

(11) *Número de Publicação:* PT 622182 E

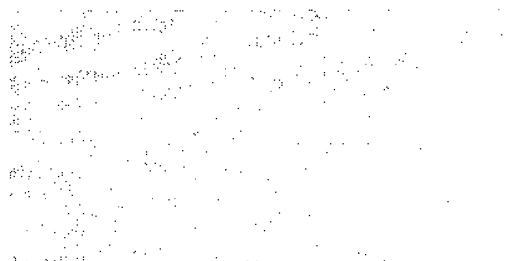
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
B32B027/08 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1994.04.18	(73) <i>Titular(es):</i> WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESSELLSCHAFT - D-29699 WALSRÖDE DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1993.04.30 DE 4314214	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1994.11.02	(72) <i>Inventor(es):</i> ULRICH REINERS ANDREAS S. GASSE, DR. RUDI KLEIN DE DE DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 1999.10.20	(74) <i>Mandatário(s):</i> MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO 201, 3º AND./ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PELÍCULA RECICLADA COM PELO MENOS TRÊS CAMADAS PASSÍVEL DE SOFRER REPUXAMENTO PROFUNDO E SELÁVEL À BASE DE POLIAMIDA E POLIOLEFINAS COM ELEVADO TEOR RECICLADO

(57) *Resumo:*



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA

Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3

Linha azul: 01 888 10 78

Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66

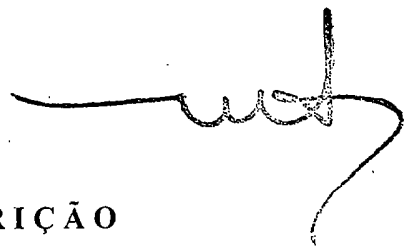
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º Objectos ☐ N.º Desenhos ☐					
N.º 622182 (11)					DATA DO PEDIDO ____ / ____ / ____ (22)
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em D-29699 Walsrode, ALEMANHA CÓDIGO POSTAL					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) DR. ANDREAS S. GASSE, RUDI KLEIN, DR. ULRICH REINERS					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)					FIGURA (para interpretação do resumo) COLAR FIGURA
DATA DO PEDIDO			PAÍS DE ORIGEM		
30-04-93			ALEMANHA		
N.º DO PEDIDO			4314214		
EPÍGRAFE (54) "PELÍCULA RECICLADA COM PELO MENOS TRÊS CAMADAS, PASSÍVEL DE SOFRER REPUXAMENTO PROFUNDO E SELÁVEL, À BASE DE POLIAMIDA E POLIOLEFINAS COM ELEVADO TEOR RECICLADO"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					



1

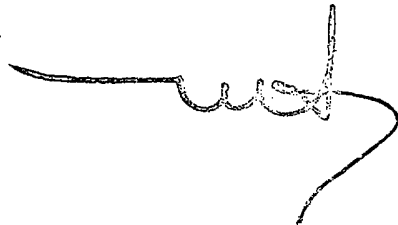
DESCRIÇÃO

"PELÍCULA RECICLADA COM PELO MENOS TRÊS CAMADAS, PASSÍVEL DE SOFRER REPUXAMENTO PROFUNDO E SELÁVEL, À BASE DE POLIAMIDA E POLIOLEFINAS COM ELEVADO TEOR RECICLADO"

A presente invenção trata de uma película reciclada à base de resíduos de películas de poliamida e de poliolefinas que, por exemplo, se obtêm na produção de películas compostas. A presente invenção deve ser vista no âmbito da valorização de matérias enquanto resíduos de produção e como tendo elevado valor ecológico e económico. Sendo uma película passível de repuxamento profundo, pode ser utilizada em máquinas automáticas modernas de repuxamento profundo para a embalagem de aparelhos médicos, de peças semiacabadas e de peças acabadas, e para a embalagem de alimentos. A película, fabricada de acordo com a presente invenção deve ser, ela própria, reciclável.

De acordo com o presente estado da técnica são conhecidas diferentes estruturas que contêm aparas (*scrap*) à base de poliamida e poliolefinas. O termo aparas (*scrap*) refere-se neste contexto a resíduos de películas que, por exemplo, se obtêm na produção de películas compostas. Podem ser aparas de recorte, resíduos dos rolos, aparas de corte, etc., que são posteriormente aglomerados e, eventualmente, regranulados. A maioria das películas obtidas a partir de material de aparas são películas com uma só camada (p. ex. JP 04119809, JP 03 - 237143) que aqui não serão analisadas.

A patente EP - A - 0.622.183 trata de uma película reciclada com múltiplas camadas e selável, constituída por, pelo menos, uma camada de aparas, uma camada de selagem e uma camada complementar.

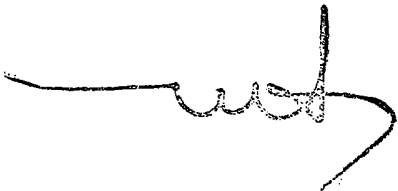


No âmbito das películas de camadas múltiplas fez-se a introdução de material das aparas para recuperar as aparas de recorte que se obtêm no processo de produção. Fala-se aqui de uma reciclagem das aparas de recorte. A ideia subjacente é a de introduzir o material das aparas de forma a que as propriedades da películas (mecânicas, ópticas, de transparência, etc.) se tanto quanto possível inalteradas. Isto tem como consequência que, desta forma, apenas pequenas quantidades de aparas poderão ser introduzidas. O material das aparas é adicionado, em geral, em pequenas quantidades uma camada interior da película ou introduzido enquanto camada isolada entre camadas existentes. As camadas de aparas em poliamida e poliolefinas são morfologicamente não homogêneas e, de acordo com o presente estado da técnica, não são por si só passíveis de repuxamento profundo. Devido à incompatibilidade das fases em formação, observam-se já microfissuras ainda em estado de não repuxamento. O repuxamento vai provocar fracturas precoces (Braun, D.: Processos Químicos no Fabrico e Transformação de Misturas de Polímeros; em: Tratamentos de Misturas de Polímeros, VDI Verlag, Dusseldorfe, pág. 129 e ss.).

Na patente AU 88 - 26 - 473 é descrito um laminado que pode conter numa camada intermédia material de aparas originário da mesma película (p. ex. aparas de recorte). A ductilidade térmica da película composta total só pode ser obtida protegendo ambos os lados da camada de aparas não homogênea e com tendência para abrir fissuras. Os mecanismos que permitem encapsular as camadas de aparas são descritas na patente GB - 2075 - 914.

Na patente US 4 668 571 é descrita uma estrutura de três camadas na qual a camada interior é constituída pelo material das aparas da própria película. Para a obtenção das propriedades desejadas deve-se, neste caso, adicionar à camada de aparas material puro das camadas envolventes.

A patente US 4 647 509 descreve uma estrutura de camadas múltiplas contendo poliestireno em que as primeiras duas camadas são concebidas de forma a que o



material das aparas destas duas camadas seja introduzido na segunda camada enquanto reciclado.

Todas estas películas têm a desvantagem de, neste caso, só poderem utilizar o material das próprias aparas nas películas e nenhum outro material de aparas. Adicionalmente, não existe ainda uma película unida com uma camada de aparas que apresenta uma camada protectora e uma parte de reciclagem superior a 50% em peso em relação á película global, e que seja passível de repuxamento profundo.

É, por isso, o nosso objectivo fabricar uma película de múltiplas camadas que selável e passível de repuxamento profundo e que contenha elevadas quantidades de reciclado à base de poliamida e poliolefinas.

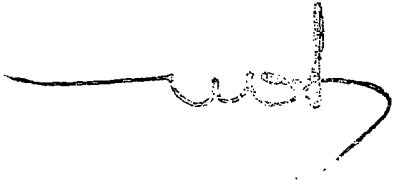
O reciclado pode conter todo o tipo de resíduos de películas de poliamida e de poliolefinas. A estrutura de películas, objectivo da presente invenção, deve manter as suas propriedades, ser ela própria reciclável e poder conter na sua estrutura resíduos de outras estruturas de películas de poliamida e de poliolefinas.

A película deve ser passível de repuxamento profundo e selável e deve poder ser utilizada nas máquinas automáticas modernas de repuxamento profundo, bem como ser utilizada enquanto película para tampas e tigelas de uso em embalagens. A película deve, por isso, apresentar boas propriedades de deslize.

A película deve ainda apresentar um aspecto opticamente homogêneo, tanto no estado repuxado, como no estado não deformado.

De forma surpreendente, isto foi conseguido com uma película reciclada de múltiplas camadas e selável constituída por, pelo menos uma camada de aparas e uma camada de selagem e que se caracteriza por

- ser passível de repuxamento a frio,



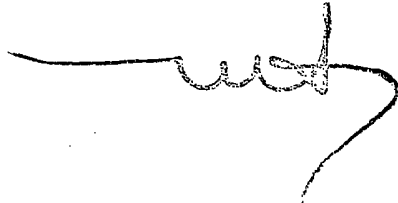
- a camada de aparas ser constituída por reciclado de poliamida e de poliolefinas e por um agente auxiliar de aderência, estando a percentagem de reciclado na camada de aparas compreendida entre 60 % e 98 %, em massa, e a percentagem do agente auxiliar de aderência entre 2 % e 40 %, em massa,

- o reciclado apresentar um teor de poliamida entre 3 % e 45 %, em massa,

- a camada de selagem ser simples ou múltipla e ser constituída por polímeros ou copolímeros poliolefínicos, podendo as camadas ser todas iguais ou não.

O reciclado de poliamida e de poliolefinas pode ser um regenerado (granulado após o processo de refundição com aditivos), um regranulado (granulado após o processo de refundição sem aditivos) ou um aglomerado (sem aditivos) preparado a partir dos resíduos das películas. O teor de poliamidas no reciclado está compreendido entre 3 % e 45 %, em massa. A poliamida pode ser tanto uma poliamida alifática, tal como PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 6.66, PA 6.8, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, como um copolímero das unidades de monómeros contidas nestes compostos, ou uma mistura das referidas poliamidas alifáticas. O teor de poliolefinas compõe-se de polímeros, tais como polietileno, polipropileno e copolímeros de polipropileno, copolímeros de etileno e de acetato de vinilo, copolímeros de etileno e de álcool vinílico, copolímeros de etileno e acetato acrílico, copolímeros de etileno e de metilacrilacetato, polímeros lineares de baixa densidade, e outros tanto de elevada densidade, como de média ou baixa densidade, ionómeros e restos de colas de compostos de películas laminadas.

O agente auxiliar de aderência poder ser uma poliolefina com modificação com anidrido ou um copolímero de etileno e acetato de vinilo com modificação com anidrido. É, de preferência, um polímero à base de etileno, propileno ou etileno e acetato de vinilo tamponificado com anidrido maleico.

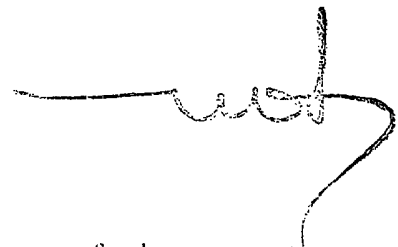


Como camada de selagem utiliza-se uma matéria-prima de selagem corrente. Esta pode ser um polietileno, um polipropileno, copolímero de polipropileno, um copolímero de etileno e acetato de vinilo, um copolímero de etileno e ácido acrílico, um copolímero de etileno e de ácido metilenoacrílico ou um ionómero ou ainda uma mistura dos referidos polímeros.

A presente invenção pode, eventualmente, conter uma camada intermédia, constituída por poliamida ou poliolefina ou que apresenta a estrutura poliamida/EVOH/poliamida ou ser uma mistura de poliamida e poliolefina enriquecida com um agente de adesão. Eventualmente, existe a possibilidade de a camada exterior estar por cima da camada de selagem. Aqui utilizam-se os mesmos materiais da camada intermédia. Em ambos os casos é possível obter a película por processos de laminagem e/ou coextrusão.

Como ambas as camadas não importantes para as propriedades de repuxamento da película, a camada intermédia e a camada exterior permitem variar as o perfil de propriedades da película (p. ex. de óptica, de barreira, etc.). Pode-se utilizar poliamida (a poliamida como camada exterior permite um aspecto brilhante, elevada resistência mecânica), poliolefina (para a uma excelente barreira ao vapor de água), uma mistura de poliamida e poliolefina enriquecida com um agente de aderência (perfil de propriedades variável) ou uma estrutura constituída por poliamida/EVOH/poliamida (excelente barreira de oxigénio).

De forma surpreendente, conseguiu-se através da construção da película, de acordo com a presente invenção, cumprir as exigências relativas à selagem e ao repuxamento profundo. Não se esperava que uma mistura de polímeros incompatíveis entre si pudessem, após a adição de uma pequena quantidade de um agente de aderência, ser trabalhados numa única camada, com uma camada complementar adjacente, e pudessem sofrer numa forma composta com várias camadas repuxamento profundo. É ainda surpreendente que a camada de aparas possa conter reciclado à base de poliamida e poliolefinas provenientes de películas diferentes. Surpreendentemente, a película, tanto



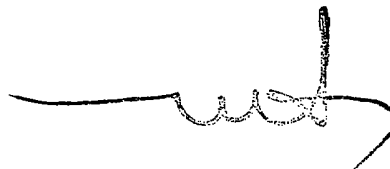
no estado original, como após repuxamento profunda, apresenta uma imagem opticamente homogênea comparável.

O fabrico da película original é realizado por coextrusão. Não existindo a possibilidade da coextrusão, então deve-se acabar cada uma das camadas como películas de uma só camada e então juntá-las por laminagem. É possível fazer uma combinação destes dois procedimentos. Podem ser utilizadas instalações já conhecidas, de acordo com o presente estado da técnica.

Para a avaliação da presente invenção deu-se preferência ao repuxamento profundo, enquanto característica essencial da película. Para a determinação do repuxamento profundo foram testados padrões de películas anteriormente fabricados, utilizando máquinas automáticas modernas de repuxamento profundo, tal como são utilizadas na indústria de embalagem (p. ex. Tiromat, Multivac). Para isso, as faixas de película esticadas foram aquecidas na máquina, por secções sobre uma placa de aquecimento. O calor era aplicado ou sobre a camada de selagem, ou sobre a camada adjacente à de selagem. As películas aquecidas a temperaturas entre 100 °C e 110 °C foram então esticadas por introdução de vácuo num molde com as medidas 185 x 115 mm. A profundidade do molde podia variar entre 20 mm e 70 mm.

Os resultados do repuxamento profundo foram avaliados da seguinte forma:

1. O resultado do repuxamento é deficiente, todas as tentativas de formar um molde produz fissuras na película:
Característica "--"
2. O resultado do repuxamento é insuficiente, um número inaceitável de tentativas de formar um molde produz fissuras na película:
Característica "-"
3. O resultado do repuxamento é bom, não existem fissuras e o molde é bom:
Característica "+"



Paralelamente à avaliação da capacidade de repuxamento profundo através de ensaios determinou-se ainda o alongamento até à ruptura de acordo com DIN 53 455. O alongamento até à ruptura define-se como a variação do comprimento do material em mm sujeito à força de ruptura relativamente ao comprimento original em mm (cf. definição DIN 53 455). Para isso foram feitos ensaios de tensão de acordo com o referido DIN. Foram utilizados ensaios com 15 mm de largura a 23 °C e com um teor de humidade relativa de 50 %. A velocidade de ensaio foi de 100 mm/min.

O objectivo da presente invenção será elucidado com base nos seguintes exemplos.

Exemplos e exemplos comparativos

A. Exemplo 1:

Película de camada dupla com a estrutura

aparas / EVA
120 / 50 μm

A camada de aparas apresentava uma percentagem de agentes de aderência de 20 %, em massa, e um teor de reciclado de 80 %, em massa. Como agente de aderência foi utilizado um polímero à base de LLDPE tamponificado com anidrido maleico. O teor de poliamida no reciclado era de 33 %, em massa. EVA é uma copolímero de etileno e acetato de vinilo com um teor de acetato de vinilo de 5 %, em massa.

B. Exemplo 2:

Película de camada dupla com a estrutura

aparas / PE
70 / 70 μm

A película foi fabricada por laminagem, tendo a camada de aparas e a camada de PE sido extrudidas previamente enquanto películas de camada simples. A camada de aparas apresentava uma percentagem de agentes de aderência de 15 %, em massa, e um teor de reciclado de 85 %, em massa. Como agente de aderência foi utilizado um polímero à base de LLDPE tamponificado com anidrido maleico. O teor de poliamida no reciclado era de 33 %, em massa. PE é um polietileno de baixa densidade comercial.

C. Exemplo comparativo 1:

Película de uma camada com a estrutura

aparas
70 μm

A película foi extrudida como uma película de camada única. A camada de aparas tem um teor de agente de aderência de 15 %, em massa, e um teor de reciclado de 85 %, em massa. O agente de aderência foi um polímero à base de LLDPE tamponificado com anidrido maleico. O teor de poliamida no reciclado é de 33 %, em massa.

D. Exemplo comparativo 2:

Película de uma camada com a estrutura

aparas

70 μm

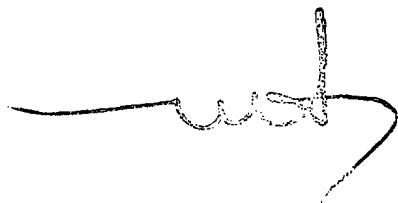
A película foi extrudida como uma película de camada única. A camada de aparas tem um teor de agente de aderência de inferior a 1 %, em massa, e um teor de reciclado de <99%, em massa. O teor de poliamida no reciclado é de 33 %, em massa.

As películas atrás descritas A, B, C, D e E foram sujeitas aos ensaios de alongamento até à ruptura de acordo com DIN 53 455 e ao repuxamento profundo, como atrás descritos. O resultado é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação entre as estruturas de películas A, B, C e D

	Alongamento até à ruptura [%]	Resultado do repuxamento	teor de agente de aderência nas aparas
A. Exemplo 1	485 +/- 19	+	20 % em massa
B. Exemplo 2	436 +/- 12	+	15 % em massa
C. Ex. comp. 1	336 +/- 37	-	15 % em massa
D. Ex. comp. 2	36 +/- 24	--	< 1 % em massa

É evidente que a película de uma única camada E, que foi fabricada praticamente sem agente de aderência, não tem propriedades de repuxamento profundo. A película D apresenta por si só, após a adição do agente de aderência, propriedades suficientes de repuxamento profundo. As películas A, B e C, fabricadas de acordo com o presente invento, apresentam propriedades surpreendentes de repuxamento. O alongamento até à



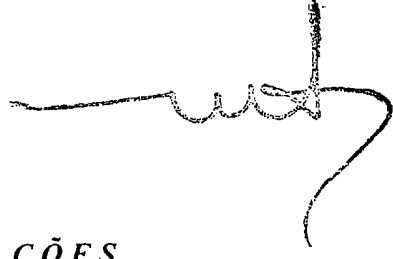
ruptura põe em evidência, mais uma vez, o resultado do repuxamento profundo. As películas A, B e C apresentam alongamento evidentemente superiores aos das películas D e E não passíveis de repuxamento.

Lisboa, 20 JAN. 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

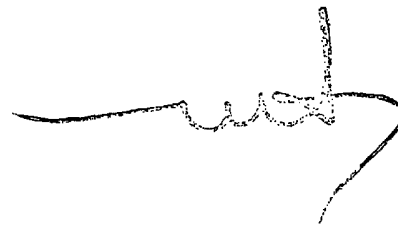


Maria Silvina Ferreira
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Caspinha, 20 - 1.º - 1200-050 LISBOA
Telefs. 385 13 39 - 385 46 13



REIVINDICAÇÕES

1. Película reciclada de múltiplas camadas e selável constituída por uma camada de aparas e uma camada de selagem e que se caracteriza por
 - ser passível de repuxamento a frio,
 - a camada de aparas ser constituída por reciclado de poliamida e de poliolefinas e por um agente auxiliar de aderência, estando a percentagem de reciclado na camada de aparas compreendida entre 60 % e 98 %, em massa, e a percentagem do agente auxiliar de aderência entre 2 % e 20 %, em massa,
 - o reciclado apresentar um teor de poliamida entre 3 % e 45 %, em massa,
 - a camada de selagem ser simples ou múltipla e ser constituída por polímeros ou copolímeros poliolefinicos, podendo as camadas ser todas iguais ou não.
2. Película, de acordo com a reivindicação 1, que se caracteriza por ser fabricada por laminagem, extrusão, coextrusão, laminagem por extrusão e/ou revestimento por extrusão, contendo eventualmente camada intermediárias adicionais enquanto agentes de aderência.
3. Película, de acordo com as reivindicações 1 e 2, que se caracteriza por o polímero ou copolímero poliolefinico da camada de selagem ser um polietileno, polipropileno, um copolímero de polipropileno, um copolímero de etileno e acetato de vinilo, um copolímero de etileno e ácido acrílico, um copolímero de etileno e de ácido metilenoacrílico ou um ionómero ou ainda uma mistura dos referidos polímeros.
4. Película, de acordo com as reivindicações 1 a 3, que se caracteriza por um material regenerado, regranulado ou aglomerado à base de resíduos de películas

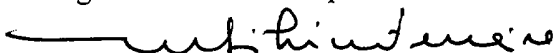


de poliamida e de poliolefinas ou por uma mistura de 2 ou 3 modificações de reciclado referidas.

5. Película, de acordo com as reivindicações 1 a 4, que se caracteriza por a poliamida pode ser tanto uma poliamida alifática, tal como PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 6.66, PA 6.8, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, como um copolímero das unidades de monómeros contidas nestes compostos, ou uma mistura das referidas poliamidas alifáticas.
6. Película, de acordo com as reivindicações 1 a 5, que se caracteriza por o agente de aderência ser poliolefina modificada com um anidrido ou um copolímero de etileno e acetato de vinilo modificado com um anidrido.
7. Película, de acordo com as reivindicações 1 a 6, que se caracteriza por a espessura da camada de aparas variar entre 30 % a 90 %, de preferência entre 50 % e 70 %, a camada de selagem variar entre 10 % e 70 %, de preferência entre 30 % e 50 %, da espessura da película com camada de aparas e com camada de selagem.
8. Película, de acordo com as reivindicações 1 a 7, que se caracteriza por apresentar uma espessura total que varia entre 0,050 mm e 0,500 mm, de preferência entre 0,080 mm e 0,400 mm.
9. Película, de acordo com as reivindicações 1 a 8, que se caracteriza por ter pelo menos uma camada ser colorida e/ou impressa.
10. Utilização de uma película, de acordo com as reivindicações 1 a 9, que se caracteriza por a película ser utilizada na embalagem de aparelhos médicos, produtos semiacabados e acabados ou na embalagem de alimentos.

Lisboa, **20 JAN. 2000**

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



Maria Silvana Ferreira
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 204-3.º E — 1070 LISBOA
Telefs. 385 13 39 - 385 46 13