Submetidos à Polimerização no Estado Sólido

A mistura pelotizada de Exemplo Comparativo 1 foi submetida à polimerização no estado sólido por 16 horas a 200°C sob um vácuo de cerca de 101,3 kPa. As pelotas de liga polimérica resultantes foram secas e analisadas para viscosidade de massa fundida usando o método de Exemplo Comparativo 1. Uma amostra de referência de KOSA 1101E CPET seco também foi analisada. Fig. 2 mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para a amostra de referência (curva 1) e a mistura polimerizada no estado sólido (curva 2). É mostrada em Tabela 2 uma comparação de vazões de massa fundida e viscosidades de cisalhamento para a amostra de referência e a mistura polimerizada no estado sólido.

Tabela 2 Dados de viscosidade de massa fundida (260°C)

	Referência (100% KOSA 1101E CPET; Curva 1)	Liga Polimérica (50% KOSA 1101E CPET/50% DYNAPOL P 1500HV; Curva 2)	Diferença %
Vazão de massa fundida (g/10 min)	6,245	6,241	-0,10%
Viscosidade (100 s ⁻¹)	974 Pa.s	954 Pa.s	-2,1%
Viscosidade (200 s ⁻¹)	819 Pa.s	789 Pa.s	-3,7%
Viscosidade (500 s ⁻¹)	611 Pa.s	573 Pa.s	-6,2%

Os dados em Tabela 2 mostra que a polimerização no estado sólido da mistura aumentou a viscosidade de massa fundida observada suficientemente para atender às especificações para coextrusão aceitável.

Exemplo Comparativo 2

Sistema de Coextrusão de Três Camadas

Amostras de KOSA 1101E CPET (o poliéster de IV de 0,8 dL/g usado em Exemplo 1) e PET glicol-modificado EASTAR™ 6763

("PETG", um poliéster de IV de 0,78 dL/g de Eastman Chemical Co.), foram secas para um valor de umidade de cerca de 50 ppm por análise de Karl-Fischer e testadas para viscosidade de massa fundida a 260°C. Os resultados são mostrados em Fig. 3, que mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para KOSA 1101E CPET (curva 1) e para EASTAR™ 6763 PETG (curva 2). Baseado nas medidas de viscosidade de massa fundida, pode-se supor que as camadas de qualquer material, ou as camadas contendo uma mistura de ambos os materiais, exibiriam viscosidades de massa fundida suficientemente similares em uma dada temperatura e uma dada taxa de cisalhamento de modo que poderiam ser coextrusadas. As formulações mostradas abaixo em Tabela 3 foram preparadas para testar esta suposição.

Tabela 3

Camada	Formulação
Topo	75% de KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG
Meio	100%KOSA1101ECPET
Fundo	25% KOSA 1101E CPET + 75% de EASTAR 6763 PETG

As formulações de camadas de topo e de fundo foram pré-compostas pela alimentação de pelotas de polímeros KOSA 1101E CPET e EASTAR 6763 PETG secos em um extrusor comercial de fuso rosqueado duplo de 75 mm em uma temperatura de 265-280°C. As misturas poliméricas extrusadas resultantes foram transformadas em pelotas, permitidas cristalizarem, secas para um valor de umidade menor do que 50 ppm (por análise de Karl-Fischer) e testadas para viscosidade de massa fundida a 260°C. Os resultados são mostrados em Fig. 4, que mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para a camada do meio de KOSA 1101E CPET 100% (curva 1), para a camada de topo de 75% de KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG (curva 2), e para a camada de fundo de 25% KOSA 1101E CPET + 75% de EASTAR 6763 PETG (curva 3). Os dados mostram que uma redução muito substancial nas viscosidades de massa fundida de camadas de topo e de fundo ocorreu durante o processo de pré-composição e a viscosidade de massa fundida das camadas de topo e de fundo

pré-compostas estaria bem abaixo daquela da camada do meio de KOSA 1101E CPET. Seria difícil realizar coextrusão bem sucedida destas três camadas sem encontrar deficiências na formação de filme.

Exemplo 2

5 Sistema de Coextrusão de Três Camadas com Camada do Meio Polimerizada no Estado Sólido

Usando o método de Exemplo 1, as misturas pré-compostas pelletizadas do Exemplo Comparativo 2 foram submetidas à polimerização no estado sólido por 12 horas a 200°C sob um vácuo de cerca de 101,3 kPa. As
10 ligas poliméricas polimerizadas no estado sólido resultantes foram testadas para viscosidade de massa fundida a 260°C. Os resultados são mostrados em Fig. 5, que mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para a camada do meio de KOSA 1101E CPET 100% (curva 1), para a camada de topo de 75% de KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG polimerizada
15 no estado sólido (curva 3), e para a camada de topo de 75% de KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG polimerizada no estado sólido (curva 2). Os dados mostram que as viscosidades de massa fundida das misturas de camadas de topo e de fundo polimerizadas no estado sólido igualaram-se rigorosamente à viscosidade de massa fundida da camada do meio de KOSA
20 1101E CPET, e que a coextrusão simultânea de todas as três camadas juntas deve ser bem sucedida. Uma amostra do filme deve ser ligável em um substrato de aço por aquecimento do aço a cerca de 50-300°C e então pressão do filme contra o substrato aquecido.

Exemplo de Comparação 3

25 Filme Pigmentado

Usando um extrusor, 40% em peso de Dióxido de Titânio TiONA™ 188 (de Millennium Chemicals) foi pré-composto em 50% em peso de KOSA 1101E CPET para dar uma versão branca da camada do meio utilizada em Exemplo 2. A etapa de pré-composição causou uma diminuição

substancial na viscosidade de massa fundida para a mistura polimérica resultante. A mistura polimérica resultante foi transformada em pelotas, permitida cristalizar, seca para um valor de umidade menor do que 50 ppm (por análise de Karl-Fischer) e testada para viscosidade de massa fundida a 260°C. Os resultados são mostrados em Fig. 6, que mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para a camada do meio de 60% de KOSA 1101E CPET + 40% de dióxido de titânio (curva 3), para a camada de topo de 75% de KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG (curva 1), e para a camada de fundo de 25% de KOSA 1101E CPET + 75% de EASTAR 6763 PETG (curva 2). Os dados mostram que ocorreu uma redução muito substancial na viscosidade de massa fundida da camada do meio durante o processo de pré-composição e que a viscosidade de massa fundida das camadas de fundo e de topo pré-compostas estaria acima daquela da camada do meio de KOSA 1101E CPET. Seria difícil realizar coextrusão bem sucedida destas três camadas sem encontrar deficiências na formação de filme.

Exemplo 3

Sistema de Coextrusão de Três Camadas com Camada do Meio Pigmentada Polimerizada no Estado Sólido

Usando o método de Exemplo 1, a composição de camada do meio pré-composta pelotizada do Exemplo Comparativo 3 foi submetida à polimerização no estado sólido por 16 horas a 190°C sob um vácuo de cerca de 101,3 kPa. A mistura polimérica carregada polimerizada no estado sólido resultante foi testada para viscosidade de massa fundida a 260°C. Os resultados são mostrados em Fig. 7, que mostra curvas de viscosidade versus cisalhamento para a camada do meio de 60% de KOSA 1101E CPET + 40% de dióxido de titânio polimerizada no estado sólido (curva 1), para a camada de topo de 75% de KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG polimerizada no estado sólido (curva 3), e para a camada de topo de 75% de

KOSA 1101E CPET + 25% de EASTAR 6763 PETG polimerizada no estado sólido (curva 2). Os dados mostram que as viscosidades de massa fundida das misturas de camadas de topo e de fundo polimerizadas no estado sólido igualaram-se rigorosamente à viscosidade de massa fundida da camada do meio pigmentada, e que a coextrusão simultânea de todas as três camadas
5 juntas deve ser bem sucedida.

Várias modificações e alterações desta invenção serão evidentes para aquelas pessoas experientes na técnica sem se desviarem desta invenção. Deve ser portanto entendido que esta invenção não é limitada à
10 modalidades ilustrativas mostradas acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para formar um filme de multicamadas, caracterizado pelo fato de compreender:

a) obter um primeiro polímero termoplástico cuja viscosidade de massa fundida tem um valor dado em uma taxa de extrusão e uma temperatura escolhidas

b) obter um segundo polímero termoplástico aumentável por polimerização no estado sólido e tendo uma viscosidade de massa fundida nas temperatura e taxa de extrusão escolhidas suficientemente diferentes do valor dado de modo que os primeiro e segundo polímeros termoplásticos não possam ser coextrusados para formarem um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante;

c) misturar o segundo polímero termoplástico com:

i) pelo menos um polímero termoplástico dissimilar, ou

ii) uma carga particulada orgânica ou inorgânica;

d) polimerizar no estado sólido o segundo polímero termoplástico para dar uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada cuja viscosidade de massa fundida nas temperatura e taxa de extrusão escolhidas está suficientemente próxima do valor dado de modo que a mistura polimérica carregada ou a liga polimérica modificada e o primeiro polímero termoplástico possam ser coextrusados para formarem um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante;

e) coextrusar uma camada da mistura polimérica carregada ou da liga polimérica modificada e uma camada do primeiro polímero termoplástico; e

f) esfriar as camadas coextrusadas para formar um filme de multicamadas autossustentável, autossuportante.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o segundo polímero termoplástico compreende um polímero

de condensação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o segundo polímero termoplástico compreende um composto alquídic.

5 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico dissimilar é aumentável por polimerização no estado sólido.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender misturar o segundo polímero termoplástico com o
10 pelo menos um polímero termoplástico dissimilar.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o segundo polímero termoplástico compreende um poliéster e o polímero termoplástico dissimilar compreende um copoliéster.

7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado
15 pelo fato de que o segundo polímero termoplástico compreende poli(tereftalato de etileno), o polímero termoplástico dissimilar compreende um copoliéster e a liga polimérica modificada ou mistura polimérica carregada tem viscosidade de massa fundida maior do que aquela da liga ou mistura antes da polimerização no estado sólido.

20 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga polimérica modificada ou mistura polimérica carregada tem uma viscosidade de massa fundida dentro de cerca de $\pm 15\%$ da do primeiro polímero termoplástico em temperaturas de cerca de 200-300°C e taxas de cisalhamento de cerca de 50-500 Pa.s.

25 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender misturar o segundo polímero termoplástico com a carga particulada orgânica.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender misturar o segundo polímero termoplástico com a

carga particulada inorgânica.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a carga particulada inorgânica compreende um óxido de metal.

5 12. Filme de multicamadas autossustentável, autossuportante, caracterizado pelo fato de compreender duas ou mais camadas poliméricas, sendo que pelo menos uma camada compreende uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada compreendendo um polímero termoplástico e (i) pelo menos um polímero dissimilar ou (ii) uma carga
10 particulada orgânica ou inorgânica, sendo que o polímero termoplástico tem sido aumentado por polimerização no estado sólido e a liga polimérica modificada ou mistura polimérica carregada tem uma viscosidade de massa fundida maior do que aquela da liga ou mistura antes da polimerização no estado sólido.

15 13. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico compreende um polímero de condensação.

20 14. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico compreende um composto alquídic.

15 15. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a liga polimérica modificada ou mistura polimérica carregada compreende um polímero termoplástico e pelo menos um polímero dissimilar.

25 16. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico compreende um poliéster e o polímero dissimilar compreende um copoliéster.

17. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a liga polimérica modificada ou mistura

polimérica carregada tem uma viscosidade de massa fundida dentro de cerca de $\pm 15\%$ da do polímero dissimilar em temperaturas de cerca de 200-300°C e taxas de cisalhamento de cerca de 50-500 Pa.s.

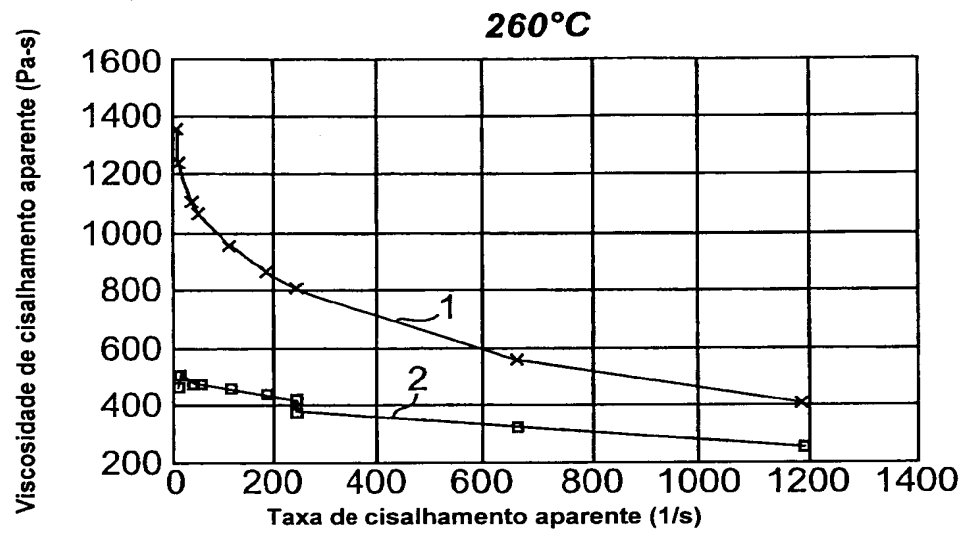
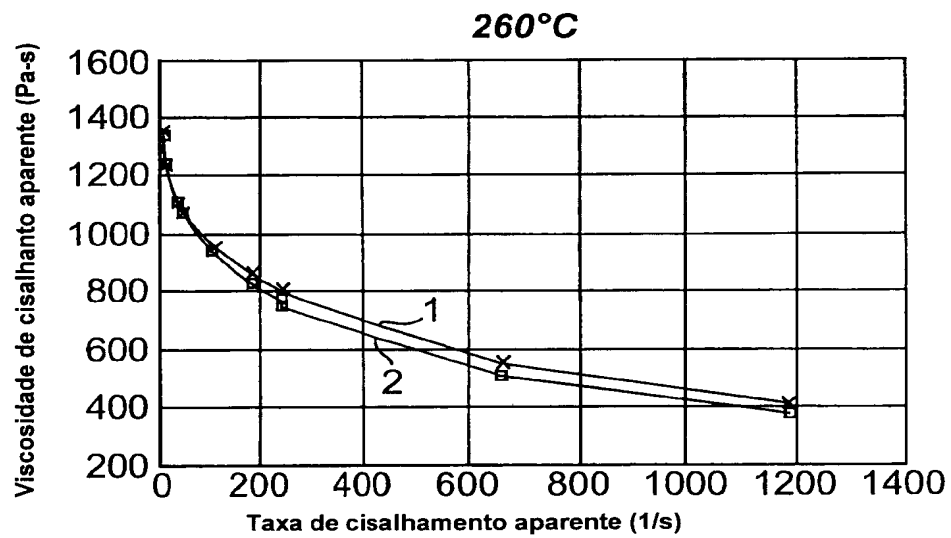
5 18. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a mistura compreende o polímero termoplástico e a carga particulada orgânica.

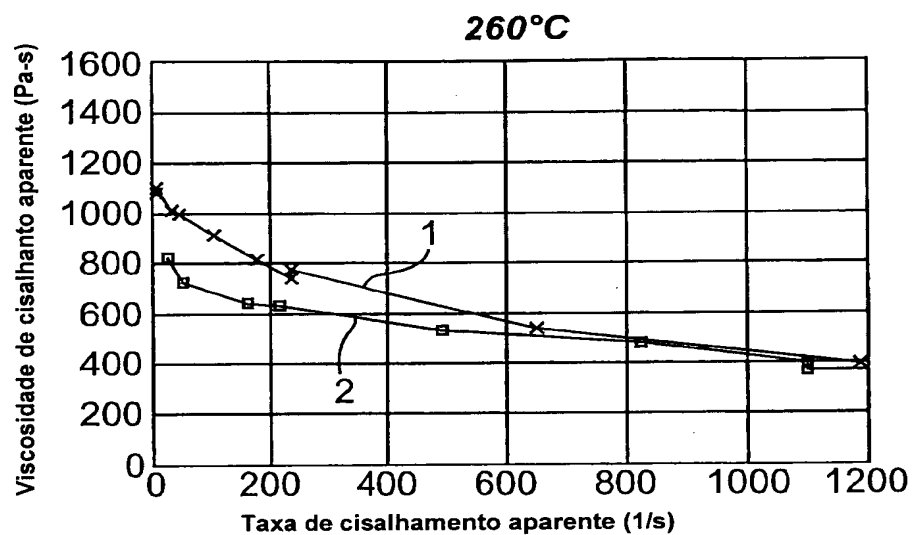
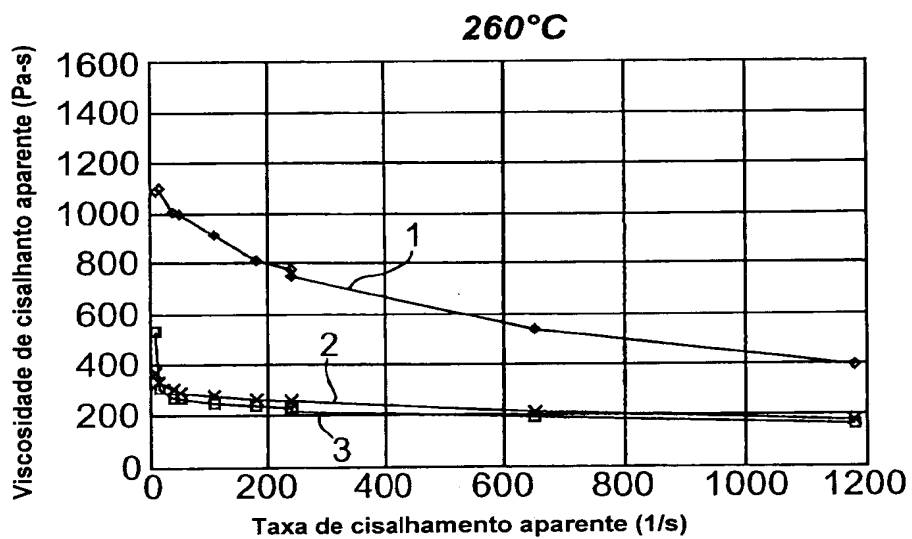
19. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a mistura compreende o polímero termoplástico e a carga particulada inorgânica.

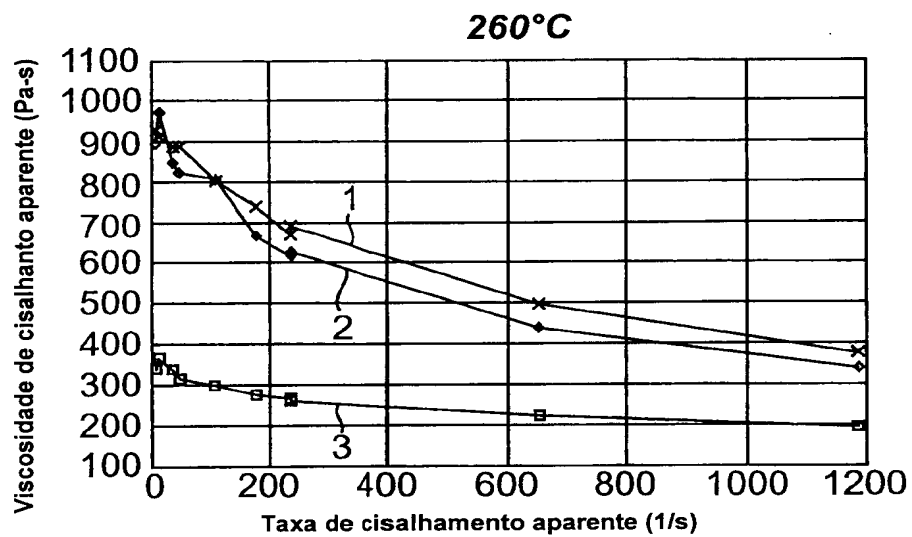
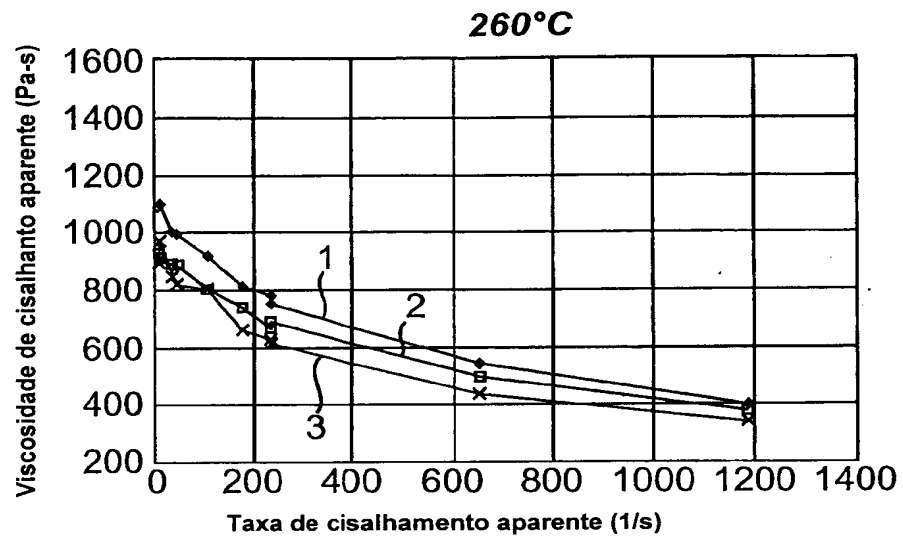
10 20. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a carga particulada inorgânica compreende um óxido de metal.

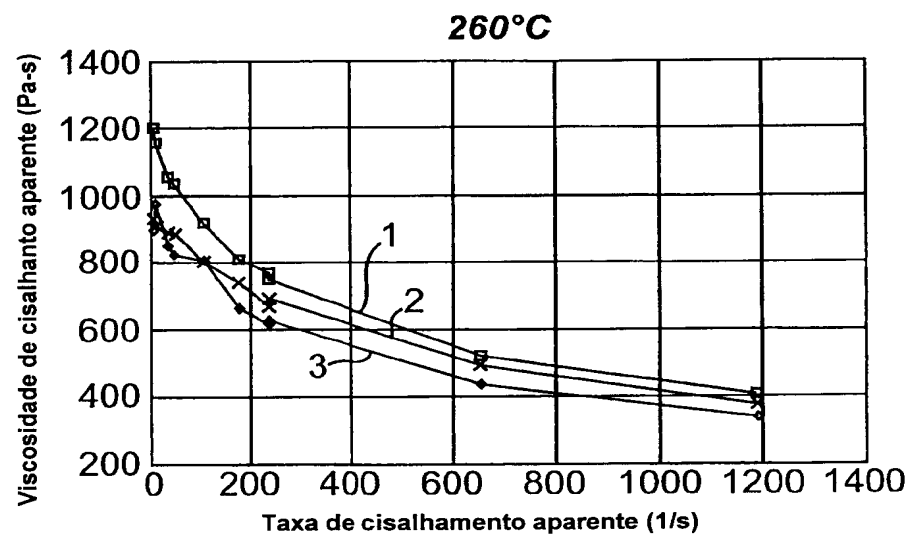
15 21. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende coextrusar uma primeira camada contendo poli(tereftalato de etileno) e um copoliéster, uma segunda camada contendo poli(tereftalato de etileno) e uma terceira camada contendo poli(tereftalato de etileno) e um copoliéster.

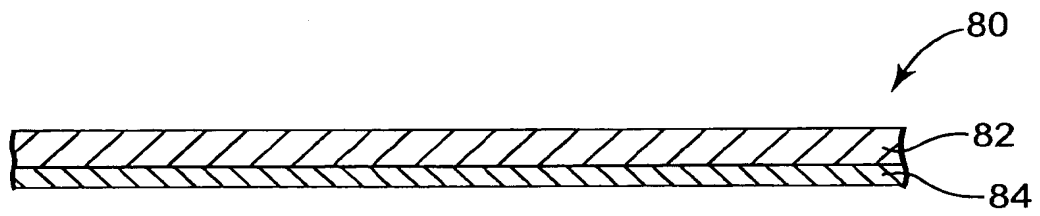
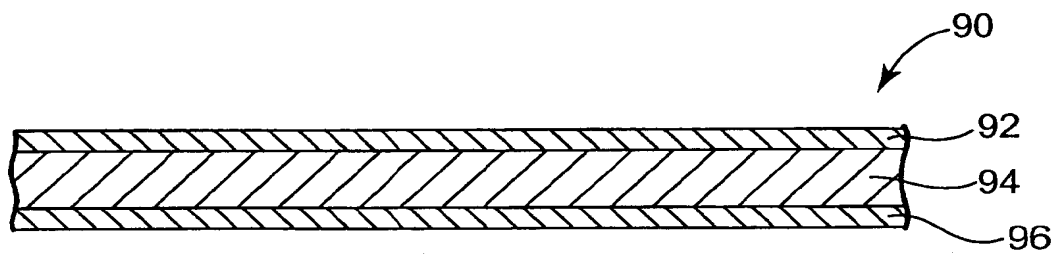
20 22. Filme de multicamadas de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende uma primeira camada contendo poli(tereftalato de etileno) e um copoliéster, uma segunda camada contendo poli(tereftalato de etileno) e uma terceira camada contendo poli(tereftalato de etileno) e um copoliéster.

**Fig. 1****Fig. 2**

**Fig. 3****Fig. 4**



**Fig. 7**

**Fig. 8****Fig. 9**

RESUMO

“PROCESSO PARA FORMAR UM FILME DE MULTICAMADAS, E, FILME DE MULTICAMADAS”

Um polímero termoplástico aumentável por polimerização no estado sólido é misturado com pelo menos um polímero termoplástico dissimilar, ou uma carga particulada orgânica ou inorgânica. A mistura é polimerizada no estado sólido para obter uma mistura polimérica carregada ou liga polimérica modificada tendo pelo menos uma propriedade física ou química diferente daquela da mistura antes da polimerização no estado sólido.

A mistura polimérica carregada ou a liga polimérica modificada pode ser coextrusada com uma camada de polímero de extrusão termoplástico tendo uma viscosidade de massa fundida similar àquela da mistura polimérica carregada ou da liga polimérica modificada.