

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.919

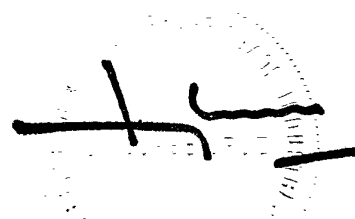
REQUERENTE: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.. holandesa. industrial, em Carel van Bylandtlaan 30.
2596 HR The Hague, HOLANDA

EPÍGRAFE: "RECIPIENTE FEITO DE MATERIAL POLIMÉRICO
E PROCESSO PARA A SUA FORMAÇÃO"

INVENTORES: LEONARD EDWARD GERLOWSKI. JOHN ROBERT
KASTELIC e WILLIAM HAROLD KORCZ

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. 5 de Março de 1990. sob os Nos.
489.135 e 488.930 nos Estados Unidos da América do Norte.

96.919



SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

"RECIPIENTE FEITO DE MATERIAL POLIMÉRICO E PROCESSO PARA A SUA
FORMAÇÃO"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

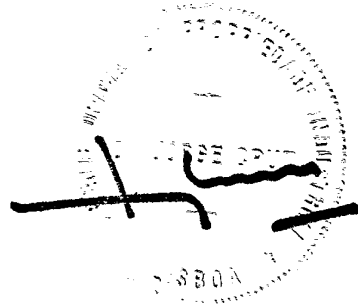
Resumo

O presente invento diz respeito a recipientes (1) feitos de material polimérico que compreendem:

- uma primeira camada de material modelado (2) formada a partir de um polímero de policetona alternado linear que tem unidades que se repetem de fórmula $-CO-(A)-$, em que A representa uma porção derivada de idênticos ou diferentes hidrocarbonetos etilenicamente insaturados, polimerizadas através do encadeamento etilénico,
- uma segunda camada de material cooperativamente modelado (3) formada por revestimento de um copolímero de cloreto de vinilideno sobre pelo menos um lado da referida primeira camada de material,

que têm boas propriedades de barreira a oxigénio e água e que são adequados para aquecimento em retorta ou aquecimento em fornos, quer de convecção quer de micro-ondas, sem deterioração mecânica.

O invento diz também respeito a um processo para a formação dos referidos recipientes.

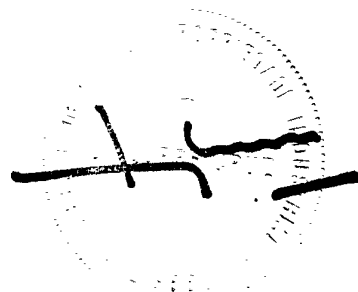


Este invento refere-se a um recipiente para alimentos que pode ser utilizado para aquecimento ou cozedura de alimentos em fornos de ar quente, convecção, domésticos e de micro-ondas, assim como em processos de esterilização em retorta ou de enchimento a quente. Mais particularmente, este invento refere-se a um recipiente estável em armazém e dimensionalmente estável sob calor, e a um processo para a sua preparação.

Com o advento da utilização dos fornos de micro-ondas em aditamento aos fornos convencionais, sobreveio a necessidade de embalagens que possam ser utilizadas em ambos e que possuam também muitas outras características. As embalagens metálicas utilizadas para as "refeições de pronto a comer" nos anos anteriores não são satisfatórias como embalagens polifuncionais, uma vez que as embalagens metálicas são opacas à radiação de micro-onda e resultam numa distribuição não uniforme do calor para os alimentos e podem mesmo resultar em danos para o forno de micro-ondas. Por conseguinte, os tabuleiros metálicos têm sido substituídos por tabuleiros poliméricos para utilização em todos os tipos de fornos. São também conhecidas embalagens ou tabuleiros que são feitos de um material transparente à energia da micro-onda. Tem sido do mesmo modo proposto para utilização um material para embalagem para se conseguir uma distribuição de calor uniforme para os alimentos dentro de um único compartimento ou tabuleiro num forno de micro-ondas.

Conforme se encontra discutido no Pedido de Patente Europeia Nº 306 115 dos Requerentes, os recipientes poliméricos de multicamadas são bastante comuns, mas nem sempre são adequadas para utilização em fornos.

Os recipientes de papelão ou de plástico, tais como de (1) poliamida amorfa, (2) polipropileno, (3) tereftalato de



polietileno (PET), (4) PET cristalino (CPET) e (5) policarbonato são conhecidos, mas cada plástico tem desvantagens inerentes como recipiente de embalagem utilizável no forno.

(1) A poliamida amorfa, por exemplo, tem baixas permeabilidades a gás e a água, o que é vantajoso, mas um recipiente feito de poliamida amorfa requer um mínimo de uma estrutura em três camadas, uma vez que a temperatura de distorção por calor (HDT) é moderada. Uma ou mais camadas de um material de distorção por calor mais elevada deverão ser ligadas com camadas adesivas, para firmar a estrutura. Pode ser utilizada uma camada de remoedura de refugo. Do mesmo modo, os passos de processamento requeridos para se processar a poliamida amorfa num recipiente são o dobro: (a) coextrusão da folha seguida por (b) enformação próxima da fusão, no caso dos tabuleiros. Os recipientes mais profundos são feitos por extrusão, modelagem por sopro ou modelagem por sopro em injeção. O recipiente resultante pode ser sujeito a enchimento a quente (o processo em que o recipiente é cheio com um líquido quente e, em seguida, é selado enquanto o líquido está quente), contudo, o recipiente feito apenas de poliamida amorfa não é adequado para utilização em todos os fornos, nem é dimensionalmente estável ao calor em retorta.

(2) O polipropileno tem permeabilidades gasosas a O_2 e CO_2 extremamente elevadas, (ainda que a sua permeabilidade a água seja muito baixa), tornando-o inadequado, se isolado, como embalagem de alimentos estável em armazém, com barreira a oxigênio. Por conseguinte, as embalagens de alimentos que contêm propileno têm geralmente um mínimo de quatro camadas. As camadas adicionais incluem uma camada de barreira a oxigênio, uma camada adesiva e uma camada de remoedura para acomodar os refugos gerados nos processos de enformação que é reutilizada na estrutura. Os recipientes mais utilizados comercialmente (tabuleiros,

tijelas, chávenas, tinas) iniciam-se a partir de uma folha de multicamadas co-extrudidas que a seguir toma termicamente uma forma pela utilização de uma linha de enformação de rolo contínuo que tem cavidades múltiplas.

Os recipientes com base em polipropileno não podem ser utilizados em aquecimento por fornos convencionais: a resistência à distorção é tal que têm já ocorrido a cerca de 120 °C significativas perdas de resistência e firmeza. As embalagens com base em propileno são, contudo, utilizáveis em fornos de micro-ondas. Existem numerosos produtos comerciais em recipientes de polipropileno para reaquecimento com micro-ondas. Contudo, o consumidor é avisado em todas estas embalagens para não reaquecer os conteúdos num forno convencional. A esterilização em retorta é posta em prática para produtos alimentares em recipientes com base em polipropileno. Contudo, devem ser dados certos passos de processamento adicionais e/ou devem ser feitas modificações dos materiais de polipropileno básicos e/ou da estrutura do recipiente, de maneira a permitir que tais recipientes sobrevivam à esterilização em retorta numa gama desde 120 °C até 130 °C. São exemplos de tais passos:

- (1) a enformação do recipiente a uma temperatura acima da temperatura de fusão do polipropileno de modo a evitar a tensão residual (memória térmica) no polipropileno. Se isto não for posto em prática, então a tensão residual será mitigado durante o aquecimento em retorta e resultará uma alteração inaceitável das dimensões (distorção do recipiente);
- (2) a utilização de agentes de enchimento, tais como talco, não só para aumentar a firmeza a temperaturas elevadas mas também para proporcionar à estrutura em folha

resistência acrescida à fusão, de maneira a permitir a condução da fusão sem apreciável distorção do rolo antes da enformação em fusão;

- (3) a utilização de paredes espessas (1,0-1,3 mm) e/ou estruturas com foles para resistir e/ou acomodar o calor e as forças de distorção de pressão que actuam no recipiente durante a esterilização em retorta.

(3) O PET (tereftalato de polietileno) amorfo, não cristalino, e o PETG (tereftalato de polietileno modificado por glicol) têm permeabilidade gasosa moderada e permeabilidade à água competitiva, mas a sua HDT é muito baixa devido à sua falta de cristalinidade. Esta baixa HDT impede a sua utilização em retorta ou em processos de enchimento a quente; nem o material é adequado para utilização no forno.

Podem ser combinados em pastas, com agentes de cura, poliésteres de baixo peso molecular, em seguida moldados e pode comunicar-se-lhes quimicamente uma natureza cruzada para se produzirem tabuleiros de termocura com HDT elevada. Contudo, é necessário um processo de dois passos em que a pasta é (1) moldada sob pressão e, em seguida, (2) mantida durante um prolongado intervalo de cura por calor num molde quente, resultando num processo de multi-passos muito lento. Em contraste com o processamento termoplástico finalizado numa questão de segundos, o processo de termocura leva minutos. Além disso, o refugo da termocura não pode ser reutilizado neste processo, acarretando custos adicionais substanciais para a parte moldada e para o consumidor. Finalmente, esta aproximação não se presta à inclusão de outras camadas de material e, por conseguinte, as propriedades de barreira são bastante pobres para estas estruturas.

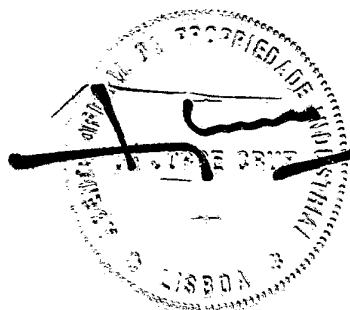


(4) O PET cristalino (CPET) tem baixas permeabilidades a água e gasosa e pode tomar a forma de um recipiente apenas sendo necessária uma monocamada de CPET. Contudo, os passos de processamento requeridos são muitos. De maneira a que o recipiente resultante possa ser utilizado em todos os tipos de fornos ou em enchimento a quente, é crucial um terceiro passo de pós-formação, de maneira a controlar o grau de cristalização do polímero, para se conseguir uma HDT aceitável e uma resistência ao impacto adequada. Além disso, a cristalinidade máxima permitida para o CPET é de cerca de 40 %. Uma cristalinidade de maior grau do que cerca de 40 % resulta num recipiente frágil que quebra facilmente. O CPET é dimensionalmente estável ao calor após aquecimento em retorta se a extensão da cristalização for acima dos 30 %. Contudo, as temperaturas do processo em retorta causarão uma cristalização adicional no CPET tornando o recipiente bastante frágil.

(5) O policarbonato tem alta permeabilidade gasosa, tornando-o, quando isolado, inadequado como embalagem estável em armazém. Um recipiente de policarbonato requer um mínimo de uma estrutura de quatro camadas devido à elevada permeabilidade e à HDT moderada do policarbonato. É necessário um processo de enformação de dois passos e o recipiente resultante é adequado para utilização em todos os fornos.

Por conseguinte, existe a necessidade de um material de polímero termoplástico a partir do qual se possa formar um recipiente para comidas e bebidas, que seja estável em armazém, resistente ao impacto e dimensionalmente estável ao calor, possa ser utilizado em fornos convencionais e de micro-ondas, seja passível de enchimento a quente, seja utilizável em retorta e seja rígido mas não quebradiço.

96.919



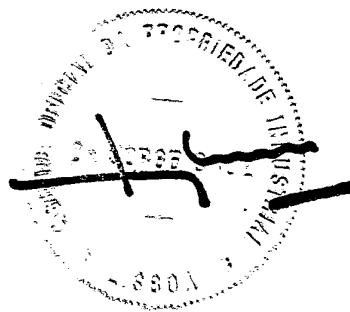
- 7 -

Conforme revelado na EP-A-306 115 anteriormente mencionada, os recipientes que satisfazem estes requisitos, tendo excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gás, podem ser feitos de camadas únicas de copolímeros de alternância lineares de monóxido de carbono com um ou mais compostos olifinicamente insaturados, e. g., eteno ou propeno. Contudo, conforme se pode ver a partir dos dados apresentados naquele pedido de patente (e. g. na Tabela 4), as propriedades de barreira à água das camadas únicas deste material são da mesma ordem de grandeza das do policarbonato e piores do que as do, e. g., polipropeno. Isto implica que para certas aplicações, especialmente quando o recipiente se pretende para utilização com comidas e bebidas a altas temperaturas (aquecimento em forno, em retorta), a perda de água a partir de um recipiente feito de policetona pura é maior do que o que técnica e comercialmente é aceitável.

Por conseguinte, existe a necessidade de um material adequado para recipientes que se pretendem para utilização com comidas ou bebidas a altas temperaturas, que tenha as mesmas boas propriedades de barreira a gás, mecânicas e térmicas das policetonas de alternância lineares e tenha ainda uma baixa permeabilidade à água. Além disso, o fabrico de um tal recipiente deverá ser simples e requererá, conforme for possível, um número de passos de processo tão pequeno como 2.

Foi agora verificado que esta necessidade pode ser satisfeita pela provisão de um material polimérico de multipregas que compreende uma camada de policetona de alternância linear e uma camada de copolímero de cloreto de polivinilideno.

Concordantemente, o presente invento refere-se a um recipiente feito de material polimérico e adequado para



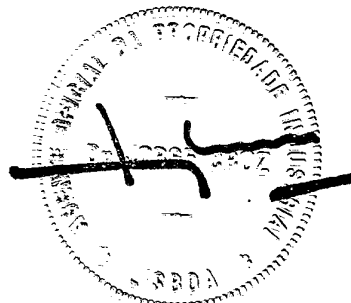
utilização com comidas ou bebidas a altas temperaturas, caracterizado por o material polimérico compreender:

- uma primeira camada de material modelado formada a partir de um polímero de policetona alternado linear que tem unidades que se repetem de fórmula $-CO-(A)-$, em que A representa uma porção derivada de idênticos ou diferentes hidrocarbonetos etilenicamente insaturados, polimerizadas através do encadeamento etilénico,
- uma segunda camada de material cooperativamente modelado formada por revestimento de um copolímero de cloreto de vinilideno sobre pelo menos um lado da referida primeira camada de material.

O invento também se refere a um processo para a formação de um tal recipiente, caracterizado por compreender os passos de:

- produção de uma primeira camada de material modelado formada a partir de um polímero de policetona alternado linear que tem unidades que se repetem de fórmula $-CO-(A)-$ em que A representa uma porção derivada de idênticos ou diferentes hidrocarbonetos etilenicamente insaturados, polimerizadas através do encadeamento etilénico,
- revestimento de um copolímero de cloreto de vinilideno sobre pelo menos um lado da referida primeira camada de material para formar uma segunda camada de material cooperativamente modelado.

O polímero de policetona tem muito boas propriedades de barreira a O_2 e CO_2 e tem uma posição adjacente à camada de



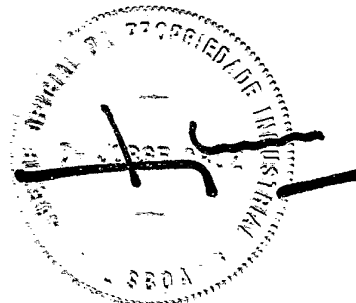
barreira à água de PVDC, para se obter uma estrutura que tem excelentes propriedades de barreira à água e a gás.

Uma vantagem desta composição é que mesmo com um número significativo de poros no material de PVDC utilizado no revestimento da camada de polímero de policetona, não existem problemas de permeabilidade a gás uma vez que o material de polímero de policetona forma uma barreira de gás. De modo inverso, os poros numa camada de PVDC utilizada para revestir uma camada de polipropileno causarão a passagem de uma quantidade inaceitável de oxigénio através da camada de polipropileno, uma vez que a camada de polipropileno está antes do oxigénio.

Adicionalmente, no sistema polímero de policetona/PVDC, quando a espessura da camada de PVDC é aumentada de uma pequena quantidade, a espessura da camada de polímero de policetona pode ser reduzida a metade, reduzindo-se significativamente a quantidade de desperdício de plástico sólido eventualmente descartado para o meio ambiente.

Ao passo que o polipropileno deve ser em primeiro lugar tratado por meio de chama para se assegurar uma adesão suficiente com a camada de PVDC, devido às propriedades adesivas superiores das policetonas não é necessário nenhum tratamento por meio de chama da superfície de polímero de policetona antes da ligação com a camada de PVDC.

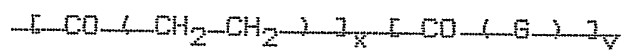
Do mesmo modo, devido a uma temperatura de distorção ao calor de pelo menos 28 °C mais elevada, e a um ponto de fusão cristalino de pelo menos 50 °C mais elevado para os polímeros de policetona do que para os polímeros de polipropileno, não há necessidade de quaisquer medidas especiais para a enformação em fusão, ou enformação sob pressão em fase sólida, de recipientes



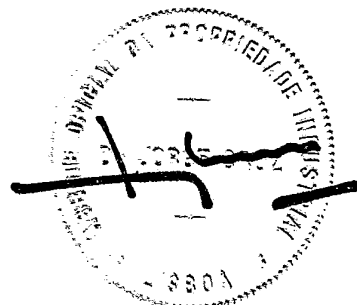
passíveis de tratamento em retorta com base em policetona. Por conseguinte, não é necessária a enformação em fusão, a utilização de agentes de enchimento, de paredes espessas nem de equipamento complicado para tratamento em retorta (controlo de pressão e temperatura em rampa), o que é a base para as principais vantagens no fabrico e desempenho não só do manufactor do recipiente mas também do processador de alimentos.

A primeira camada de material modelado do recipiente deste invento é formada a partir de um polímero termoplástico, o qual é um polímero de alternância linear de monóxido de carbono e pelo menos um hidrocarboneto etilenicamente insaturado.

Os polímeros de alternância linear, tornados agora conhecidos como policetonas ou polímeros de policetona, têm uma unidade que se repete de fórmula geral $-CO-(A)-$, em que A representa uma porção derivada de idênticos ou diferentes hidrocarbonetos etilenicamente insaturados, polimerizadas através do encadeamento etilénico. É útil na produção dos polímeros de alternância lineares uma variedade de hidrocarbonetos etilenicamente insaturados de até 20 átomos de carbono inclusive, preferivelmente até 10 átomos de carbono inclusive. São ilustrativos destes hidrocarbonetos o eteno, propeno, 1-buteno, isobuteno, estireno, 1-octeno e 1-dodeceno. Desta maneira os polímeros termoplásticos de policetona típicos são representados pela fórmula



em que G é uma porção de um segundo hidrocarboneto etilenicamente insaturado de pelo menos 3 átomos de carbono, particularmente propeno, polimerizada através da sua insaturação etilénica. As unidades $-CO-(CH_2-CH_2)-$ e $-CO-(G)-$ quando presentes



são encontradas ao acaso ao longo da cadeia de polímero e a razão de $y:x$ é preferivelmente não maior do que 0,5.

Os polímeros de policetona terão tipicamente um peso molecular médio, conforme determinado por cromatografia de permeação gel, desde 1000 até 200 000, mas mais frequentemente desde 20 000 até 90 000. Tipicamente, os polímeros têm um ponto de fusão entre 175 °C e 300 °C e uma viscosidade limitante (LVN), medida em m-cresol a 60 °C num dispositivo de medida de viscosidade capilar padrão, entre 0,8 dl/g e 4 dl/g. Os polímeros de alternância lineares podem ser produzidos pelo contacto de monóxido de carbono com hidrocarboneto etilenicamente insaturado na presença de uma composição catalisadora formada a partir de um composto de paládio, cobalto ou níquel, tendo o anião de um ácido não halídrico um pK_a menor do que 6, preferivelmente abaixo de 2, e um ligando bidentado de fósforo, arsénico ou antimónio.

Os processos para a produção de policetona são ilustrados pelos Pedidos de Patente Europeia Números 121 965, 181 014, 213 671 e 257 663, e semelhantes.

As policetonas de alternância lineares preferidas para utilização neste invento são polímeros de alternância lineares de monóxido de carbono, etileno e propileno. O conteúdo em propileno deverá ser menor do que 7,0 % numa base ponderal da policetona para uma boa temperatura de distorção por calor, e preferivelmente, desde 1 % até 4 % numa base ponderal da policetona.

A transparência da policetona pode ser aumentada pela imposição de orientação durante o fabrico. Isto pode ser feito estendendo a folha de policetona em fusão ou precisamente antes da fusão, conforme é prática comum na enformação sob pressão em fase sólida. Uma redução de espessura nominal de 4x, tal como se



consegue num estiramento de 2x por 2x, é adequada para se conseguir uma boa limpidez. O estiramento pode exceder este nível, mas apenas se consegue uma limpidez ligeiramente melhor. O estiramento não tem de ser equilibrado.

A policetona pode ser moldada por injeção em parede fina muito rapidamente e em um passo. A moldagem de injeção em parede fina é muito útil para o fabrico de recipientes do tipo "deluxe", recipientes de precisão que têm uma elevada aparência estética.

O tereftalato de polietileno cristalino (CPET) não pode ser facilmente moldado por injeção em parede fina devido à sua cristalinidade dever ser controlada, para não ser maior do que cerca de 40 %, ou resultam recipientes quebradiços. Além disso, a cristalinidade deve ser desenvolvida e controlada no CPET, de maneira a que seja alcançado pelo menos 30 %, de modo a que estes recipientes tenham resistência à distorção por calor.

A cristalização da policetona ocorre rapidamente e, diferentemente do CPTE, a percentagem de cristalinidade máxima na policetona é rapidamente alcançada, o que resulta em propriedades de barreira ótimas. Esta importante vantagem elimina qualquer necessidade de tratamento de calor pós-enformamento para recozimento a temperaturas elevadas, conforme é praticado para o CPET. Para a melhor realização de barreira a oxigénio possível, é vantajoso utilizar um molde aquecido até mais de 80 °C e elevada força de embalamento durante a moldagem. Isto tem como resultado níveis elevados de cristalinidade e óptimo desempenho de barreira, mas não prolonga indevidamente o ciclo de moldagem.

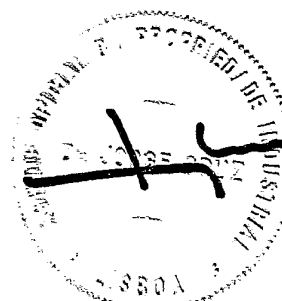
Alternativamente, em vez da enformação da primeira camada de material por moldagem por injeção, uma folha de



policetona pode ser rapidamente enformada num tabuleiro, tijela, chávena, tina, etc., por qualquer técnica de termoenformação, tal como enformação sob pressão em fase sólida ou enformação por estiramento em fase sólida. A moldagem por injeção, contudo, permite maior detalhe e funcionalidade para ser desenhada para um recipiente do que a alcançável em folha enformada.

A primeira camada de material modelado do recipiente compreende preferivelmente um tabuleiro, chávena, tijela ou tina, o que inclui uma parede de fundo fino e uma estrutura periférica, em que a estrutura periférica inclui uma parede periférica fina que se estende de modo ascendente a partir da parede do fundo e um bordo que se estende externamente a partir da parede do fundo ao topo. Por "parede fina" quer-se significar uma espessura de parede de não mais do que 1,25 mm. Preferivelmente, estas paredes são desde 0,125 mm até 1,14 mm de espessura e mais preferivelmente desde 0,25 mm até 0,76 mm. As paredes finas podem ser facilmente conseguidas pela utilização de uma técnica de moldagem por injeção em parede fina ou métodos de termoenformação, incluindo enformação em fusão, sopragem em fusão e enformação sob pressão em fase sólida. Pode ser desejada uma embalagem de parede fina. Por "embalagem de parede fina" quer-se significar que, pelo menos a parede do fundo e, facultativamente, a parede periférica, que se estende de modo ascendente a partir da parede do fundo, têm paredes finas.

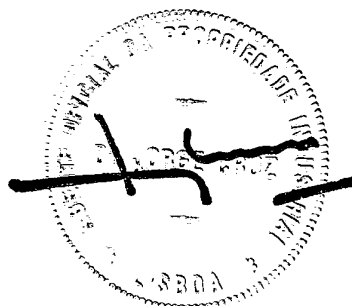
A primeira camada de material, após ter sido revestida por pulverização com uma camada de PVDC conforme se descreveu anteriormente, forma um recipiente estável em armazém, i.e., a embalagem e o seu conteúdo permanecem substancialmente na mesma sem quaisquer alterações indesejáveis devidas à difusão do O_2 para o recipiente ou difusão de H_2O para fora do recipiente, durante o armazenamento em armazém.



O recipiente é também dimensionalmente estável ao calor, visto que pode resistir às temperaturas do forno de convecção até 230 °C. Esta é bem superior à temperatura de reaquecimento de 175 °C normalmente especificada para os tabuleiros do tipo CPET e proporciona uma margem de segurança para as flutuações encontradas na maioria dos fornos de convecção. Quando o recipiente é sujeito a um teste de "retorta" padrão colocando-o em autoclave sob vapor a 135 °C durante 30 minutos, o recipiente retém substancialmente todas as dimensões originais sem furamentos, enrugamentos ou distorções indesejáveis significativos. Por conseguinte, pode ser utilizado para processamento de esterilização de comidas e bebidas. O recipiente pode também ser utilizado em fornos de ar quente, convecção, domésticos ou de micro-ondas e resiste às temperaturas de ebulição, por exemplo, como num processo de enchimento a quente, sem furamentos, enrugamentos ou distorções indesejáveis significativos.

O material utilizado no fabrico da segunda camada de material moldado do recipiente deste invento é um revestimento de um copolímero de cloreto de vinilideno, comumente chamado PVDC.

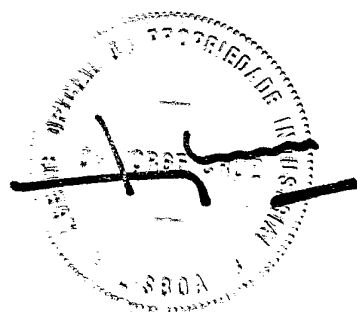
Os comonomeros para o PVDC são cloreto de vinilo e acrilonitrilo, mas outros comonomeros menos convencionais, tais como fluoreto de vinilideno, acrilato de metilo e metacrilato de metilo estão do mesmo modo contemplados dentro do âmbito e alcance do presente invento. São obtidos resultados muito bons com um material chamado VICLAN 834 (Marca Registada) fornecido por Imperial Chemical Industries. O conteúdo de comonomero deverá ser tal que o copolímero resultante possui boas propriedades de barreira e boas propriedades mecânicas (flexibilidade), o que implica um conteúdo do segundo comonomero tipicamente numa gama de 2-80 % numa base ponderal, preferivelmente numa gama de 10-60 % numa base ponderal.



De maneira a produzirem-se recipientes que sejam técnica e comercialmente atractivos, estima-se que a perda de água de quaisquer conteúdos guardados nos referidos recipientes deverá ser menor do que 3 % numa base ponderal por ano. Para um recipiente que tem um volume de fluido de 11,8 cl (4 onças) isto aponta para uma perda de cerca de 10 mg de água por dia. Obviamente, a perda de água dos conteúdos no interior de um recipiente está dependente da forma do recipiente (os recipientes cilíndricos têm menor volume do que os recipientes rectangulares), da temperatura (no presente pedido de patente todos os valores têm como base a temperatura de 23 °C, a menos que indicado de outra maneira) e da pressão de vapor de água parcial exterior (humidade). Contudo, para o propósito do presente invento, estes efeitos são menores ou mesmo negligíveis e as normas gerais esboçadas para a espessura de camada preferida podem ser deduzidas a partir do designio anterior de uma perda de peso de água menor do que 3 % por ano.

Verificou-se que, adequadamente, a espessura da segunda camada de material é pelo menos de 1 μm , preferivelmente numa gama desde 2,5 até 30 μm e, especialmente, numa gama desde 7,5 até 15 μm .

A relação ente a espessura da primeira camada e a espessura da segunda camada provém dos intervalos dados anteriormente. Preferivelmente, a espessura do primeiro material é 20-60 vezes a espessura do segundo material. Quando se representa graficamente a perda de água anual de um recipiente versus a espessura do segundo material, para uma escolhida espessura da primeira camada de material, resulta uma curva aproximadamente hiperbólica. Repetindo isto para diversas espessuras da primeira camada de material, aparecem várias destas curvas, as quais mais ou menos começam a sobrepor-se para valores da espessura do



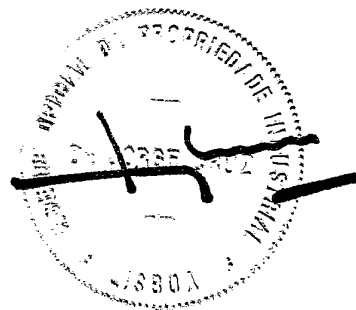
segundo material acima de 30 μm (correspondendo a uma perda de água anual de menos do que 1 % numa base ponderal). Podia ser calculado a partir destes gráficos que, de maneira a satisfazer o critério de perda de água por ano menor do que 3 % numa base ponderal, os recipientes deverão preferivelmente ser feitos de material polimérico no qual a espessura das camadas são escolhidas de tal modo que satisfazem a relação $(L_1)^5(L_2)^4 > 10^{16}$, onde L_1 e L_2 representam a espessura em μm da primeira e da segunda camada de material, respectivamente.

A camada de PVDC pode ser aplicada a uma camada de policetona moldada por métodos conhecidos de per si, tais como moldando um látex aquoso sobre a superfície e deixando-o secar (cf. US-A-4 714 580), pulverizando um solvente (cf. US-A-4 606 942) ou pulverizando por impacto (cf. US-A-4 515 836 e cf. US-A-4 573 429). Conforme se encontra discutido nos Exemplos, foi determinado que a pulverização por impacto foi o método preferido da aplicação da camada de PVDC à camada de policetona.

EXEMPLOS

Foram avaliados quatro revestimentos de PVDC provenientes de três companhias em aplicações com base em solvente e látex. Todas as superfícies foram lavadas com isopropanol para se proporcionar uma adesão máxima, ainda que numa encorporação alternativa seja bem reconhecido que não será necessário o tratamento de coroa.

Os revestimentos em solução são constituídos por soluções a 20 % numa base ponderal e 5 % numa base ponderal de copolímeros identificados como S 120 e S 220, preparadas em misturas a 65/35 p/p de THF (tetra-hidrofurano)/tolueno. Foram mergulhadas na solução chávenas de 11,8 cl de capacidade, ou



foram pulverizadas, e em seguida fixadas a um motor de ar para rodarem lentamente numa única bancada de lâmpadas de infravermelhos (49 até 60 °C). Verificou-se que os revestimentos com base em soluções a 20 % numa base ponderal, mostravam algumas inconsistências. Revestimentos múltiplos de soluções a 5 % numa base ponderal foram utilizadas para se obter o peso de revestimento preferido de $1,4 \text{ mg/cm}^2$ (Tabela 1).

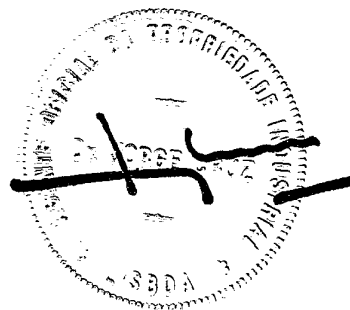
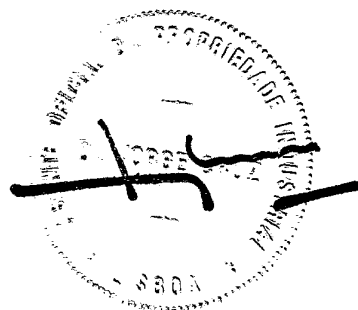


TABELA 1

Peso de PVDC de Recipientes Revestidos

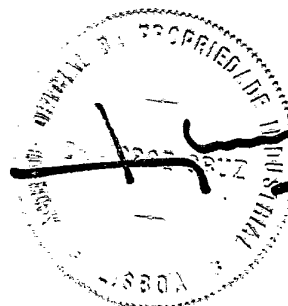
<u>Técnica de Aplicação</u>	<u>Notas Especiais</u>	<u>Polímero (PVDC)</u>	<u>Peso de Revestimento (mg/cm²)</u>
Pulverização de Impacto	rotação lenta	V 834	1,71
" "	rotação rápida	D 8680	2,64
" "	rotação lenta + + IPA + água DI	V 834	1,47
Mergulho em Solvente	20 % p	S 120	6,51
" "	20 % p	S 220	4,34
" "	5 % p	S 120	0,26
" "	revestimento único		
" "	5 % p	S 220	0,19
" "	revestimento único		
" "	5 % p	S 120	1,92
" "	5 revestimentos		
" "	5 % p	S 220	1,78
" "	5 revestimentos		
Pulverização com solvente	5 % p	S 220	
	1 revestimento		0,42
	2 revestimentos		0,67
	3 revestimentos		0,87
	4 revestimentos		1,47



O sistema de pulverização por contacto de acordo com as US-A-4 515 836 e US-A-4 573 429 foi utilizado para aplicar o látex de PVDC. Para aplicar o revestimento, o recipiente de policetona pura (primeira camada de material) foi colocado num mandril de rotação horizontal. A velocidade de rotação do mandril e a duração da pulverização foram controladas de maneira a assegurar um revestimento completo com uma sobreposição mínima de revestimento. Nas configurações correntemente preferidas, uma pistola de pulverização sem ar foi posicionada para pulverizar o fundo do recipiente e uma segunda pistola de pulverização sem ar foi posicionada para pulverizar a parede lateral. Os bocais das pistolas de pulverização pulverizaram em leque fino a 90 °C, que foi configurado horizontalmente, ainda que ele pudesse ter sido rodado para qualquer ângulo desejado. A quantidade de revestimento aplicado à camada do recipiente de policetona foi controlada pela posição do recipiente, do leque da pulverização e da pressão de propulsão (caudal). Terminada a pulverização, o mandril foi removido da cabina de pulverização e ligado a um motor de ar. O recipiente foi, em seguida, rodado entre duas bancadas de lâmpadas de infravermelhos (49 a 60 °C) até secar, durante 2 a 5 minutos.

Os recipientes revestidos por pulverização de impacto e emulsão foram em seguida testados quanto à permeabilidade à água e oxigénio, antes e depois de serem sujeitos a condições de retorta. Os resultados são sumarizados na Tabela 2. A permeabilidade à água é expressa como a razão de transmissão de vapor de água (WVTR), medida em g/recipiente-dia. A permeabilidade ao oxigénio (PO_2) é medida em cm^3 /recipiente-dia.

A permeabilidade ao oxigénio foi medida num analisador de oxigénio, e foi considerado aceitável um valor de 0,002 cm^3 /recipiente-dia. A transmissão de água foi medida



- 20 -

gravimetricamente e foi considerado aceitável um valor de 0,01 g/recipiente-dia (correspondente à perda de 3 % numa base ponderal por ano para o recipiente presente).

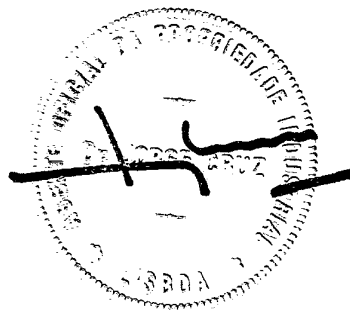


TABELA 2

Transmissão de Oxigênio e de Vapor de Água de
Recipientes Termoplásticos de Policetona Revestidos de PVDC

SUMARIO DO REVESTIMENTO DE PVDC

	<u>APLICACAO</u>	<u>ANTES DA RETORTA</u>		<u>DEPOIS DA RETORTA</u>	
		<u>PO₂</u>	<u>WVTR</u>	<u>PO₂</u>	<u>WVTR</u>
S 120	SOLVENTE	0,001	0,010	0,001	0,010
S 220	SOLVENTE	0,001	0,010	0,001	0,030
V 834	LATEX				
	MERGULHO	--	0,010	--	0,002
	PULV.	0,0015	0,006	0,0013	0,002
	IMPACTO				

O V 834 ficou apto para satisfazer todos os requisitos apenas com um ligeiro amarelecimento seguido de tratamento em retorta.

Num encorporamento preferido da prática do invento, o material V 834 deverá ser pulverizado por impacto sobre uma camada do recipiente de policetona.

A Tabela 3 sumariza comparativamente o processamento por calor, a resistência ao calor e as propriedades de barreira dos materiais anteriormente discutidos.

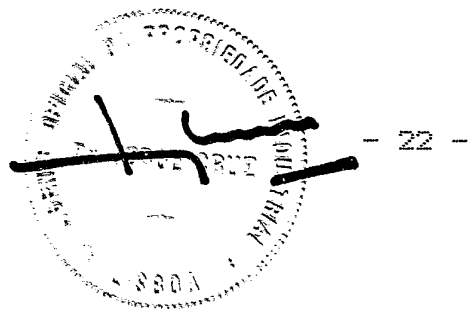


TABELA 3

PROCESSAMENTO POR CALOR, RESISTÊNCIA AO CALOR E PROPRIEDADES DE BARREIRA
COMPARATIVOS PARA MATERIAIS E ESTRUTURAS DE RECIPIENTE

Material	Estrutura	Processamento por calor Especial	Resistência ao calor				Propriedades de Barreira	
			Reaque- cimento	Enchimento	Esteri- lização	Reaquecim/ em Forno		
			Micro- -onda	a quente	Retorta	de Convec- ção	de Barreira	
			(65- -100°C)	(88 - -105°C)	(120- -132°C)	(175°C+)		
							Água	Oxigênio
Nylon (amor- fo)	mono- camada	Não	OK	OK	Insuf.	Insuf.	Satisf.	Bom
Poli- propi- leno (homo- polímero puro)	mono- camada	Não	OK	OK	Insuf.	Insuf.	Exc.	Pobre
Poli- propi- leno (compa- nente)	multi- camada	Não	OK	OK	Insuf.	Funde	MB	MB
Poli- propi- leno (compa- nente)	multi- camada	Sim ¹	OK	OK	Insuf.	Funde	MB	MB

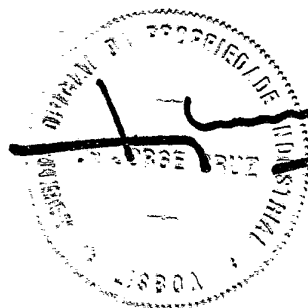


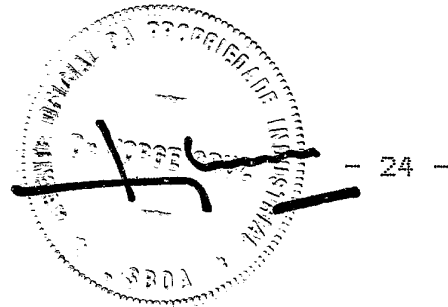
TABELA 3 - continuação

PROCESSAMENTO POR CALOR, RESISTÊNCIA AO CALOR E PROPRIEDADES DE BARREIRA
COMPARATIVOS PARA MATERIAIS E ESTRUTURAS DE RECIPIENTE

Material	Estrutura	Processamento por calor Especial	Resistência ao calor				Propriedades de Barreira	
			Reaquecimento	Enchimento	Esterilização	Reaquecimento em Forno		
			Micro-onda (65-100°C)	a quente (88-105°C)	Retorta (120-132°C)	de Convacção (175°C+)	Água	Oxigênio
Poli-carbonato	mono-camada	Não	OK	OK	OK	Insuf.	Pobre	Pobre
PETG ou (PET amorfo)	mono-camada	Não	OK	Insuf.	Insuf.	Insuf.	Satisf.	Satisf.
CPET	mono-camada	Sim ²	OK	OK	OK	Bom	Satisf.	Bom
Poli-cetona	mono-camada	Não	OK	OK	OK	Bom	Pobre	Bom
Poli-cetona	revestida a PVDC	Não	OK	OK	OK	Bom	Bom	MB

¹ Enformação em fusão do recipiente acima da temperatura de fusão do polipropileno

² Cristalização controlada em máquina de enformação aquecida



REIVINDICAÇÕES:

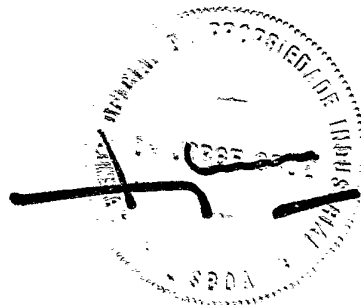
1ª. Recipiente feito de material polimérico e adequado para utilização com comidas ou bebidas a altas temperaturas, caracterizado por o material polimérico compreender:

- uma primeira camada de material modelado formada a partir de um polímero de policetona alternado linear, que tem unidades que se repetem de fórmula $-CO-(A)-$, em que A representa uma porção derivada de idênticos ou diferentes hidrocarbonetos etilenicamente insaturados, polimerizadas através do encadeamento etilénico,
- uma segunda camada de material cooperativamente modelado formada por revestimento de um copolímero de cloreto de vinilideno sobre pelo menos um lado da referida primeira camada de material.

2ª. Recipiente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o polímero de policetona compreender etileno e propileno como porções A derivadas de hidrocarbonetos insaturados e por o conteúdo de propileno ser menor do que 7,0 % numa base ponderal.

3ª. Recipiente de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pela espessura da primeira camada de material se situar numa gama de 125-1140 μm , especialmente numa gama de 250-760 μm .

4ª. Recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 3, caracterizado pela espessura da segunda camada de material se situar numa gama de 2,5-30 μm , especialmente numa gama de 7,5-15 μm .



5a. Recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 4, caracterizado pela espessura da primeira camada de material ser 20 a 60 vezes a espessura da segunda camada de material.

6a. Recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 5, caracterizado por as espessuras das camadas serem escolhidas de tal modo que satisfazem a relação $(L_1)^5(L_2)^4 > 10^{16}$, onde L_1 e L_2 representam a espessura em μm da primeira e da segunda camada de material, respectivamente.

7a. Processo para a formação de um recipiente com base num polímero, adequado para utilização com comidas ou bebidas a altas temperaturas, caracterizado por compreender os passos de:

- produção de uma primeira camada de material modelado formada a partir de um polímero de policetona alternado linear que tem unidades que se repetem de fórmula $-\text{CO}-(\text{A})-$, em que A representa uma porção derivada de idênticos ou diferentes hidrocarbonetos etilenicamente insaturados, polimerizadas através do encadeamento etilénico,

- revestimento de um copolímero de cloreto de vinilideno sobre pelo menos um lado da referida primeira camada de material para formar uma segunda camada de material cooperativamente modelado.

8a. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o passo de produção de uma primeira camada de material modelado ser realizado pela modelagem por injeção da referida camada.



- 26 -

9a. Processo de acordo com as reivindicações 7 ou 8, caracterizado por o passo de revestimento do referido copolímero, sobre pelo menos um lado da referida primeira camada de material, ser realizado por pulverização de impacto.

Lisboa, 1 de Março de 1991

J. PEREIRA DA CRUZ

Agente Oficial da Propriedade Industrial

RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.ª

1200 LISBOA

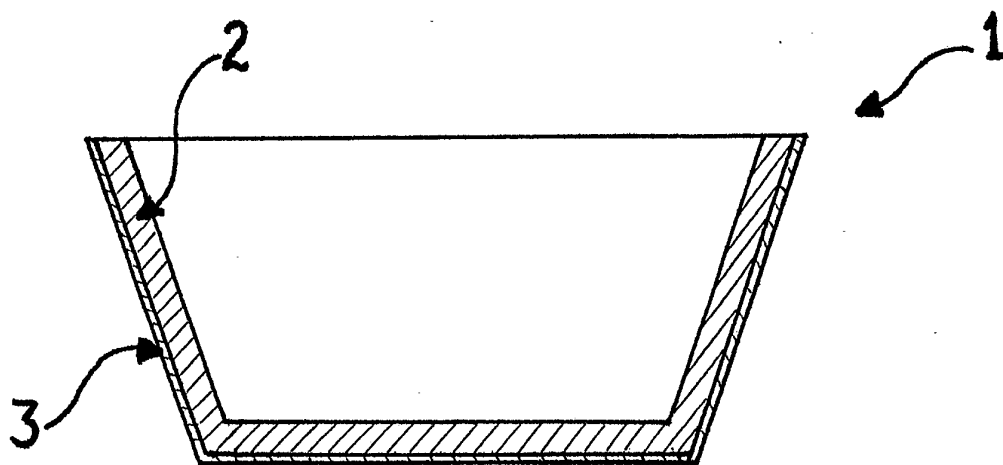
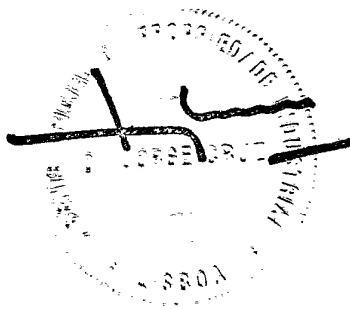


Fig. 1