

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

(21) **PI0802770-6 A2**



(22) Data de Depósito: 13/08/2008  
(43) Data da Publicação: 18/05/2010  
(RPI 2054)

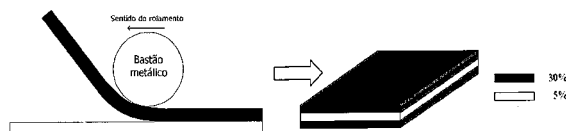
(51) *Int.Cl.:*  
C08J 5/18 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES LAMINADOS NANOESTRUTURADOS ESPessos AUTO-ADESIVOS E FILME LAMINADO NANOESTRUTURADO ESPESSE**

(73) Titular(es): Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

(72) Inventor(es): Fernando Galembeck, Fábio do Carmo Bragança, Sérgio Augusto Venturinelli Jannuzzi

(57) Resumo: Processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados espessos auto-adesivos e Filme laminado nanoestruturado espesso. A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados auto-adesivos, os quais são obtidos por meio da união de filmes nanocompósitos, sem a adição de qualquer tipo de material adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes nanocompósitos. Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao filme laminado nanoestruturado ora obtido, totalmente compatíveis, formado por matrizes poliméricas elastoméricas de mesma natureza e obtidos por meio das técnicas de dispersão e secagem, ou ainda por meio de qualquer outra técnica aplicada e já revelada na literatura.



**Relatório Descritivo da Patente de Invenção**  
**para “Processo para obtenção de filmes laminados**  
**nanoestruturados espessos auto-adesivos e Filme laminado**  
**nanoestruturado espesso”**

5                    **Campo da invenção:**

A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de filmes laminados poliméricos nanoestruturados auto-adesivos, os quais compreendem filmes nanocompósitos fabricados com a mesma matriz polimérica, mas com  
10 propriedades físico-químicas distintas. Mais especificamente, a união dos referidos filmes ocorre sem a necessidade de tratamento superficial ou mesmo adição de adesivo para uni-los. Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao filme laminado nanoestruturado ora obtido pelo referido processo.

15                    **Técnicas Relacionadas:**

A utilização de cargas orgânicas ou inorgânicas é muito freqüente em compósitos poliméricos. Estes compósitos são produzidos para as mais diversas finalidades, desde equipamentos esportivos a componentes aeroespaciais.

20                    Desde meados dos anos noventa, há uma grande ênfase no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Nestes sistemas, as partículas que reforçam a matriz apresentam dimensões de nanômetros em pelo menos um dos eixos geométricos.

Em geral, materiais nanoestruturados apresentam propriedades diferenciadas, pois a carga possui uma área de interação muito grande. Dependendo da natureza dos componentes utilizados (tipo de polímero, formato, carga da nanopartícula) e do método de preparação (intercalação por fusão, intercalação em solução ou polimerização *in situ*), propriedades como a tensão na ruptura, o módulo de elasticidade e a resistência a solventes podem ser significativamente alteradas.

Entretanto, a tecnologia em constante evolução, promoveu o desenvolvimento de filmes laminados, os quais compreendem combinações de dois ou mais filmes que conciliam materiais de características físicas ou químicas diferentes, com o propósito de se obter uma estrutura que apresente melhor desempenho que o dos filmes isolados.

Atualmente, é bastante estudado o uso de compósitos poliméricos reforçados com fibras orientadas em diferentes direções para a produção de laminados. Separadamente, estes filmes apresentam grande tenacidade ao se aplicar uma tensão na direção da orientação das fibras, mas esta tenacidade é reduzida se a tensão for aplicada na direção transversal. Em laminados isso não ocorre, pois as camadas, com fibras orientadas em diferentes direções, conferem ao laminado uma resistência elevada em qualquer direção.

A união de filmes elastoméricos à temperatura ambiente não é explorada tecnologicamente, pois os elastômeros, quase sempre, passam por um processo de vulcanização antes de serem comercializados, sendo inevitável o uso de aquecimento, adesivo e/ou aditivos para uni-los. Este fato é acompanhado de aumentos no custo de produção, aumento do tempo de fabricação, maior gasto de energia, além do risco ambiental, visto que a maioria destes adesivos possui como base um solvente orgânico.

Um desafio recorrente em aplicações científicas e tecnológicas de laminados poliméricos é a obtenção de filmes e artefatos de forma econômica, versátil e eficiente. Dessa forma, diversas tecnologias foram desenvolvidas e hoje compreendem o estado da técnica relacionado a produção de filmes laminados poliméricos.

O documento US20010046574 descreve a preparação de laminados com uma camada nanoestruturada que apresenta propriedades de barreira contra gás. O laminado ora descrito compreende três camadas, em que, sobre um substrato de papelão, é fixada uma camada de nanocompósito polimérico (poliamida ou poliéster) com um silicato lamelar disperso e uma camada de polietileno de baixa densidade. Os filmes são unidos pela extrusão simultânea sobre o papelão ou pela ação de resinas adesivas. Um aumento na adesão é obtido por meio de descarga corona ou tratamento com chama (flambagem). Este tipo de

laminado pode ser utilizado na fabricação de recipientes que armazenarão substâncias facilmente oxidáveis, como a vitamina C em sucos cítricos.

O documento US20060110615 revela uma tecnologia na qual não é utilizado o processo de laminação, mas o produto final obtido assemelha-se a um laminado. Na referida tecnologia, uma camada de polímeros sintéticos e/ou naturais não obrigatoriamente elastoméricos, tais como tecido ou papel, separa camadas nanoestruturadas. Por meio do processo ora revelado no referido documento, um polímero pode ser recoberto (spray-coating) de um ou de ambos os lados, uma ou várias vezes, por uma dispersão polimérica comercial que contenha partículas lamelares nanométricas. O produto deste tipo de processo apresenta propriedade de barreira contra gases e umidade.

Ainda na literatura encontra-se descrito no documento EP1268630 um processo de fabricação de nanocompósito de poliolefinas e argilas organicamente modificadas, as quais são resistentes à chama. O laminado consiste em uma estrutura de 1,0 a 1,8 mm de espessura, formado por três camadas. A camada superior consiste no nanocompósito retardador de chama, a do meio é um substrato de reforço, por exemplo, um tecido de nylon ou poliéster, e a camada inferior pode ser formada por qualquer outro polímero que adicione propriedades adequadas ao uso do laminado.

Já o documento US6403231 revela a preparação de laminados através da co-extrusão de dois ou mais filmes poliméricos e argila organofílica, ou ainda através da laminação direta de filmes nanoestruturados unidos por um adesivo  
5 apropriado.

Em certos sistemas o uso de adesivos na laminação é dispensado, como revelado no documento JP2305637. No referido documento JP2305637, duas resinas termoplásticas de composição específica e propriedades  
10 complementares são laminadas através da co-extrusão, usando um copolímero de etileno/acetato de vinila saponificado, tendo como base vários materiais, tais como metal, papel ou tecido. As referidas resinas termoplásticas são submetidas a condições específicas que promovem modificações em suas características,  
15 de modo que propriedades tais como transparência, impermeabilidade a gás e rigidez sejam melhoradas. Devido a tais modificações a aplicação das resinas em embalagens de um modo geral e artefatos para a indústria automobilística é possibilitada. Contudo, o sistema ora descrito no referido documento não possui  
20 nanopartículas incorporadas à matriz polimérica e os filmes são unidos depois de amolecidos. O processo convencional de laminação de filmes poliméricos, ou seja, com o uso de adesivos ou tratamentos superficiais, busca unir filmes com propriedades estruturais diferentes. De maneira geral, estas diferenças só são

conseguidas juntando-se polímeros diferentes, o que torna inevitável o uso de adesivos, devido a baixa compatibilidade entre os polímeros. Os nanocompósitos poliméricos permitem a obtenção de materiais com propriedades muito diferentes, utilizando-se as mesmas matérias-primas e, especialmente, um mesmo polímero.

Atualmente, existe uma grande variedade de laminados poliméricos disponíveis no mercado, os quais são fabricados utilizando uma vasta gama de matérias-primas. Entretanto, nenhum desses produtos comercialmente disponível apresenta características de nanocompósito e, além disso, são laminados obtidos por processos que empregam adesivos ou tratamentos superficiais onerosos.

### **Sumário da Invenção**

A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados auto-adesivos, os quais são obtidos por meio da união de filmes nanocompósitos, sem a adição de qualquer tipo de material adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes nanocompósitos. A propriedade auto-adesiva do filme laminado nanoestruturado obtido por meio do processo ora desenvolvido se deve à capacidade de interdifusão das cadeias poliméricas de um filme para o outro, sem a necessidade de adição de qualquer tipo de adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes. A

eficiência do processo de laminação ora revelado na presente concretização é comprovada por meio da forte interação existente entre os filmes nanocompósitos elastoméricos não-vulcanizados contendo diferentes teores de argila, tais como laminados de 5 borracha natural e argila. Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao filme laminado nanoestruturado ora obtido, totalmente compatíveis, formado por matrizes poliméricas elastoméricas de mesma natureza e obtidos por meio das técnicas de dispersão e secagem, ou ainda por meio de qualquer outra 10 técnica aplicada e já revelada na literatura.

#### **Breve Descrição das Figuras**

A Figura 1A mostra um laminado formado por dois filmes com 5% em massa de argila e um com 30 % de argila.

15 A Figura 1B mostra um laminado formado por dois filmes com 30 % em massa de argila e um com 5 % de argila.

A Figura 2A mostra imagens de um corte transversal do laminado mostrado na Figura 1A obtida por microtomografia de raio X.

20 A Figura 2B mostra imagens de um corte transversal do laminado mostrado na e n Figura 1B obtida por microtomografia de raio X.



A Figura 3A mostra imagens obtidas em um microscópio óptico, de um corte feito no laminado mostrado na Figura 1A

5 A Figura 3B mostra imagens obtidas em um microscópio óptico, de um corte feito no laminado mostrado na Figura 1B.

A Figura 4 apresenta um desenho esquemático da montagem de um laminado constituído por um filme contendo 30% de argila, recoberto por dois filmes que contêm 5% de argila  
10 em massa.

A Figura 5 apresenta um desenho esquemático da montagem de um laminado constituído por um filme contendo 5% de argila, recoberto por dois filmes que contêm 30% de argila em massa.

### 15 **Descrição Detalhada da Invenção**

A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados, auto-adesivos, os quais são obtidos por meio da união de filmes nanocompósitos, sem a adição de qualquer tipo de material  
20 adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes nanocompósitos.

A metodologia desenvolvida para o presente processo é inédita e extremamente eficiente, pois visa à obtenção como produto final, de um filme laminado nanoestruturado, o

qual é formado por meio da auto-adesão de filmes de nanocompósitos de matriz elastomérica.

O processo da presente concretização pode ser realizado de forma contínua, utilizando-se bobinas, folhas ou fitas  
5 de filmes nanocompósitos. A união dos filmes é realizada por meio de processos mecânicos e/ou térmicos, promovidos por meio de quaisquer dispositivos específicos para essa finalidade, tais como: prensa, calandra, estufa, fornos ou similares, sem a necessidade de qualquer tipo de tratamento superficial, ou  
10 aplicação de aditivos e/ou adesivos para promover a união. Alternativamente, o processo de união dos filmes nanocompósitos para produção de filmes laminados pode ser realizado por meio de ação térmica.

A propriedade auto-adesiva do filme laminado  
15 nanoestruturado obtido por meio do processo ora desenvolvido se deve à capacidade de interdifusão das cadeias poliméricas de um filme para o outro, sem a necessidade de adição de qualquer tipo de adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes.

A referida capacidade de interdifusão está  
20 relacionada ao fato dos filmes nanocompósitos utilizados na presente invenção, não serem vulcanizados. Assim, as cadeias poliméricas possuem uma maior mobilidade, principalmente na camada superficial dos filmes, de modo a difundir-se através da interface entre os filmes, a qual possibilita a união de filmes

nanocompósitos elastoméricos sem demandar a realização de procedimentos adicionais tais como, utilização de substâncias adesivas, ou mesmo tratamentos superficiais como descarga corona, flambagem ou oxidação.

5                   A eficiência do processo de laminação ora revelado na presente concretização é comprovada por meio da forte interação existente entre os filmes nanocompósitos elastoméricos não-vulcanizados contendo diferentes teores de argila, tais como laminados de borracha natural e argila.

10                   Os filmes nanocompósitos que formam o filme laminado nanoestruturado são totalmente compatíveis, pois são formados por matrizes poliméricas de mesma natureza e obtidos por meio das técnicas de dispersão e secagem, ou ainda por meio de qualquer outra técnica aplicada e já revelada na literatura.

15                   Entretanto, as propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos são dependentes do tipo e da quantidade de carga nanométrica adicionadas à matriz polimérica.

                  Para a presente concretização, as estruturas físicas dos referidos filmes nanoestruturados compreendem entre  
20 60% e 99,5% em massa de polímero e entre 0,5% e 40% de uma carga nanométrica em massa.

                  Os referidos filmes nanoestruturados compreendem pelo menos cerca de 50% da carga nanométrica

dispersa na matriz polimérica na forma de estruturas individuais e pequenos agregados com no máximo 150nm de espessura.

Os polímeros que constituem a matriz elastomérica podem ser selecionados dentre os látexes naturais e/ou os látexes sintéticos, tais como a borracha natural, o poliestireno homo e co-polimérico, acrílicos, borracha estireno-butadieno, borracha nitrílica, poliuretano, PVC, fluorados, ou misturas destes. Para a presente concretização, a matriz elastomérica consistia em borracha natural.

As cargas nanométricas que conferem a estes polímeros propriedades diferenciadas das dos polímeros convencionais podem ser: partículas de sílica, nanopartículas metálicas, nanotubos, fibras nanométricas ou suas combinações, mas preferencialmente silicatos lamelares (minerais filossilicáticos), susceptíveis de intumescimento. Os referidos minerais, usualmente denominados argila, podem ser selecionados dentre: esmectitas, hectorita, mica, vermiculita, bentonita, sepiolita, ou ainda uma mistura delas. Mais especificamente, para a presente concretização, a carga nanométrica selecionada foi a argila. Contudo, o tipo de argila preferencialmente utilizado foi a montmorilonita.

O tempo demandado durante o processo de obtenção dos filmes laminados nanoestruturados, ou seja, com espessura variante entre 1 e 10 mm, por meio da união de filmes

nanocompósitos mais finos, com espessura variante entre 0,1 e 0,5 mm é o grande diferencial da tecnologia ora revelada, quando se compara o tempo demandado para a obtenção de um filme espesso por outros processos. Adicionalmente, o produto ora  
5 obtido por meio do processo revelado na presente concretização pode alternativamente, ainda ter a camada externa submetida a um processo de vulcanização.

A presente invenção refere-se ainda aos artefatos produzidos com os referidos filmes nanoestruturados  
10 laminados, tais como pneus, embalagens, solados e outros artefatos para a indústria de calçados. Adicionalmente, os referidos artefatos podem ter a forma de filmes, bolhas, espumas, tubos, fitas, cabos ou pré-formas e possuem a sua aplicabilidade em indústrias de materiais poliméricos.

15 Os filmes laminados nanoestruturados ora obtidos por meio do processo revelado pela presente concretização foram submetidos a análises por meio de microscopia óptica e raios X, para que as suas estruturas fossem avaliadas.

20 As Figuras 1A e 1B mostram microtomografias de raios X de duas amostras dos filmes laminados nanoestruturados obtidos pela presente concretização, os quais são formados por meio da união de filmes nanocompósitos de borracha natural e argila montmorilonita.

Com a análise das amostras de filmes laminados nanoestruturados, observa-se que as referidas amostras apresentam um contraste em função da quantidade de carga incorporada ao sistema, ou seja, mais especificamente, na Figura 1A é mostrada uma visão lateral de um filme laminado nanoestruturado, formado por dois filmes compostos por cerca de 5% de carga nanométrica (argila), ora facilmente visualizados devido à coloração mais clara dos referidos filme, intercalados por um filme nanoestruturado de cerca de 30% de carga nanométrica localizado centralmente. Enquanto que a Figura 1B mostra uma visão lateral de um filme laminado nanoestruturado, formado por dois filmes compostos por cerca de 30% de carga nanométrica (argila), ora facilmente visualizados devido à coloração mais escura dos referidos filme, intercalados por um filme nanoestruturado de cerca de 5% de carga nanométrica localizado centralmente.

A análise da interface entre os filmes mostra que esta região apresenta-se de maneira uniforme, sem irregularidades, defeitos ou qualquer evidência de descolamento ou imperfeições, o que demonstra a excelente compatibilidade existente entre as camadas dos filmes.

A uniformidade da interface entre os filmes é ainda mais evidenciada analisando-se as Figuras 2A, 2B, 3A e 3B. As Figuras 2A e 2B mostram os resultados obtidos de uma

microtomografia de raio X de um corte transversal ampliado realizado nas mesmas amostras de laminados ora mostrados na Figura 1A e Figura 1B, respectivamente.

Enquanto que as Figuras 3A e 3B mostram as  
5 imagens obtidas por meio de um microscópio óptico, de um corte transversal ampliado realizado nas mesmas amostras de laminados da Figura 1A e Figura 1B, respectivamente.

Algumas propriedades mecânicas, tais como  
tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade,  
10 do filme laminado ora obtido por meio do processo da presente invenção foram comparadas aos filmes nanocompósitos compreendendo borracha natural e argila (não laminados), os quais foram utilizados como referência.

Para a presente invenção, os filmes utilizados  
15 como referência foram preferencialmente filmes nanocompósitos com cerca de 2 mm de espessura, compreendendo borracha natural com cerca de 5 e 30% de argila em massa e mesma espessura dos laminados. Os resultados obtidos no ensaio realizado segundo a norma DIN52504, são mostrados na Tabela  
20 1.

**Tabela 1.** Propriedades mecânicas de filmes e laminados

Estrutura (corpos de prova de mesma espessura)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura	Módulo de elasticidade
--	---------------------	------------------------	------------------------

		(%)	de (MPa)
Filme de borracha natural	2, 0, 6 ± 2	84 5 ± 54	0, 0, 7 ± 1
Filme nanocompósito com 5% de argila	4, 0, 6 ± 6	59 3 ± 27	3, 0, 1 ± 3
Filme nanocompósito com 30% de argila	8, 0, 4 ± 3	25 5 ± 4	19 5 ± 54
Laminado (filmes com 5%I30%I5%) de argila	4, 0, 4 ± 4	30 5 ± 6	41 ± 9
Laminado (filmes com 30%I5%I30%) de argila	7, 0, 2 ± 6	28 9 ± 23	13 8 ± 15

Conforme mostra os dados da Tabela 1, os filmes laminados nanoestruturados obtidos por meio da presente concretização possuem características que os assemelham aos filmes nanocompósitos utilizados como referência. Contudo, o tempo demandado para o processo de obtenção dos filmes laminados nanoestruturados da presente concretização é muito inferior ao tempo de obtenção dos filmes nanocompósitos de mesma espessura dos laminados utilizados como referência.

Uma das maiores vantagens do processo da presente invenção relaciona-se a etapa de secagem do material. O tempo de secagem é proporcional à quantidade de argila incorporada à matriz e a espessura do filme. Logo, a produção de um filme nanoestruturado com aproximadamente 2,0 mm de espessura por meio da laminação de 3(três) filmes nanoestruturados com aproximadamente 0,67 mm cada um, é



cerca de 2(duas) vezes mais rápida que a produção de um único filme nanoestruturado (não laminado) com aproximadamente 2,0 mm de espessura. Assim, devido a tal característica do processo, diversos filmes nanoestruturados menos espessos, com  
5 propriedades diferentes e/ou complementares podem ser unidos por meio do processo ora descrito na presente concretização, de modo a se obter um único filme nanoestruturado provido de maior espessura sem que ocorra perda das propriedades mecânicas, de maneira rápida, eficiente, com redução nos custos, aumento da  
10 produtividade e de maneira mais viável à produção de filmes espessos (entre 1 e 10 mm), por meio da laminação auto-adesiva de filmes nanocompósitos não vulcanizados.

Uma outra característica da presente concretização consiste na obtenção de produtos providos de  
15 estruturas altamente compatíveis que possuem as suas fases rígidas e elásticas alternadas, de maneira rápida e eficiente, devido à quantidade de carga adicionada aos filmes de nanocompósitos que serão submetidos ao processo de laminação.

Como exemplo do processo utilizado para a  
20 obtenção dos laminados, nanoestruturados auto-adesivos ora revelado na presente concretização utilizou-se o seguinte procedimento:

- união dos filmes nanocompósitos;
- prensagem do laminado:

- caracterização mecânica do filme.

A produção do laminado polimérico nanoestruturado é preferencialmente realizada por meio da união de pelo menos 2 filmes nanocompósitos previamente obtidos por  
5 meios já revelados na literatura, com auxílio de um dispositivo adequado, tal como um cilindro metálico. [Por favor, confirmar a quantidade de filmes ora utilizados. Não entendemos a modificação de 3 para 2 filmes.] Os laminados podem ser feitos com dois, três, quatro, cinco, ou mais filmes. Contudo, para  
10 laminar é necessário pelo menos dois filmes.

Para a presente concretização, a disposição dos filmes de nanocompositos compreendia as disposições: 2(dois) filmes de cerca de 30% de massa de argila com 1(um) filme de cerca de 5% de argila devidamente posicionado centralmente em  
15 relação aos dois outros filmes e 2(dois) filmes de cerca de 5% de massa de argila com 1(um) filme de cerca de 30% de argila devidamente posicionado centralmente em relação aos dois outros filmes. Na presente concretização, os referidos filmes foram submetidos a prensagem em prensa hidráulica sob uma força  
20 variante entre 1 e 20 kN.

Mais especificamente para uma modalidade preferida da presente concretização, as forças aplicadas sob os referidos filmes foram de cerca de 5kN.

A ação mecânica sob os referidos filmes foi estabelecida durante um período variante de 1 a 120 minutos.

Mais especificamente para uma modalidade preferida da presente concretização, os períodos em que os referidos filmes estiveram submetidos à ação da força mecânica foram de cerca de 10 minutos ou 60 minutos.

Em seguida, os filmes laminados nanoestruturados foram submetidos a caracterização mecânica, avaliando-se parâmetros tais como: tensão de ruptura, alongamento da ruptura e Modulo Young.

Como exemplo da versatilidade da metodologia, uma segunda modalidade do processo para obtenção de laminados nanoestruturados auto-adesivos ora revelado na presente concretização compreende:

- unir os filmes nanocompósitos;
- aquecimento do laminado
- caracterização mecânica do filme

A união dos filmes nanocompósitos é preferencialmente realizada por meio da união de pelo menos 2 filmes nanocompósitos previamente obtidos por meios já revelados na literatura, com auxílio de um dispositivo adequado, tal como um cilindro metálico. [Por favor, confirmar a quantidade de filmes ora utilizados. Não entendemos a modificação de 3 para 2 filmes.] Os laminados podem ser feitos com dois, três, quatro,

cinco, ou mais filmes. Contudo, para laminar é necessário pelo menos dois filmes.

Para a presente concretização, a disposição dos filmes nanocompósitos compreendia as disposições: 2(dois) filmes de cerca de 30% de massa de argila com 1(um) filme de  
5 cerca de 5% de argila devidamente posicionado centralmente em relação aos dois outros filmes e 2(dois) filmes de cerca de 5% de massa de argila com 1(um) filme de cerca de 30% de argila devidamente posicionado centralmente em relação aos dois outros  
10 filmes.

Após o procedimento de união dos filmes nanocompósitos, os referidos filmes foram submetidos à ação térmica por meio de um dispositivo adequado. Na presente concretização, os referidos filmes foram submetidos ao  
15 aquecimento em estufa sob uma temperatura variante entre 25 e 200 °C. Mais especificamente para uma modalidade preferida da presente concretização, as temperaturas preferencialmente aplicadas foram de cerca de 60 °C e 120 °C aos referidos filmes.

A ação térmica sob os referidos filmes foi  
20 estabelecida durante um período variante de 1 a 120 minutos.

Mais especificamente para uma modalidade preferida da presente concretização, os períodos em que os referidos filmes estiveram submetidos ao aquecimento foram de cerca de 120 minutos.

Em seguida, os filmes laminados nanoestruturados foram submetidos à caracterização mecânica, avaliando-se parâmetros tais como: tensão de ruptura, alongamento da ruptura e Modulo Young.

5                   Apenas de maneira ilustrativa, não se limitando a tal referência, tem-se a utilização da borracha no processo de polimerização do estireno, gerando uma mistura polimérica *in situ*, com domínios discretos de fase borrachosa dispersos em uma matriz contínua de estireno, preferencialmente poliestireno. A  
10 presente concretização vem prover a técnica de produtos nanoestruturados, obtidos por meio da compatibilidade de polímeros de natureza diferentes, fato este que só era possível por meio de polimerização *in situ*.

Para que a invenção possa ser melhor  
15 compreendida, a seguir a invenção será detalhada sob a forma de exemplos. Entretanto, os exemplos aqui descritos possuem caráter puramente ilustrativo, não se tornando formas limitativas da invenção.

**Exemplo 1:** Preparo de um filme de nanocompósito de borracha  
20 natural com 5% em massa de argila para laminação

Um primeiro filme de borracha natural provido com cerca de 5% em massa de argila, dimensões de cerca de 0,67 mm de espessura e área de aproximadamente 20 x 10 cm<sup>2</sup>, foi obtido por meio de uma dispersão compreendendo cerca de

0,66 g de argila (montmorilonita sódica) em cerca de 30 mL de água sob constante agitação. A agitação da dispersão foi preferencialmente realizada em agitador magnético por um período aproximado de 10 minutos. Após o período de agitação  
5 foi adicionada a referida dispersão, cerca de 21,50g de látex de borracha natural, o qual foi previamente centrifugado com alto teor de amônia e cerca de 65% de sólidos. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação por cerca de mais 20 minutos, de modo a promover uma completa homogeneização da mistura. Ao término do período de homogeneização, a mistura  
10 foi transferida para um recipiente adequado e submetido à secagem em estufa a cerca de 60 °C. Para a presente concretização, o recipiente utilizado para submeter o material à secagem foi uma forma retangular de polietileno, a qual permaneceu em estufa por um período de cerca de 24 horas até  
15 que fosse obtida a secagem total do material. As estruturas obtidas foram submetidas à caracterização mecânica e os resultados revelaram que os filmes de borracha natural com cerca de 5 % em massa de argila obtidos são providos de uma tensão na ruptura com valor próximo de cerca de  $4,6 \pm 0,6$  MPa, o alongamento na  
20 ruptura foi de cerca de  $593 \pm 27$  % e o módulo de Young aproximadamente  $3,1 \pm 0,3$  MPa.

**Exemplo 2:** Preparo de um filme de nanocompósito de borracha natural com 30% em massa de argila para laminação

Um segundo tipo de filme de borracha natural foi obtido por meio de um procedimento semelhante, ou seja, sob  
5 as mesmas condições operacionais que ao descrito no Exemplo 1, ora alterando-se à quantidade de material utilizado para a dispersão. Devido à alteração na quantidade de material utilizado na dispersão, o filme de borracha natural ora obtido é provido de cerca de 30% em massa de argila, porém com dimensões  
10 semelhantes ao filme obtido no Exemplo 1, ou seja, dimensões de cerca de 0,67mm de espessura e área de aproximadamente 20 x 10 cm<sup>2</sup>. Para a obtenção do filme de borracha natural com 30% em massa de argila, cerca de 3,96 g de argila foram dispersos em aproximadamente 100 mL de água e a quantidade de látex de  
15 borracha natural adicionada a dispersão foi de cerca de 15,84g. A secagem total do filme de borracha natural com 30% em massa de argila que ora será utilizado como referência demandou cerca de 72 horas. As estruturas obtidas foram submetidas à caracterização mecânica e os resultados revelaram que os filmes de borracha  
20 natural com cerca de 30 % em massa de argila obtidos são providos de uma tensão na ruptura com valor próximo de cerca de  $8,4 \pm 0,3$  Mpa, o alongamento na ruptura foi de cerca de  $255 \pm 4$  % e o módulo de Young aproximadamente  $195 \pm 54$  MPa.

**Exemplo 3:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado.

Condição operacional: prensagem durante 10 minutos

O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo compreende três filmes de borracha natural, os quais foram  
5 obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 30% em massa de argila e um outro filme provido com 5% em massa de argila devidamente disposto entre os dois filmes de 30% em massa de argila. A união dos três filmes foi  
10 realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 4. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido à prensagem em uma prensa hidráulica sob uma força de cerca de 5 kN por um período preferencial de 10 minutos. A estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os  
15 resultados revelaram que o filme laminado nanoestruturado obtido é provido de uma tensão na ruptura com valor próximo à de um filme não-laminado composto com cerca de 30% de argila, de mesma espessura ao do laminado obtido. O valor numérico obtido para a referida tensão foi de cerca de  $8,1 \pm 0,5$  MPa no filme  
20 laminado nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura aumentou cerca de 42%, passando para cerca de  $361 \pm 31$  % e o módulo de Young passando para cerca de  $81 \pm 14$  Mpa. O tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de cerca de 24 horas.



**Exemplo 4:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: prensagem durante 60 minutos.

O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo compreende três filmes de borracha natural, os quais forma  
5 obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 30% em massa de argila e um outro filme provido com 5% em massa de argila devidamente disposto entre os dois filmes de 30% em massa de argila. A união dos três filmes foi  
10 realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 4. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido à prensagem em uma prensa hidráulica sob uma força de cerca de 5 kN por um período preferencial de 60 minutos. A estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os  
15 resultados revelaram que o filme laminado nanoestruturado obtido é provido de uma tensão na ruptura semelhante à de um filme não-laminado composto com cerca de 30% de argila, de mesma espessura ao do laminado obtido. O valor numérico obtido para a referida tensão foi de cerca de  $7,2 \pm 0,6$  MPa no filme laminado  
20 nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura aumentou cerca de 13%, passando para cerca de  $289 \pm 23$  % e o módulo de Young ficando mais próximo ao de um filme com 30% de argila não laminado do que de um filme com 5% de argila, passando

para  $138 \pm 15$  MPa no laminado. O tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de cerca de 24 horas.

**Exemplo 5:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: aquecimento a  $60^\circ\text{C}$

5 O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo compreende três filmes de borracha natural, os quais foram obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 30% em massa de argila e um outro filme provido  
10 com 5% em massa de argila devidamente disposto entre os dois filmes de 30% em massa de argila. A união dos três filmes foi realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 4. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido ao aquecimento em estufa por aproximadamente  $60^\circ\text{C}$   
15 por um período de cerca duas horas. A estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os resultados revelaram que o filme laminado nanoestruturado obtido é provido de uma tensão na ruptura semelhante à de um filme não-laminado composto com cerca de 30% de argila, de mesma espessura ao do  
20 laminado obtido. O valor numérico obtido para a referida tensão foi de cerca de  $8,0 \pm 0,4$  MPa no filme laminado nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura aumentou cerca de 34%, passando para cerca de  $342 \pm 17\%$  e o módulo de Young apresentou valores intermediários entre um filme com 30% de

carga e um com 5% de carga, passando para  $97 \pm 14$  MPa no laminado. O tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de cerca de 24 horas.

**Exemplo 6:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: aquecimento a  $120^\circ\text{C}$

O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo compreende três filmes de borracha natural, os quais foram obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 30% em massa de argila e um outro filme provido com 5% em massa de argila devidamente disposto entre os dois filmes de 30% em massa de argila. A união dos três filmes foi realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 4. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido ao aquecimento em estufa por aproximadamente  $120^\circ\text{C}$  por um período de cerca duas horas. A estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os resultados revelaram que o filme laminado nanoestruturado obtido é provido de uma tensão na ruptura semelhante à de um filme não-laminado composto com cerca de 30% de argila, de mesma espessura ao do laminado obtido. O valor numérico obtido para a referida tensão foi de cerca de  $6,8 \pm 0,9$  MPa no filme laminado nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura aumentou cerca de 18%, passando para cerca de  $301 \pm 26\%$  e o módulo de Young passou

para  $110 \pm 33$  MPa no laminado. O tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de cerca de 24 horas.

**Exemplo 7:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: prensagem durante

5 10 minutos

O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo compreende três filmes de borracha natural, os quais foram obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são  
10 providos com 5% em massa de argila e um outro filme provido com 30% em massa de argila devidamente disposto entre os dois filmes de 5% em massa de argila. A união dos três filmes foi realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 5. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi  
15 submetido à prensagem em uma prensa hidráulica sob uma força de cerca de 5 kN por um período preferencial de 10 minutos. A estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os resultados revelaram que a tensão de ruptura do filme laminado nanoestruturado obtido manteve as mesmas características de um  
20 filme nanocompósito com 5% de argila não-laminado de mesma espessura que o laminado. O valor numérico obtido para a referida tensão foi de cerca de  $4,1 \pm 0,8$  MPa no filme laminado nanoestruturado ora obtido. Contudo, o incremento na quantidade de carga adicionada a este laminado frente a um filme com 5% de

carga, afetou de maneira significativa o alongamento na ruptura. O alongamento na ruptura passou para cerca de  $300 \pm 17 \%$  e o módulo de Young passou para  $41 \pm 10$  MPa no laminado. O tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de  
5 cerca de 24 horas.

**Exemplo 8:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: prensagem durante 60 minutos

O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo  
10 compreende três filmes de borracha natural, os quais foram obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 5% em massa de argila e um outro filme provido com 30% em massa de argila devidamente disposto entre os dois  
15 filmes de 5% em massa de argila. A união dos três filmes foi realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 5. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido à prensagem em uma prensa hidráulica sob uma força de cerca de 5 kN por um período preferencial de 60 minutos. A  
20 estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os resultados revelaram que a tensão de ruptura do filme laminado nanoestruturado obtido manteve-se próxima às de um filme nanocompósito com 5% de argila não-laminado de mesma espessura que o laminado. O valor numérico obtido para a

referida tensão foi de cerca de  $4,4 \pm 0,4$  MPa no filme laminado nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura passou para cerca de  $305 \pm 6$  % e o módulo de Young apresentou um aumento de doze vezes em  
5 relação ao filme de 5 % de argila, passando para  $41 \pm 9$  MPa. O tempo de preparação do laminado foi reduzido pela metade quando comparado com o filme de referência.

**Exemplo 9:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: aquecimento a  $60$  °C

10 O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo compreende três filmes de borracha natural, os quais foram obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 5% em massa de argila e um outro filme provido  
15 com 30% em massa de argila devidamente disposto entre os dois filmes de 30% em massa de argila. A união dos três filmes foi realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 4. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido ao aquecimento em estufa por aproximadamente  $60$  °C  
20 por um período de cerca duas horas. A estrutura obtida foi submetida à caracterização mecânica e os resultados revelaram que o filme laminado nanoestruturado obtido é provido de uma tensão na ruptura estatisticamente igual à de um filme não-laminado com 5% de argila. O valor numérico obtido para a

referida tensão foi de cerca de  $4,2 \pm 0,5$  MPa no filme laminado nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura passou para cerca de  $303 \pm 19$  % e o módulo de Young passou para  $47 \pm 10$  MPa no laminado. O  
5 tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de cerca de 24 horas.

**Exemplo 10:** Preparo de um filme laminado nanoestruturado auto-adesivo. Condição operacional: aquecimento a  $120$  °C

O filme laminado nanoestruturado auto-adesivo  
10 compreende três filmes de borracha natural, os quais foram obtidos por meio do Exemplo 1 e por meio do Exemplo 2. Dentre os três filmes de borracha utilizados, dois desses filmes são providos com 5% em massa de argila e um outro filme provido com 30% em massa de argila devidamente disposto entre os dois  
15 filmes de 30% em massa de argila. A união dos três filmes foi realizada com o auxílio de um cilindro metálico conforme mostra a Figura 4. Após a união dos filmes, o laminado ora obtido foi submetido ao aquecimento em estufa por aproximadamente  $60$  °C por um período de cerca duas horas. A estrutura obtida foi  
20 submetida à caracterização mecânica e os resultados revelaram que a tensão na ruptura passou para cerca de  $3,7 \pm 0,1$  MPa no filme laminado nanoestruturado ora obtido, o alongamento na ruptura passou para cerca de  $252 \pm 3$  % e o módulo de Young aumentou treze vezes e meia, passando para  $45 \pm 11$  MPa no

laminado. O tempo de obtenção do filme laminado nanoestruturado foi de cerca de 24 horas..



## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados espessos auto-adesivos caracterizado por compreender filmes nanocompósitos de matriz elastomérica, sem  
5 a adição de qualquer tipo de adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes.

2. Processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados espessos auto-adesivos caracterizado por compreender a união de pelo menos 2(dois) filmes  
10 nanocompósitos; a prensagem do laminado sob força de 1 a 20kN sob um período de 1 a 120 minutos e a caracterização mecânica do filme

3. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por  
15 alternativamente compreender a união de pelo menos 2 (dois) filmes nanocompósitos; o aquecimento do laminado por meio de em estufa sob uma temperatura variante entre 25 e 200 °C durante um período variante de 1 a 120 minutos e a caracterização mecânica do filme.

20 4. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por os filmes nanocompósitos serem previamente obtidos por meios já

revelados na literatura com auxílio de um dispositivo adequado, tal como um cilindro metálico.

5 5. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por poder ser realizado de forma contínua, utilizando-se bobinas e folhas de filmes nanocompósitos.

10 6. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por alternativamente poder ser realizado de forma contínua, utilizando-se bobinas e fitas de filmes nanocompósitos.

15 7. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a união dos filmes ser realizada por meio de processos mecânicos promovidos por meio de quaisquer dispositivos específicos para essa finalidade.

20 8. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por alternativamente a união dos filmes ser realizada por meio de processos térmicos, promovidos por meio de quaisquer dispositivos específicos para essa finalidade.

9. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 6, caracterizado por os dispositivos específicos serem selecionados dentre :prensa, calandra, estufa, fornos ou similares.

10. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os filmes nanocompósitos não serem vulcanizados.

5 11. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por a eficiência do processo de laminação ser comprovada por meio da forte interação existente entre os filmes nanocompósitos elastoméricos não-vulcanizados contendo diferentes teores de nanopartículas.

10 12. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por os filmes nanocompósitos serem formados por matrizes poliméricas de natureza semelhante, obtidos por meio das técnicas de dispersão e secagem ou coagulação e secagem.

15 13. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por alternativamente os filmes nanocompósitos serem formados por matrizes poliméricas de mesma natureza e obtidos por meio de qualquer outra técnica aplicada e já revelada na literatura.

20 14. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos serem dependentes do tipo e da quantidade de carga nanométrica adicionadas à matriz polimérica.

15. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por as cadeias poliméricas possuírem uma maior mobilidade, difundirem-se através da interface entre os filmes, a qual  
5 possibilita a união de filmes nanocompósitos elastoméricos sem demandar a realização de procedimentos adicionais.

16. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por compreender pelo menos cerca de 50% da carga nanométrica dispersa na matriz  
10 polimérica na forma de estruturas individuais e pequenos agregados com no máximo 150nm de espessura.

17. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por os polímeros que constituem a matriz elastomérica poderem ser  
15 selecionados dentre os látexes naturais e os látexes sintéticos.

18. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por alternativamente os polímeros que constituem a matriz elastomérica poderem ser selecionados dentre os látexes naturais.

20 19. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por alternativamente os polímeros que constituem a matriz elastomérica poderem ser selecionados dentre os látexes sintéticos.

20. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 17 a 19, caracterizado por os polímeros serem selecionados dentre borracha natural, o poliestireno homo e co-polimérico, acrílicos, borracha estireno-butadieno, borracha nitrílica, poliuretano, PVC, fluorados, ou misturas destes.

21. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por as cargas nanométricas poderem ser selecionadas dentre as partículas de sílica, nanopartículas metálicas, nanotubos, fibras nanométricas ou suas combinações.

22. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por preferencialmente a carga nanométrica selecionada ser a argila.

23. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por as argilas poderem ser selecionadas dentre: esmectitas, hectorita, mica, vermiculita, bentonita, sepiolita, ou ainda uma mistura delas.

24. Processo para obtenção de filmes laminados de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por o tempo de secagem ser proporcional à quantidade de argila incorporada à matriz e a espessura do filme.

25. Filme laminado nanoestruturado obtido pelo processo conforme reivindicado de 1 a 24, caracterizado por ser

confeccionado sem a adição de aditivos e sem a necessidade de tratamento especial para promoção da união dos filmes de nanocompositos; ser formado por meio da auto-adesão de pelo menos 2(dois) filmes de nanocompósitos de matriz elastomérica, compreendendo cerca de 60-99,5% de uma massa de polímero e entre 0,5-40% de uma carga nanométrica em massa e possuir espessura variante entre 0,1 e 10 mm.

26. Filme laminado nanoestruturado de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por alternativamente poder ter a camada externa submetida a um processo de vulcanização.

27. Filme laminado nanoestruturado de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por ser utilizado na produção de artefatos tais como pneus, embalagens, solados e outros artefatos para a indústria de calçados.

28. Filme laminado nanoestruturado de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por os referidos artefatos poderem ter a forma de filmes, bolhas, espumas, tubos, fitas, cabos ou pré-formas e possuem a sua aplicabilidade em indústrias de materiais poliméricos.

29. Filme laminado nanoestruturado de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por serem providos de estruturas altamente compatíveis que possuem as suas fases rígidas e elásticas alternadas, de maneira rápida e eficiente,

devido à quantidade de carga adicionada aos filmes de nanocompósitos que serão submetidos ao processo de laminação.

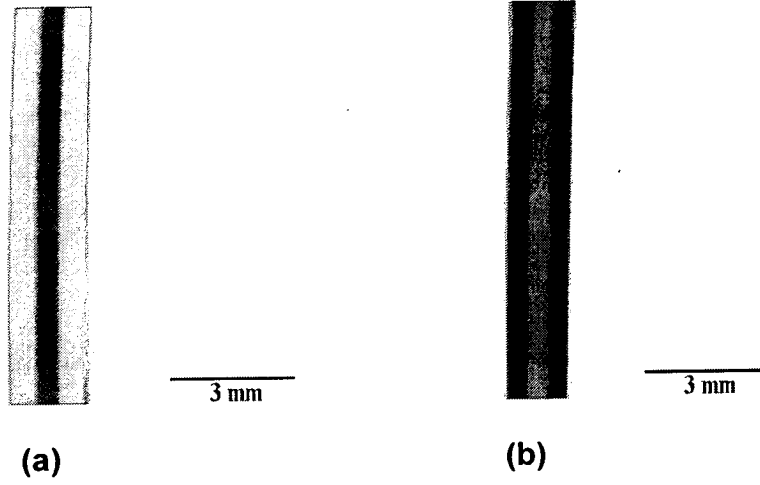


Figura 1

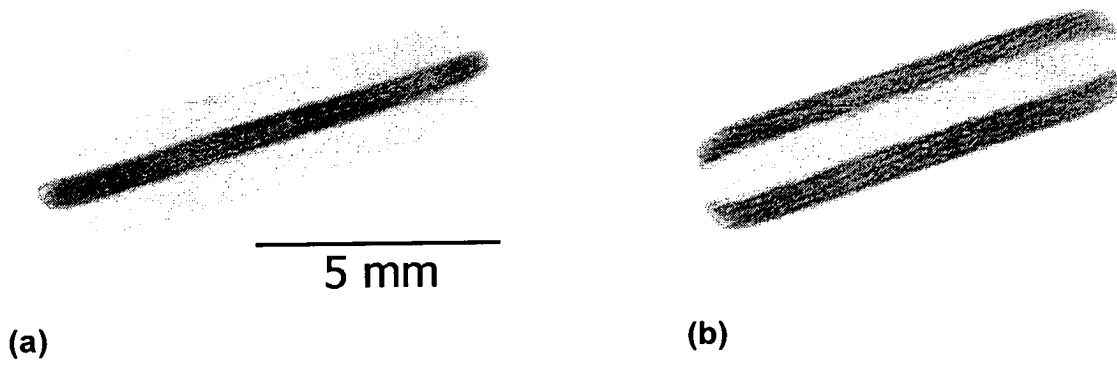
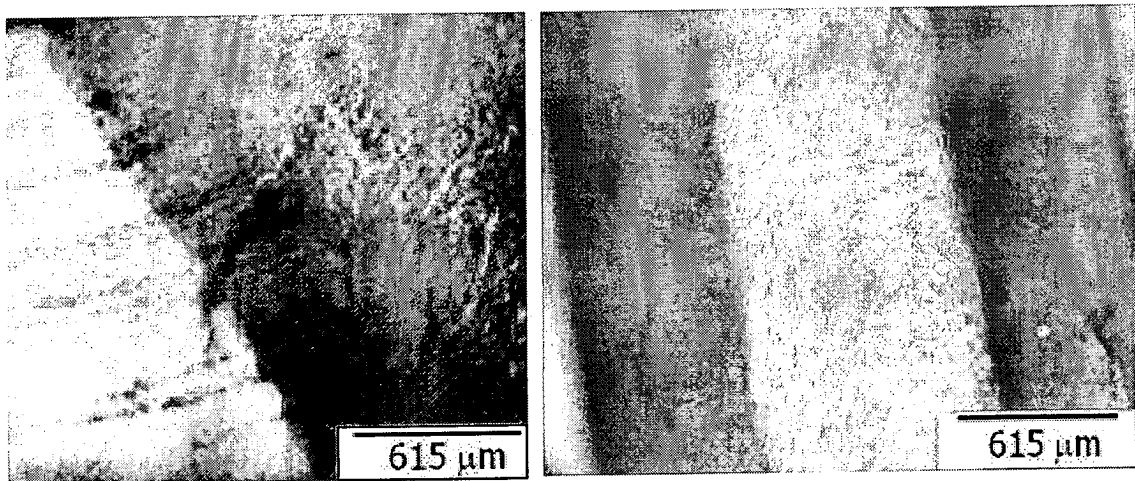


Figura 2





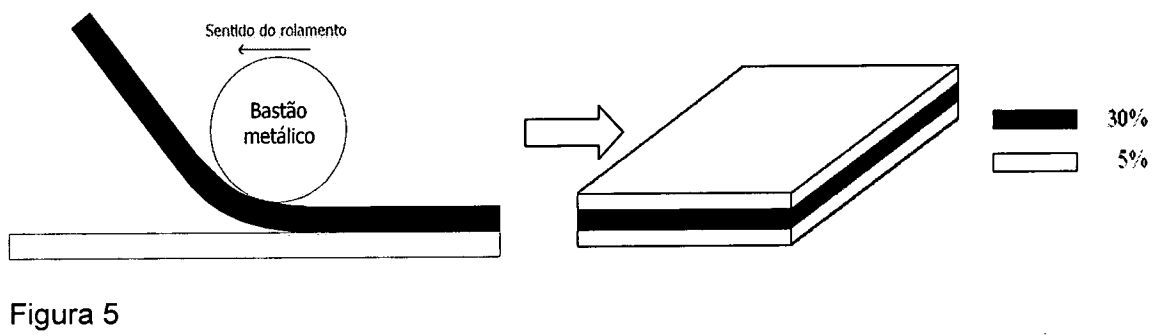
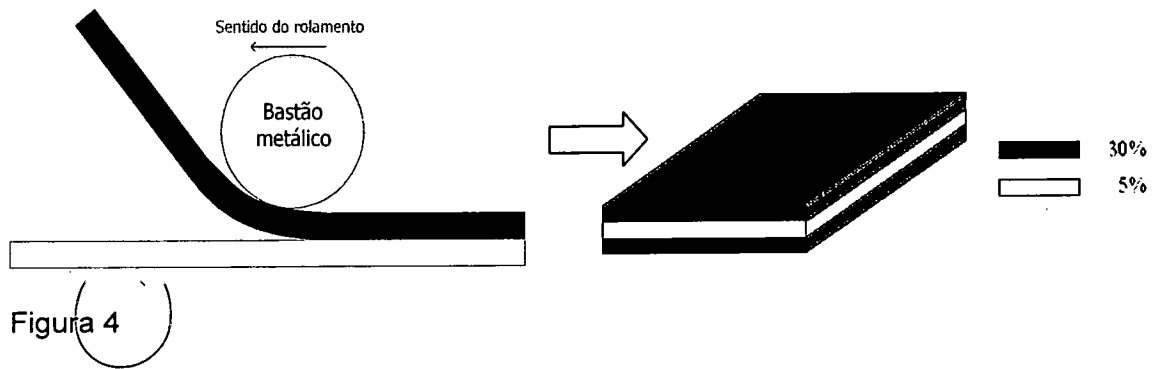
 Filme com 5 % de argila  
 Filme com 30% de argila

Figura 3





## RESUMO

“Processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados espessos auto-adesivos e Filme laminado nanoestruturado espesso”

5 A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de filmes laminados nanoestruturados auto-adesivos, os quais são obtidos por meio da união de filmes nanocompósitos, sem a adição de qualquer tipo de material adesivo ou aditivo para promover a união entre os filmes  
10 nanocompósitos. Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao filme laminado nanoestruturado ora obtido, totalmente compatíveis, formado por matrizes poliméricas elastoméricas de mesma natureza e obtidos por meio das técnicas de dispersão e secagem, ou ainda por meio de qualquer outra técnica aplicada e  
15 já revelada na literatura.