



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005997-0 B1



(22) Data do Depósito: 19/02/2010

(45) Data de Concessão: 17/12/2019

(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAR UMA ESTRUTURA ANULAR DE MULTICAMADAS, ARTIGO ANULAR DE MULTICAMADAS E APARELHO

(51) Int.Cl.: B29C 47/06; B29C 47/70; B29C 49/04; B29C 49/22; B29C 55/28.

(30) Prioridade Unionista: 16/02/2010 US 12/706,323; 21/02/2009 US 61/154,392.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): JOSEPH DOOLEY; JEFF M. ROBACKI; MARK A. BARGER; ROBERT E. WRISLEY; SAM L. CRABTREE; CALVIN L. PAVLICEK.

(86) Pedido PCT: PCT US2010024653 de 19/02/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/096608 de 26/08/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/08/2011

(57) Resumo: MÉTODO PARA FABRICAR UMA ESTRUTURA ANULAR DE MULTICAMADAS, ARTIGO ANULAR DE MULTICAMADAS E APARELHO Divulgam-se estruturas de películas de multicamadas tendo perfis anulares, e métodos e aparelhos para fabricar as estruturas divulgadas. Os artigos anulares de multicamadas têm uma espessura uniforme, pelo menos quatro camadas e compreendem áreas circunferentes sobrepostas e não-sobrepostas; a estrutura de camada da área não-sobreposta é dobrada na camada sobreposta. Um método de fabricar a estrutura inclui prover uma corrente de escoamento de multicamadas com pelo menos quatro camadas de materiais resinosos termoplásticos; alimentar a corrente de escoamento de multicamadas numa tubulação de distribuição de uma matriz anular para formar uma corrente de escoamento anular de multicamadas; e remover a corrente de escoamento anular de multicamadas da matriz anular para formar a estrutura anular de multicamadas. Divulga-se também um aparelho compreendendo: um bloco de alimentação, com um multiplicador de camadas opcional, que provê uma corrente de escoamento de multicamadas compreendendo de pelo menos quatro camadas para a tubulação de uma matriz anular; e uma matriz anular tendo pelo menos uma tubulação de distribuição que extruda uma corrente de escoamento de multicamadas.

"MÉTODO PARA FABRICAR UMA ESTRUTURA ANULAR DE MULTICAMADAS,
ARTIGO ANULAR DE MULTICAMADAS E APARELHO"

[0001] A presente invenção refere-se a estruturas de multicamadas, e mais particularmente a estruturas de multicamadas tendo perfis anulares e métodos e aparelho para produzir as mesmas.

[0002] Tecnologias atuais de processamento de películas de multicamadas referem-se a películas vazadas e películas expandidas. Os processos de películas vazadas usam um tipo planar achatado de processo de produção e são apropriados para produzir folhas e películas plásticas achatadas que têm, frequentemente, até cerca de 15% de corte de extremidades. Os processos de películas expandidas são conhecidos por prover maior flexibilidade em mudanças de largura de folhas ou películas na mesma linha, atingir melhor economia em aplicações em artigos de volume menor onde se requer mudança frequente de produto e tipicamente evitar perdas de rendimento associadas com corte de extremidades.

[0003] Fabricam-se películas de multicamadas por processos conhecidos de montar camadas usando tipicamente laminação ou processo de folhas planares ou vazadas uniaxiais. Estruturas de folhas ou películas vazadas co-extrudadas têm tipicamente 3 a 5 camadas; entretanto, conhecem-se estruturas de folhas ou películas vazadas incluindo centenas de camadas. Por exemplo, conhecem-se estruturas de folhas ou películas vazadas antigas em USP 3.565.985, USP 3.557.265, e USP 3.884.606. WO 2008/008875 divulga um método de técnica relacionada de formar estruturas de multicamadas, por exemplo cinquenta a centenas, de camadas alternadas de espuma e película. Entretanto, os processos conhecidos induzem somente

orientação substancialmente uniaxial, isto é, na direção de máquina. Isto é desvantajoso uma vez que as estruturas resultantes podem possuir propriedades mecânicas não-balanceadas devido à orientação não-balanceada. Processos de orientação subsequente são elaborados e caros e os graus desejados de orientação podem ser diferentes dos desejados porque ele ocorre com limitações dimensionais e em temperatura de polímero relativamente mais fria abaixo do ponto de fusão do polímero de mais baixo ponto de fusão na película de multicamadas.

[0004] Usam-se, em numerosas aplicações, estruturas de multicamadas tendo perfis anulares com números limitados de camadas. Estas estruturas como tubos de forma anular incluem, por exemplo, as "bolhas" em processos de películas expandidas, revestimentos em fios ou cabos, artigos moldados por sopro e formas iniciais (parisons) ou pré-formas usadas em sua produção, e canos. Tais artigos contêm tipicamente de 2 a 10 camadas e têm camadas anulares fornecidas por tubulações separadas. Etapas de processo de orientação na extrusão de produtos e perfis anulares, tais como a inchação de um artigo moldado por sopro ou da "bolha" num processo de película expandida, podem ser vantajosamente utilizadas para prover orientação biaxial (algumas vezes referida como orientação multiaxial) que é conhecida por prover artigos de resina polimérica com combinações muito vantajosas de propriedades físicas.

[0005] Como é bem conhecido na técnica, películas expandidas, artigos moldados por sopro e outros artigos de forma anular podem ser fabricados alimentando um fluxo de polímero fundido numa tubulação de distribuição de uma matriz

anular. A obtenção de múltiplas camadas requer, geralmente, um mandril ou tubulação de distribuição a ser projetada e fabricada para cada camada; por exemplo, uma estrutura anular de 6 camadas seria fabricada usando uma matriz contendo 6 tubulações de distribuição individuais, uma para cada camada. O design e a fabricação destas múltiplas tubulações de distribuição para produzir estruturas anulares com números grandes de camadas são muito difíceis e limitados no número de camadas anulares que podem ser produzidas na estrutura. Vide, por exemplo, uma técnica de formação de camadas em tubulação sequencial para uma matriz anular, ensinada em Dooley, J. e Tung, H., "Co-extrusion", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque (2002).

[0006] Outro método de fabricação de uma estrutura de multicamadas tendo perfil anular inclui usando uma matriz de mandril em espiral. Numa matriz de tubulação de distribuição/mandril em espiral, a alimentação de fluxo de polímero fundido para a tubulação de distribuição da matriz escoar através de um canal de tubulação que é cortado em espiral da entrada até próximo da saída da tubulação, tal como descrito em "Extrusion Dies", Design and Engineering Computations, Walter Michaeli, 1984, páginas 146-147. O fluxo através da tubulação de distribuição da matriz em espiral não é apropriado para processar mais que um único fluxo de fundido de camada numa única tubulação de distribuição uma vez que faria com que um fluxo de fundido de multicamadas se tornasse descontínuo e perdesse integridade de camada.

[0007] As patentes U.S. n°s 3.308.508, 5.762.971 e 6.413.595 divulgam a formação de estrutura anular de

multicamadas numa chamada matriz em forma de panqueca (também conhecida como geometria planar). A matriz em forma de panqueca inclui múltiplas tubulações de distribuição achatadas ou planares empilhadas. Alimenta-se cada um dos vários fluxos de polímero fundido numa tubulação de distribuição. Forma-se a estrutura de multicamadas juntando os vários fluxos concêntricos de fundidos após cada fluxo de fundido sair de sua tubulação de distribuição. Se for desejado um grande número de camadas, será requerido um grande número de tubulações empilhadas. Isto pode levar a uma grande queda de pressão e a longos tempos de permanência na matriz. As patentes U.S. n°s 5.762.971 e 6.413.595 divulgam a produção de uma estrutura de multicamadas final tendo um máximo de cerca de 27 camadas.

[0008] Usando uma matriz em forma de panqueca espiral, são conhecidas estruturas de multicamadas tendo até 11 camadas. Entretanto, estas estruturas de multicamadas são, semelhantemente, fabricadas empilhando, umas sobre as outras, várias tubulações de distribuição em espiral para formar uma matriz anular e combinando as correntes de escoamento de fundidos quando elas saem completamente da matriz anular.

[0009] Outro método de técnica relacionada para fabricar uma estrutura de multicamadas tendo um perfil anular inclui usar uma matriz anular, tal como aquela descrita na patente U.S. n° 6.685.872 que divulga que 3 camadas são alimentadas numa única tubulação de distribuição da matriz anular. O design de tubulação divulgado provê uma estrutura anular de multicamadas que tem uma circunferência não-uniforme com uma seção de sobreposição projetada onde a estrutura de camada se sobrepõe de tal maneira que a área sobreposta mantém, no

mínimo, as propriedades de barreira da estrutura de camada na área não-sobreposta.

[0010] US 2008/0157443 descreve um método e aparelho para confeccionar um parison (forma inicial). O aparelho tem um invólucro de mandril com um canal lateral substancialmente transversal ao canal de mandril. O mandril tem um recorte orientado axialmente numa superfície externa que está em comunicação fluida com dois canais de fluidos que se estendem continuamente de modo descendente em torno do mandril para encontrar um outro no lado oposto de mandril do recorte. Os exemplos divulgam estruturas tendo até 17 camadas, embora ele discuta correntes compostas tendo até 100 camadas.

[0011] Entretanto, sempre há necessidade de se produzir estruturas anulares de multicamadas tendo um grande número de camadas, de se usar um número reduzido de tubulações de distribuição numa matriz, de se produzir estruturas anulares de multicamadas tendo combinações melhoradas de propriedades físicas e mecânicas e/ou de se reduzir o número de etapas de processamento e aumentar a flexibilidade em equipamento de produção de estruturas anulares.

[0012] Consequentemente, a presente invenção refere-se a estruturas de multicamadas tendo perfis anulares e métodos e aparelhagem para fabricar as mesmas que eliminem substancialmente um ou mais problemas devido às limitações e desvantagens da técnica relacionada. As várias incorporações da presente invenção podem prover uma ou mais das seguintes vantagens.

[0013] Uma vantagem da presente invenção é prover estruturas de multicamadas tendo perfis anulares e tendo um número elevado de camadas, e que tais estruturas possam ser

usadas para produzir artigos tendo uma orientação biaxial uniforme atingida numa etapa.

[0014] Outra vantagem da presente invenção é prover estruturas de multicamadas tendo perfis anulares e tendo um grande número de camadas e/ou de camadas mais finas que estruturas anulares anteriores usando um número reduzido de tubulações de distribuição.

[0015] Outra vantagem de uma incorporação da presente invenção é prover estruturas de multicamadas tendo perfis anulares que podem ser usadas para prover películas expandidas ou artigos moldados por sopro nos quais a circunferência da estrutura evita uma área de sobreposição ou de soldagem convencional onde propriedades estruturais serão indesejavelmente ou adversamente afetadas. Obviamente, reconhece-se que produtos de películas expandidas, tipicamente, não são vendidos ou usados como estruturas anulares, tendo sido convertidos de uma estrutura anular através de etapas de processo conhecidas para produtos de folha achatada.

[0016] Outra vantagem de uma incorporação alternativa da presente invenção é prover estruturas de espuma/película de multicamadas tendo perfis anulares tendo seções transversais que contêm camadas de espuma e permitindo baixo peso, mantendo um balanço aceitável de outras propriedades físicas.

[0017] Outra vantagem de uma incorporação alternativa da presente invenção é prover estruturas peliculares de multicamadas tendo perfis anulares nas quais se atinge um aumento no número de camadas, mantendo, de modo geral, integridade de camada da maioria das camadas.

[0018] Noutra incorporação alternativa, uma outra vantagem

da presente invenção é prover estruturas de multicamadas tendo perfis anulares que são econômicas para várias aplicações e podem ter, ou podem ser usadas para prover artigos que têm pelo menos um de: densidade reduzida, barreira melhorada, uniformidade de camada melhorada, resistência melhorada, isolamento melhorado, tenacidade melhorada, resistência à ruptura melhorada, resistência à perfuração melhorada, e desempenho de estiramento melhorado.

[0019] Características e vantagens adicionais da invenção serão apresentadas na descrição a seguir, e em parte tornar-se-ão óbvias a partir da descrição, ou poderão ser aprendidas pela prática da invenção. As vantagens da invenção serão compreendidas e atingidas pela estrutura e método particularmente indicados na descrição escrita e reivindicações anexas assim como as figuras anexas.

[0020] Para atingir estas vantagens e de acordo com o propósito da invenção, tal como aqui incorporado e amplamente descrito, provêm-se as seguintes incorporações e aspectos preferidos da invenção. Uma incorporação da invenção é um método para fabricar uma estrutura anular de multicamadas, compreendendo: prover uma corrente de escoamento de multicamadas com pelo menos quatro camadas de materiais resinosos termoplásticos; alimentar a corrente de escoamento de multicamadas numa tubulação de distribuição de uma matriz anular para formar uma corrente de escoamento de multicamadas anular; e remover a corrente de escoamento anular de multicamadas da matriz anular para formar a estrutura anular de multicamadas.

[0021] Noutra incorporação, o método inventivo compreende prover uma corrente de escoamento de multicamadas com pelo

menos duas camadas de materiais resinosos termoplásticos; encapsular a corrente de escoamento de multicamadas com pelo menos uma camada encapsulante para formar uma corrente de escoamento de multicamadas encapsulada tendo pelo menos quatro camadas de materiais resinosos termoplásticos; alimentar a corrente de escoamento de multicamadas encapsulada numa tubulação de distribuição de uma matriz anular para formar uma corrente de escoamento anular de multicamadas; e remover a corrente de escoamento anular de multicamadas da matriz anular para formar a estrutura anular de multicamadas. Em incorporações alternativas adicionais, a tubulação de distribuição tem um corpo cilíndrico, um corpo cilíndrico cônico ou um corpo planar.

[0022] Numa incorporação alternativa, a tubulação de distribuição tem geometria de ponteiro de cruzeta modificada, na qual a corrente de escoamento de multicamadas é dividida em pelo menos duas correntes de escoamento, sendo que as duas correntes de escoamento movimentam-se em direções opostas em torno de uma circunferência da tubulação de distribuição, preferivelmente numa incorporação na qual as correntes de escoamento se sobrepõem numa área sobre a tubulação de distribuição de cruzeta modificada. Num aspecto alternativo adicional, a corrente de escoamento de multicamadas é alimentada na única tubulação de distribuição da matriz anular através de um canal de escoamento tubular circular tendo uma direção de escoamento em forma de arco, sendo que o arco tem um raio de curvatura maior que o diâmetro do tubo.

[0023] De acordo com outra incorporação alternativa da invenção, o método compreende ainda prover pelo menos uma corrente de escoamento adicional para a corrente de

escoamento de multicamadas dentro da matriz anular usando pelo menos uma tubulação de distribuição adicional e em tal caso, a corrente de escoamento adicional pode ser, opcionalmente, uma corrente de escoamento de multicamadas. Outros métodos opcionais de acordo com a invenção compreendem ainda adicionar um agente de esponjamento ou carga inorgânica em pelo menos um dos materiais resinosos termoplásticos antes de prover a corrente de escoamento de multicamadas.

[0024] Em ainda outra incorporação alternativa, o método de acordo com a invenção compreende colocar a estrutura anular de multicamadas numa primeira forma (parison) dentro de um molde de moldagem por sopro e inflar a estrutura anular de multicamadas até adquirir a forma do molde ou estirar a estrutura anular de multicamadas num estado fundido para orientar biaxialmente a estrutura; e resfriar a estrutura e, opcionalmente, incluir reaquecer a estrutura resfriada até uma temperatura abaixo do ponto de fusão do polímero de ponto de fusão mais elevado na estrutura; estirar uniaxialmente ou biaxialmente a estrutura para orientá-la; e subsequentemente, resfriar a estrutura. Em aspectos opcionais adicionais, a corrente de escoamento de multicamadas inclui mais que 5 camadas, e alternativamente mais que cerca de 25 camadas.

[0025] Num aspecto alternativo adicional, a invenção é um artigo anular de multicamadas tendo uma espessura uniforme, pelo menos quatro camadas e compreendendo áreas circunferentes sobrepostas e não-sobrepostas; sendo que a estrutura de camada da área não-sobreposta é dobrada na área sobreposta, havendo também uma opção que o artigo compreenda duas camadas de revestimento externo sobre qualquer lado de um componente de microcamadas provendo pelo menos 15 camadas.

Em incorporações alternativas, a película expandida de multicamadas compreende um componente de microcamadas tendo pelo menos 27 camadas.

[0026] Numa incorporação alternativa, a invenção é um aparelho compreendendo: um bloco de alimentação, com um multiplicador de camadas opcional, que provê uma corrente de escoamento de multicamadas de pelo menos quatro camadas para uma tubulação de distribuição de uma matriz anular; e uma matriz anular tendo pelo menos uma tubulação de distribuição que extruda uma corrente de escoamento de multicamadas. Opcionalmente, no aparelho de acordo com a invenção, a tubulação de matriz anular é de um design de cruzeta modificada dividindo a corrente de escoamento e provendo área de sobreposição de corrente de escoamento antes da extrusão da corrente de escoamento de multicamadas e/ou tem corpo cilíndrico, um corpo cilíndrico cônico ou um corpo planar.

[0027] Numa incorporação alternativa adicional do aparelho de acordo com a invenção, o aparelho tal como descrito acima compreende ainda uma matriz de encapsulação entre o bloco de alimentação (ou multiplicador de camadas adicional) e a tubulação que encapsula a corrente de escoamento antes de entrar na tubulação e/ou compreendendo ainda um canal de escoamento tubular circular em forma de arco entre a matriz de encapsulação e a tubulação e sendo que uma extremidade de entrada de corrente de escoamento do canal de escoamento tubular circular é orientada num ângulo de aproximadamente 90 graus com respeito a uma extremidade de saída de corrente de escoamento do canal de escoamento tubular circular.

[0028] Numa incorporação alternativa preferida da presente invenção, películas expandidas de multicamadas e processos de

acordo com a invenção oferecem, de modo geral, propriedades melhoradas devido à sua produção de matriz anular, orientação biaxial (contra películas vazadas de multicamadas) e/ou número aumentado de camadas. Em geral, os melhoramentos podem ser obtidos em uma ou mais das propriedades de tração, tenacidade, estiramento e/ou barreira. Embora também se possa obter orientação biaxial com películas vazadas usando râmula, isto é uma operação unitária de capital intensivo, cara.

[0029] Entenda-se que tanto a descrição geral anterior como a descrição detalhada seguinte da presente invenção são exemplares e explicativas e pretendem prover explicação adicional da invenção tal como reivindicada.

[0030] Incluem-se figuras de acompanhamento para prover um entendimento adicional da invenção e incorporações opcionais da invenção são incorporadas e constituem parte deste relatório descritivo, ilustram incorporações da invenção e juntas com a descrição servem para explicar os princípios da invenção. Nos desenhos:

[0031] A Figura 1 é um diagrama esquemático ilustrando um método para fabricar uma película expandida de multicamadas para uma estrutura composta de película de multicamadas de acordo com uma incorporação da presente invenção;

[0032] A Figura 2 é um diagrama esquemático ilustrando um método para fabricar um artigo moldado por sopro de multicamadas a partir de uma estrutura composta de película de multicamadas de acordo com uma incorporação da presente invenção;

[0033] A Figura 3 é uma fotografia de uma corrente de escoamento de multicamadas endurecidas de um canal de escoamento tubular circular de raio grande;

[0034] A Figura 4 é uma fotografia da seção transversal do segmento de Figura 3;

[0035] A Figura 5 é uma ilustração de uma matriz tendo um canal de escoamento tubular circular de raio grande;

[0036] A Figura 6 é uma ilustração de uma matriz tendo um canal de escoamento tubular circular de raio pequeno;

[0037] As Figuras 7A-B são ilustrações de diferentes incorporações da área de sobreposição de uma estrutura anular de multicamadas;

[0038] As Figuras 8A-B são fotografia de microscópio de força atômica (AFM) de microcamadas na área sobreposta e na área não-sobreposta de uma estrutura anular de multicamadas; e

[0039] A Figura 9 é uma fotografia (TEM) das microcamadas numa área sobreposta de uma estrutura anular de multicamadas.

[0040] Agora mencionaremos, em detalhes, incorporações da presente invenção, exemplos das quais se divulgam no relatório descritivo, e ilustradas nas figuras de acompanhamento. Tornar-se-á óbvio para aqueles habilitados na técnica que se podem fazer várias modificações e variações na presente invenção sem se afastar do espírito ou abrangência da invenção. Assim, pretende-se que a presente invenção cubra as modificações e variações desta invenção contanto que elas estejam dentro dos limites da abrangência das reivindicações anexas e de suas equivalentes.

[0041] Nesta divulgação, as faixas numéricas incluem todos os valores da mesma incluindo o valor inferior e o valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se

uma propriedade de composição, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, espessura, redução de densidade, etc., for maior que 10, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 10, 11, 12, etc., e subfaixas, tais como de 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estejam expressamente enumeradas. Para faixas contendo valores menores do que um (1) ou contendo números fracionários maiores que um (1) (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.), considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001 ou 0,1, quando apropriado. Para faixas contendo números de um só algarismo menor que dez (por exemplo, 1 a 5), considera-se uma unidade como sendo 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valor numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumerado, são consideradas como estando expressamente declaradas nesta divulgação.

[0042] O método para fabricar uma estrutura anular de multicamadas de acordo com a presente invenção e tal como aqui descrito abaixo inclui obter e utilizar uma corrente de escoamento de multicamadas que é provida tipicamente a partir de uma etapa de processo de co-extrusão de multicamadas, e opcionalmente, pode ser provida a partir de uma etapa de processo de multiplicação de camadas adicional. O método reivindicado inclui, opcionalmente, uma etapa de processo de encapsulação. O método reivindicado inclui prover uma corrente de escoamento de multicamadas com pelo menos quatro camadas de materiais resinosos termoplásticos para uma tubulação de distribuição numa etapa de processo de matriz anular. Opcionalmente, podem ser executadas etapas de processo de película expandida ou etapas de processo de

moldagem por sopro durante o recebimento da corrente de escoamento de multicamadas da saída de matriz anular.

Corrente de escoamento de multicamadas

[0043] Quando aqui usado, o termo "corrente de escoamento" ou "corrente de fundido" com referência a um material resinoso termoplástico diz respeito ao material, tipicamente um polímero ou material polimérico descrito adicionalmente abaixo, sendo plastificado por calor (aquecido numa temperatura maior ou igual à temperatura de fusão ou de transição vítrea do material, isto é, uma temperatura onde o material torna-se suficientemente líquido para escoar no equipamento referido nesta incorporação), processável termoplasticamente e capaz de escoar em condições suficientes de pressão. Uma corrente de escoamento pode ser provida por um número de técnicas conhecidas de processamento. Preferivelmente, provê-se uma corrente de escoamento a partir de uma extrusora (isto é, por extrusão) incluindo, opcionalmente, uma bomba de rodas dentadas para uniformidade de fluxo, mas ela também pode ser provida como saída de outras etapas de processo de plastificação por calor usando uma bomba de rodas dentadas. Uma corrente de escoamento de multicamadas com camadas de materiais resinosos termoplásticos pode ser provida a partir de duas ou mais correntes de escoamento por técnicas conhecidas de formação de camadas incluindo principalmente processos bem conhecidos de co-extrusão e, opcionalmente, também por técnicas conhecida de multiplicação de camadas discutidas em detalhes adicionais abaixo.

[0044] Correntes múltiplas de material resinoso termoplástico podem ser co-extrudadas através do uso de

tecnologia conhecida de bloco de alimentação com dois ou mais orifícios arranjados de modo que correntes resultantes de extrudado fundam e soldem umas às outras numa corrente de escoamento de multicamadas e continue através de um canal de escoamento na direção da matriz anular. A corrente de escoamento de multicamadas pode ser, por exemplo, uma corrente laminar retangular geralmente plana, isto é camadas planares geralmente achatadas de aproximadamente mesma espessura e largura tal como ensinado em WO 2008/008875, USP 3.565.985, USP 3.557.265, e USP 3.884.606, todas as quais aqui incorporadas por referência. Alternativamente, 2 ou mais camadas da corrente de escoamento de multicamadas podem ser providas por técnicas de encapsulação tal como mostrado pelas Figuras 2 e 5 de USP 4.842.791 encapsulando com uma ou mais camadas de encapsulação geralmente circulares ou retangulares empilhadas em torno de um núcleo ou como mostrado na Figura 8 de USP 6.685.872 com camada encapsulante não-uniforme, geralmente circular. Como se pode considerar, uma camada encapsulante tem o efeito de prover 2 camadas externas para uma corrente de escoamento de multicamadas quando se provê a corrente de escoamento e que sai da matriz anular. USP 4.842.791 e USP 6.685.872 aqui se incorporam por referência.

[0045] Na presente invenção, um processo de co-extrusão para prover uma corrente de escoamento de multicamadas inclui combinar simultaneamente ou sequencialmente pelo menos uma segunda corrente de material resinoso termoplástico fundido e, opcionalmente, correntes adicionais. Na formação de camadas simultâneas, as camadas podem ser adicionadas ou combinadas no mesmo ponto da corrente de escoamento. Pode-se executar formação simultânea de camadas, se, por exemplo, as

reologias dos materiais resinosos forem semelhantes. Num bloco de alimentação de formação sequencial de camadas, as camadas adicionais são adicionadas em pontos diferentes ao longo da corrente de escoamento. Por exemplo, as correntes de multicamadas podem ser providas numa combinação simultânea de correntes por processos de blocos de alimentação tal como ensinado em USP 3.565.985, USP 3.557.265, e USP 3.884.606. Como ensinado em USP 3.557.265 e USP 3.884.606, suas correntes de escoamento de multicamadas também são referidas como "interdigitadas" ou "intercaladas".

[0046] Mostra-se uma forma de adição sequencial de camadas em USP 4.842.791 e USP 6.685.872, ambas as quais aqui se incorporam por referência, onde correntes de multicamadas são providas encapsulando uma corrente inicial.

[0047] Numa incorporação da invenção, mostrada na Figura 1, materiais extrusoras de fuso único 1 e 5 são alimentadas numa matriz de bloco de alimentação A/B de duas camadas 6 tendo pelo menos dois orifícios.

Multiplicação opcional de camadas

[0048] Opcionalmente, após prover o processo de co-extrusão de bloco de alimentação ou uma corrente de escoamento de multicamadas inicial, a corrente de escoamento de multicamadas pode ser então submetida a etapas adicionais de processo de multiplicação de camadas como são geralmente conhecidas na técnica. Vide por exemplo, USP 5.094.788 e USP 5.094.793, ambas aqui incorporadas por referência, que ensinam a formação de uma corrente de escoamento de multicamadas dividindo uma corrente de escoamento de multicamadas contendo os materiais resinosos termoplásticos numa primeira, segunda, e opcionalmente outras subcorrentes,

e combinando as múltiplas subcorrentes em forma de empilhamento e comprimindo, formando assim uma corrente de escoamento de multicamadas. As múltiplas correntes empilhadas se fundem umas às outras numa relação geralmente paralela e adjacente com uma outra na corrente de escoamento de multicamadas. Dentro da corrente de escoamento de multicamadas, as múltiplas subcorrentes exibem uniformidade, continuidade e espessura calculadas especificamente para prover uma configuração desejada tendo propriedades desejadas. O processo de multiplicação de camadas pode produzir correntes de escoamento de multicamadas que contêm muitas camadas, tal como centenas de camadas.

[0049] Para as correntes de escoamento de multicamadas usadas na presente invenção, dependendo de fatores tais como propriedades desejadas, custos de fabricação, uso final, etc., as correntes contêm pelo menos 4 camadas, preferivelmente mais que cerca de 4 camadas, preferivelmente mais que cerca de 5 camadas, preferivelmente mais que cerca de 8 camadas, preferivelmente mais que cerca de 10 camadas, preferivelmente mais que cerca de 11 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 20 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 25 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 27 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 30 camadas, ou mais que cerca de 40 camadas, ou mais que cerca de 50 camadas, ou mais que cerca de 60 camadas, ou mais que cerca de 70 camadas, ou mais que cerca de 75 camadas, ou mais que cerca de 80 camadas, ou mais que cerca de 90 camadas. Igualmente, embora o número de camadas nas correntes possa ser ilimitado, as correntes podem ser otimizadas para conter e incluir até

cerca de 10.000 camadas, preferivelmente para conter e incluir até cerca de 1.000 camadas, mais preferivelmente para conter e incluir até cerca de 500 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 400 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 300 camadas, para conter e incluir até cerca de 250 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 200 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 175 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 150 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 125 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 100 camadas. Como conhecido na técnica, estruturas de multicamadas contendo grandes números de camadas quando providas em um ou mais métodos discutidos acima são frequentemente referidas como estruturas de "microcamadas".

[0050] Numa incorporação da invenção, mostrada na Figura 1, materiais saindo da matriz de bloco de alimentação 6 são alimentados numa série opcional de multiplicadores de camadas 7. Noutra incorporação da invenção, mostrada na Figura 2, materiais saindo da matriz de bloco de alimentação 4 são alimentados numa série opcional de multiplicadores de camadas 5.

Encapsulação opcional

[0051] Opcionalmente, se já não empregada para prover pelo menos duas das camadas na corrente de escoamento de multicamadas, a encapsulação pode então ser empregada por métodos conhecidos acima mencionados para prover camadas superficiais que protegem uma estrutura de camadas interiores tais como as camadas muito finas que são providas na estrutura de microcamadas. Vide por exemplo, USP 5.269.995, que aqui se incorpora por referência. Por exemplo, na

presente invenção, pode-se empregar a matriz de encapsulação mostrada na Figura 4 e descrita com referência às Figuras 4, 5, 7 e 8 divulgadas em USP 6.685.872, juntamente aqui incorporada por referência. A encapsulação com uma camada encapsulante relativamente uniforme também pode ser provida de acordo com os ensinamentos de US 4.842.791, aqui incorporada por referência. Como descrito em USP 6.685.872, pode-se empregar uma camada encapsulante não-uniforme, especialmente se necessária para prover a área de sobreposição desejada usando uma matriz anular de cruzeta modificada do tipo aqui mostrado. Como lá ensinado, uma fenda de matriz não-uniforme pode prover uma variação apropriada de espessura na camada encapsulante. Por exemplo, numa incorporação da invenção toda a circunferência ou periferia da corrente de escoamento de multicamadas pode ser encapsulada. Por exemplo, as extremidades da corrente composta de multicamadas pode ser completamente encapsulada. Se, por exemplo, a corrente de escoamento de multicamadas incluir duas camadas e for depois encapsulada, a seção transversal da corrente de escoamento de multicamadas encapsulada mostrará quatro camadas.

[0052] Camadas de encapsulação pode melhorar vantajosamente a estabilidade de fluxo da corrente de escoamento de multicamadas quando ela escoar através da matriz de encapsulação, da matriz anular, e de quaisquer operações subsequentes, tal como mostrado com a matriz de encapsulação descrita em USP 6.685.872. As camadas de encapsulação também podem ter um propósito funcional, por exemplo, para melhorar intemperismo, estabilidade a UV, etc. Numa incorporação alternativa da invenção, o efeito de camada de encapsulação

opcional pode ser alternativamente provido por menos que toda a circunferência ou periferia da corrente de escoamento de multicamadas, incluindo pelo uso de camadas superficiais protetoras ou um número de camadas de bloco de alimentação que ultrapassa o número necessário para obter as propriedades básicas de estrutura anular desejadas. Por exemplo, as camadas de encapsulação podem ser camadas de sacrifício que podem ser subsequentemente removidas ou danificadas. Como mostra a Figura 1, pelo menos uma camada de encapsulação se incorpora sobre corrente composta de multicamadas usando uma extrusora opcional 3 na matriz de encapsulação opcional 8. Como mostra a Figura 2, camadas de encapsulação opcionais se incorporam sobre corrente composta de multicamadas usando uma extrusora opcional 3 na matriz de encapsulação opcional 6.

[0053] Alternativamente, se desejado, somente uma porção da circunferência da corrente de escoamento de multicamadas pode ser encapsulada. Por exemplo, o topo e o fundo da corrente podem ser revestidos com uma camada, deixando os lados expostos.

Canal de escoamento opcional

[0054] Opcionalmente, em algumas incorporações alternativas da invenção, após a formação de uma corrente de multicamadas geralmente retangular ou outra não-circular, a corrente tem uma distância relativamente longa para percorrer (por exemplo, mais que cerca de 5 a 10 vezes o diâmetro de fluxo) ou a direção de fluxo necessita ser mudada (por exemplo, de um plano horizontal de extrusão para etapas verticais de processo de película expandida). Em tais casos, um canal de escoamento tubular circular pode ser provido para a corrente de escoamento de multicamadas encapsulada entrar.

A forma de seção transversal da corrente de escoamento não-circular muda suavemente para uma forma circular que quando mantida na corrente de escoamento, minimiza distorção de camada que pode ser causada por fluxos secundários produzidos por forças elásticas na corrente de escoamento de multicamadas. Se usado, o canal de escoamento tubular circular pode ser formado num arco com um raio de curvatura relativamente grande em relação ao diâmetro de tubo a fim de mudar a direção de fluxo da corrente de escoamento de multicamadas, de horizontal para vertical, por exemplo. A direção de fluxo da extremidade de descarga do canal de fluxo tubular circular pode ser orientada num ângulo de até 90 graus ou maior com respeito à direção de fluxo que entra no canal de fluxo tubular circular. Para mudar a direção de fluxo do canal de fluxo tubular circular em aproximadamente 90 graus, a razão do raio de curvatura do canal de fluxo tubular circular (provendo a mudança de direção de fluxo) para o diâmetro interno do canal de fluxo tubular circular é preferivelmente maior que 1 para 1, preferivelmente maior que 2 para 1, mais preferivelmente maior que 3 para 1, e mais preferivelmente maior que 5 para 1. A corrente de escoamento de multicamadas deve ser mantida na seção transversal de tubo circular até ela se aproximar do canal de distribuição de uma matriz anular, no momento em que a corrente de escoamento de multicamadas puder mudar suavemente de uma geometria circular para uma geometria apropriada para o canal de tubulação de distribuição da matriz anular.

[0055] A Figura 3 mostra uma amostra de corrente de escoamento de multicamadas de um canal de escoamento tubular circular tendo um raio de curvatura grande em relação ao

diâmetro de tubo. O raio de curvatura do canal de escoamento tubular circular foi 3,4, o diâmetro interno do canal de escoamento tubular circular foi 1,0, e o raio dos dois foi 3,4. A corrente de escoamento de multicamadas incluiu 27 camadas alternadas de poliestireno colorido de preto e branco para contraste. Isto foi feito usando duas extrusoras de 1,25 polegadas operando a 420°F e uma taxa de 12 libras/hora. Os detalhes de processo e equipamento estão descritos abaixo em Procedimento. As extrusoras foram paradas, e se permitiu que a corrente de escoamento de multicamadas resfriasse e endurecesse no canal de escoamento tubular circular. O canal de escoamento tubular circular foi então removido, deixando o material de multicamadas endurecido. A direção de fluxo foi na direção rotulada 4 no lado direito de fundo.

[0056] A área de seção transversal de 4 foi fotografada como mostra a Figura 4 (que é após a transição da geometria circular do canal de escoamento tubular circular para a geometria quadrada).

[0057] A Figura 4 mostra que as camadas permaneceram intactas quando elas escoaram em torno da curva na direção da posição rotulada 4.

[0058] A Figura 5 mostra uma porção de uma matriz de cruzeta 100. Numa matriz de cruzeta, a direção de fluxo deve ser mudada do plano horizontal de extrusora para o plano vertical de matriz. A corrente de escoamento de multicamadas flui na matriz no tubo 105. Ela entra na matriz 100 através do canal de escoamento tubular circular 110 tendo um raio de curvatura relativamente grande em relação ao diâmetro de tubo. O fluxo gira 90° da entrada horizontal para verticalmente ascendente. O fluxo entra no canal 115

conduzindo de em torno da matriz para a área de sobreposição no lado oposto. O material escoar ascendente do canal 115 através do canal 120 e fora da matriz. Aqueles habilitados na técnica reconhecerão que o fluxo na matriz deve ser ascendente ou descendente dependendo do tipo particular de matriz.

[0059] A Figura 6 mostra uma porção de uma matriz de cruzeta 200 na qual o raio de curvatura é pequeno. O corrente de escoamento entra na matriz por um tubo 205. O canal de escoamento tubular circular 210 tem um raio de curvatura pequeno em relação ao diâmetro de tubo (por exemplo, menor que 1 para 1). Gira-se a direção de fluxo de 90° de horizontal para vertical. O fluxo entra pelo canal 215 em torno da matriz e ascendentemente do canal 215 através do canal 220 e fora da matriz.

[0060] O canal de escoamento tubular circular pode estar dentro da matriz, como mostrado na Figura 5, ou fora da matriz. Se ele estiver fora da matriz, o canal de escoamento tubular circular muda o fluxo de horizontal para vertical antes de entrar na matriz e o fluxo na matriz é vertical para os canais em torno da matriz.

[0061] Portanto, como se descreveu acima, a corrente de escoamento de multicamadas pode ser provida de uma variedade de fontes ou etapas diferentes incluindo uma ou mais de: bloco de alimentação, multiplicador de camadas opcional, matriz de encapsulação opcional, ou canal de escoamento tubular circular.

Processo de matriz anular

[0062] Provê-se a corrente de escoamento de multicamadas para a matriz anular sendo liberada ou alimentada numa única

tubulação de distribuição de uma matriz anular para formar uma corrente de escoamento de multicamadas anular no momento que ela sair da matriz anular. A tubulação de distribuição distribui a corrente de escoamento de multicamadas para assumir uma forma anular mantendo, ao mesmo tempo, continuidade de camada de corrente de escoamento de multicamadas. A única tubulação de distribuição pode ter, por exemplo, a forma de corpo cilíndrico, a forma de um corpo cilíndrico cônico ou uma forma de corpo planar, todos alimentando e saindo da matriz anular.

[0063] Pode-se fornecer mais que uma corrente de escoamento de multicamadas para a matriz anular, mas cada corrente de escoamento de multicamadas tem sua própria tubulação de distribuição. Por exemplo, na Figura 1, a extrusora 2 (ou a extrusora 4, ou ambas) pode ser substituída por um arranjo de uma ou mais extrusoras, blocos de alimentação, multiplicadores de camadas, e matrizes de encapsulação para obter uma segunda (ou terceira) corrente de escoamento de multicamadas fluindo na tubulação de distribuição 11 (ou tubulação de distribuição 9).

[0064] Deve-se notar que em uso industrial típico, o termo "mandril" frequentemente refere-se ou inclui uma "tubulação de distribuição" e é usado um pouco permutavelmente com aquele termo. Quando aqui usado em relação a uma matriz anular, a tubulação de distribuição é o espaço de escoamento, ou área de canal de escoamento que recebe e movimenta uma corrente de escoamento sobre e em torno da superfície de uma unidade de mandril com forma geralmente cilíndrica, planar ou cilindro cônica que cria a corrente de escoamento de perfil anular que sai da matriz anular. Ela é frequentemente criada

por ou situada entre uma unidade de mandril central e unidade de placa ou revestimento externo ou superior. A tubulação distribui um fluxo de polímero fundido em torno do mandril e faz o fluxo adquirir a forma anular para a saída da matriz.

[0065] Se, por exemplo, a tubulação tiver um corpo planar, ela situar-se-á entre duas unidades tipo placa, orientadas horizontalmente e conduzirá para uma matriz anular orientada verticalmente. Nesta situação, a tubulação será orientada numa direção geralmente paralela e coplanar à direção de fluxo e interfaces de camadas dentro da corrente de escoamento de multicamadas. Vantajosamente, a tubulação planar distribui e forma uma corrente de escoamento de multicamadas de forma anular para a saída da matriz.

[0066] Numa incorporação, a única tubulação de distribuição pode ter uma geometria de ponteiro de cruzeta, tal como mostrada por exemplo na Figura 9 de USP 6.685.872, um fluxo de polímero fundido entrante se divide na ou próximo da entrada da tubulação em duas correntes de escoamento que percorrem em direções circunferentes opostas em torno de um mandril e provê também uma corrente de escoamento muito fina que flui na direção da saída de matriz ao longo do mandril na direção axial. As correntes de escoamento de polímero fundido divididas continuam então em torno da tubulação em direções opostos para encontrar ou juntar fluxos no ou próximo do lado oposto do mandril e formar uma corrente de escoamento geralmente anular que percorre na direção da saída de matriz anular. Em algumas matrizes anulares do tipo cruzeta, dependendo da construção de matriz e/ou da seleção de material pode ser uma linha de solda perceptível na junção ou costura onde os dois fluxos se encontram. Isto pode ser

indesejável em algumas aplicações e podem ser possivelmente vantajoso em outras aplicações.

[0067] Numa incorporação alternativa de presente invenção, a única tubulação de distribuição tem uma geometria de ponteiro de cruzeta modificada. A geometria de ponteiro de cruzeta modificada da tubulação de distribuição está descrita e mostrada nas Figuras 9, 10, 11, e 12 de USP 6.685.872, aqui incorporada por referência. Esta tubulação de distribuição tendo a geometria de ponteiro de cruzeta modificada inclui um corpo e um par de canais de tubulação estendendo-se de uma entrada da tubulação de distribuição em torno do corpo do mandril em direções opostas. Extremidades opostas dos canais de tubulação sobrepõem-se e diminuem grandemente a aparência e o efeito da linha de solda.

[0068] Numa incorporação de matriz anular de cruzeta modificada, a corrente de escoamento de multicamadas pode dividir-se em pelo menos duas correntes de escoamento separadas, sendo que cada corrente de escoamento dividida atravessa em direções opostas no par de canais de tubulação em torno de uma circunferência do corpo da tubulação de distribuição. Noutra incorporação preferida, as correntes de escoamento divididas se sobrepõem, mas permanecem separadas numa área sobre a tubulação de distribuição onde as extremidades opostas dos canais de tubulação se sobrepõem. Preferivelmente, a distância de sobreposição é otimizada para a estrutura de multicamadas para prover propriedades desejadas de artigos na área sobreposta.

[0069] Quando aqui usada, a terminologia "propriedades desejadas de artigos na área sobreposta" refere-se a vários efeitos possíveis que podem ser providos pela matriz de

cruzeta modificada. Por exemplo, as áreas de tubulação sobrepostas podem ser projetadas para prover propriedades geralmente consistentes de modo circunferente em torno da estrutura anular, estendendo-se da área não sobreposta até e através da área sobreposta. Por exemplo, USP 6.685.872 divulga manter consistentes propriedades de barreira usando esta técnica. Alternativamente, uma vez que a área sobreposta terá duas vezes o número de camadas com metade da espessura média de camada, ela pode exibir intencionalmente uma transição perceptível em termos de propriedades físicas ou ópticas. Tendo a transição perceptível pode possivelmente ser utilizada vantajosamente de várias maneiras na estrutura anular. Por exemplo, ela pode ser utilizada para permitir a localização ou orientação consistente de um artigo anular. Ela pode prover um meio fácil de localizar a área sobreposta para remoção se for prejudicial para o balanço da circunferência de artigo.

[0070] Com uma matriz planar (matriz "em forma de panqueca"), a sobreposição pode ser formada colocando uma extremidade em cima da outra de modo que as duas extremidades estejam em alturas diferentes (em vez de diferentes distâncias radiais como com a matriz de cruzeta modificada). A sobreposição pode ser formada de vários modos, incluindo, mas não se limitando a uma mudança de etapa ou mudança em declive, mostrada nas Figuras 7A-B. Surpreendentemente, descobriu-se que as camadas permaneceram intactas na área sobreposta, quer formada pela mudança de etapa ou pela mudança em declive.

[0071] Isto é demonstrado nas Figuras 8A-B e 9A-B. As Figuras 8A-B são imagens de AFM de microcamadas numa película

expandida. A película tem 27 microcamadas alternadas de polietileno de baixa densidade e plastômero poliolefínico AFFINITY™ no núcleo. A película foi fabricada usando uma extrusora de 1,25 polegadas e uma de 1,75 polegadas operando numa razão de camadas de 50%/50%. A taxa de núcleo foi de cerca de 12 libras/hora de uma taxa de linha total de cerca de 60 libras/hora. Os detalhes de processo e equipamento estão descritos abaixo em Procedimento. A Figura 8A mostra a presença de microcamadas intactas no lado de fora de película expandida da área sobreposta. A Figura 8B mostra a área sobreposta para a película da Figura 8A, que tem duas vezes mais camadas na mesma espessura de película global, e as camadas permanecem intactas.

[0072] A Figura 9 mostra uma imagem de TEM das microcamadas na área sobreposta de uma película expandida. Cada uma das seções A e B contém 100 microcamadas alternadas de polietileno de baixa densidade e plastômero poliolefínico AFFINITY™ no núcleo. A película foi fabricada usando uma extrusora de 1,25 polegadas e uma de 1,75 polegadas operando numa razão de camadas de 50%/50%. A taxa de núcleo foi de cerca de 12 libras/hora de uma taxa de linha total de cerca de 60 libras/hora. Os detalhes de processo e equipamento estão descritos abaixo em Procedimento. As camadas estão intactas.

[0073] Deve-se notar que as camadas de barreira nas estruturas descritas em USO 6.685.872 são muito mais espessas que as microcamadas aqui descritas. É mais fácil manusear e manter intactas poucas camadas mais espessas comparadas com muitas camadas mais finas. Além disso, é mais fácil manusear camadas numa matriz de moldagem por sopro que é menor que uma

típica matriz de moldagem por sopro.

[0074] Como mostrado na Figura 1, a corrente de escoamento de multicamadas opcionalmente encapsulada é alimentada na tubulação de distribuição 10 de uma matriz anular. Opcionalmente, correntes de escoamento adicionais podem ser produzidas por duas extrusoras 2 e 4 e podem ser aplicadas na corrente de escoamento de multicamadas opcionalmente encapsulada por tubulações de distribuição adicionais 9 e 11 dentro da matriz anular. Cada uma das correntes de escoamento adicionais pode ser corrente de escoamento de camada única ou de multicamadas, incluindo corrente de escoamento de multicamadas iguais ou diferentes da corrente de escoamento de multicamadas encapsulada principal. Cada uma das tubulações de distribuição 9 e 11 pode ser uma tubulação convencional ou pode ter a mesma geometria de ponteiro de cruzeta modificada da tubulação de distribuição 10.

[0075] Depois, a corrente de escoamento de multicamadas anular sai, isto é, é removida da matriz anular para formar a estrutura anular de multicamadas.

[0076] A sobreposição das correntes de escoamento divididas forma uma corrente de escoamento onde as extremidades da corrente de escoamento não estão expostas à superfície da estrutura resultante. Numa incorporação, encapsulando e sobrepondo a corrente de escoamento de multicamadas, a ocorrência de extremidades em camadas na superfície da estrutura anular de multicamadas pode ser eliminada e se elimina uma linha de solda convencional. A eliminação das extremidades em camadas e/ou da linha de solda melhora vantajosamente tanto as propriedades mecânicas como as propriedades físicas da estrutura anular de multicamadas

resultante. Em pelo menos uma incorporação, a eliminação de extremidades em camadas melhora vantajosamente as propriedades da estrutura anular de multicamadas mantendo propriedades pelo menos consistentes ou melhoradas na região de sobreposição quando se compara com as propriedades da circunferência restante do artigo anular.

Processos moldados por sopro e/ou película expandida

[0077] Após surgir da matriz anular, a estrutura anular de multicamadas pode ser estirada enquanto num estado fundido ou num estado semi-sólido para orientar uniaxialmente, biaxialmente, ou multiaxialmente a estrutura. Por exemplo, inflação num molde, produzindo orientação radial, orientação axial, e espessuras diferentes pode ser referida como orientação multiaxial. Igualmente, por exemplo, pode-se empregar orientação uniaxial para formar revestimentos de fios e cabos, canos, tubos, etc. Em incorporações onde se usa um material resinoso termoplástico expandido, o estiramento atinge orientação celular macroscópica de células esponjadas dentro do material resinoso termoplástico expandido. As células esponjadas podem ter diferentes graus de orientação macrocelular.

[0078] Exemplos de estiramento incluem, mas não se limitam a (I) estiramento uniaxial entre uma matriz anular e um cilindro de estiramento, (II) inflação tridimensional, quer para expansão de bolha de película expandida de superfície livre, ou inflação de parison num molde (moldagem por sopro), e (III) estiramento de um perfil através de um calibrador e/ou tanque de têmpera. Razões típica de estiramento, com base num processo de estiramento uniaxial, variam de cerca de 2:1 a cerca de 50:1, preferivelmente de cerca de 5:1 a cerca

de 30:1. "Razões de estiramento" uniaxial são as razões da velocidade de estiramento para a velocidade na qual a estrutura anular sai da matriz. Razões de explosão, para processos de estiramento biaxial, variam de cerca de 1,5:1 a 20:1, preferivelmente de cerca de 2:1 a 5:1. Razão de explosão é a razão do diâmetro do artigo ou produto anular final para o diâmetro do artigo que sai da matriz anular. Depois, a estrutura anular de multicamadas se estabiliza por resfriamento, quer assistindo (por exemplo, resfriamento por ar, têmpera, etc.) ou não-assistido, isto é, equilibrando em temperatura ambiente. Como mostrado na Figura 1, numa incorporação pode-se formar uma bolha de película expandida 12. Como mostrado na Figura 2, na formação de um artigo moldado por sopro, a estrutura anular de multicamadas, um parison, pode ser colocado num molde de moldagem por sopro e inflado até a forma do molde para formar uma peça anular moldada por sopro. Artigos exemplares moldados por sopro podem ser formados usando uma típica cabeça de moldagem por sopro 7 e cavidade de molde 8. Razões de explosão para artigos moldados por sopro e processos de moldagem por sopro variam de cerca de 2:1 a 10:1, preferivelmente de cerca de 3:1 a 5:1.

[0079] Opcionalmente, pode-se executar um processo de reaquecimento da estrutura anular de multicamadas. A estrutura é reaquecida até uma temperatura abaixo do ponto de fusão do polímero de ponto de fusão mais elevado na estrutura. Depois, a estrutura é estirada uniaxialmente ou biaxialmente num estado semifundido para orientar a estrutura que é subsequentemente resfriada. A estrutura resfriada pode ser usada, por exemplo, por exemplo, em películas de

contração.

Estrutura anular de multicamadas resultante

[0080] A estrutura anular de multicamadas da presente invenção, dependendo de fatores tais como propriedades desejadas, custos de fabricação, uso final, etc., podem conter, por exemplo, pelo menos cerca de 4 camadas, preferivelmente mais que cerca de 4 camadas, preferivelmente mais que cerca de 5 camadas, preferivelmente mais que cerca de 8 camadas, preferivelmente mais que cerca de 10 camadas, preferivelmente mais que cerca de 11 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 20 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 25 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 27 camadas, mais preferivelmente mais que cerca de 30 camadas, ou mais que cerca de 40 camadas, ou mais que cerca de 50 camadas, ou mais que cerca de 60 camadas, ou mais que cerca de 70 camadas, ou mais que cerca de 75 camadas, ou mais que cerca de 80 camadas, ou mais que cerca de 90 camadas. Deve-se reconhecer que em determinadas incorporações, em áreas de sobreposição da estrutura, o número de camadas pode ser duas vezes o número em outras áreas da estrutura. Igualmente, embora teoricamente o número de camadas seja próximo de ilimitado, as correntes podem ser otimizadas para conter e incluir até cerca de 10.000 camadas, preferivelmente para conter e incluir até cerca de 1.000 camadas, mais preferivelmente para conter e incluir até cerca de 500 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 400 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 300 camadas, para conter e incluir até cerca de 250 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 200 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 175 camadas,

ou para conter e incluir até cerca de 150 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 125 camadas, ou para conter e incluir até cerca de 100 camadas. Como conhecido na técnica, estruturas de multicamadas contendo grandes números de camadas quando providas em um ou mais métodos discutidos acima são frequentemente referidas como estruturas de "microcamadas".

[0081] Numa incorporação da invenção, os artigos anulares de multicamadas resultantes têm espessura geralmente uniforme e compreendem áreas circunferentes sobrepostas e não-sobrepostas, sendo que a estrutura de camadas da área não sobreposta é dobrada na área sobreposta. Como se mencionou acima, em determinadas incorporações onde uma matriz de cruzeta modificada provê uma área de sobreposição, nas áreas de sobreposição da estrutura, o número de camadas pode ser duas vezes o número em outras áreas da estrutura.

[0082] Quando aqui usado, o termo "espessura geralmente uniforme" com referência à circunferência anular refere-se principalmente ao fato de que, na incorporação onde os artigos anulares de multicamadas têm uma área de sobreposição, a espessura da área de sobreposição pode ter, usualmente pretende ter, e tipicamente tem, a mesma espessura a área não-sobreposta. Isto é, obviamente, sujeita a diferenças mínimas, ocasionais e não-intencionais de espessura. Portanto, uniformidade de espessura geral significa que preferivelmente a variação de espessura de estrutura em torno da circunferência anular, particularmente entre quaisquer áreas sobrepostas e não-sobrepostas, se houver, será geralmente menor que 10%, preferivelmente menor que 5%, mais preferivelmente menor que 2%, muito

preferivelmente menor que 1%. Em outras incorporações da invenção, a matriz pode prover intencionalmente uma espessura um pouco não-uniforme na circunferência da estrutura anular.

[0083] Como fica evidente da descrição geral da invenção aqui e em outras seções, a invenção provê a vantagem de múltiplas camadas anulares e particularmente microcamadas anulares em estruturas anulares onde se provê a vantagem das múltiplas camadas que são mantidas em torno da circunferência do artigo anular. Como se discutiu acima, em situações onde se provê uma área sobreposta, pode haver áreas onde as próprias camadas não são completamente anularmente contínuas, mas, em vez disso, têm sobreposição de camada suficiente e/ou redundância para compensar a finura de camadas e ponto de terminação na área de sobreposição.

[0084] Por exemplo, as áreas de sobreposição podem ser projetadas para prover propriedades geralmente consistentes de modo circunferente em torno da estrutura anular, estendendo-se da área não-sobreposta na e através da área sobreposta.

[0085] Como se conhece na prática de formação de multicamadas e microcamadas, a espessura média de camada é uma função da, e pode ser calculada a partir da espessura final da estrutura de micro/multicamadas ou componente de micro/multicamadas numa estrutura e do número de camadas obtido naquela espessura. As espessuras preferidas para estruturas de micro/multicamadas ou para uso como componentes em estruturas, variam para diferentes aplicações específicas e serão ainda discutidas abaixo. A estrutura anular de multicamadas pode ser formada numa organização em camadas com uma ampla variedade de unidades de camadas de repetição ou de

padrões de repetição, tal como repetição A/A, A/B, A/B/A, A/B/C, A/B/C/B/A, etc., pela seleção e uso da corrente de escoamento de multicamadas apropriada e técnicas de multiplicador de camadas de acordo com vários aspectos e incorporações da presente invenção. A espessura da estrutura pode variar dependendo de vários fatores, tais como os materiais resinosos termoplásticos usados, se os materiais são expandidos ou não-expandidos, as propriedades desejadas da estrutura, etc. Igualmente, deve-se notar que dependendo de se ela é subsequentemente combinada com camadas adicionais de uma matriz anular de multicamadas, a estrutura de micro/multicamadas pode formar toda ou parte da estrutura de película. Em incorporações alternativas opcionais da presente invenção, as estruturas anulares de multicamadas de acordo com a presente invenção, são, com efeito, um componente da estrutura principal e se combinam com camadas adicionais através de uma ou mais tubulações de matriz adicionais.

[0086] Numa incorporação da presente invenção onde se emprega a estrutura anular de multicamadas como toda ou parte de uma aplicação de película não-expandida, preferivelmente uma estrutura de película anular expandida, a estrutura teria uma espessura de pelo menos cerca de 7 micrometros (0,3 milipolegadas), preferivelmente de pelo menos 10 micrometros (0,4 milipolegada), mais preferivelmente de pelo menos cerca de 15 micrometros (0,6 milipolegada). Para aplicações em películas, a espessura de película é tipicamente menor que cerca de 380 micrometros (15 milipolegadas), mais preferivelmente menor que cerca de 250 micrometros (10 milipolegadas), e mais preferivelmente menor que cerca de 125 micrometros (5 milipolegadas).

[0087] O uso das estruturas para outros tipos de artigos, tais como parisons moldáveis por sopro, artigos de perfis anulares extrudados, por exemplo, canos, particularmente onde se pode empregar camadas expandidas, pode requerer espessuras de pelo menos cerca de 1 milímetro (mm), preferivelmente de pelo menos cerca de 1,6 mm, e para canos, espessuras de até cerca de 152 mm (6 polegadas), preferivelmente de até e incluindo cerca de 90 mm (3,5 polegadas). Para os próprios artigos moldados por sopro, as espessuras de paredes estariam na faixa de cerca de 1 mm a cerca de 13 mm.

[0088] Opcionalmente, contanto que nas superfícies da estrutura anular de multicamadas (usando tubulações de matriz anular adicionais) ou incluída nas estruturas anulares de multicamadas descritas acima, possa haver um "revestimento" externo. Este pode ser, por exemplo, uma ou mais camadas anulares de cobertura adicionadas em, ou múltiplas camadas de revestimento externo sobre, um ou ambos os lados opostos da estrutura anular de multicamadas. Se presentes, as camadas de revestimento externo podem compreender mais que zero e até cerca de 90% da espessura da estrutura de produto final, ou até cerca de 80% da espessura, ou até cerca de 75% da espessura, ou até cerca de 60% da espessura, ou até cerca de 50% da espessura, ou até cerca de 45% da espessura, ou até cerca de 40% da espessura, ou até cerca de 90% da espessura com base na espessura total da estrutura. Se usado, um revestimento externo compreenderia geralmente pelo menos cerca de 1% da espessura, ou pelo menos cerca de 5% da espessura, ou pelo menos cerca de 10% da espessura, ou pelo menos cerca de 20% da espessura, ou pelo menos cerca de 30% da espessura, ou pelo menos cerca de 40% da espessura, ou

pelo menos cerca de 45% da espessura, ou pelo menos cerca de 50% da espessura, ou pelo menos cerca de 60% da espessura, ou pelo menos cerca de 70% da espessura, ou pelo menos cerca de 75% da espessura, ou pelo menos cerca de 80% da espessura.

Materiais para camadas resinosas (e camadas expandidas opcionais)

[0089] Na estrutura de multicamadas, as camadas podem ser fabricadas com o mesmo material ou com dois ou mais materiais diferentes.

[0090] Pode-se empregar qualquer material resinoso termoplástico que pode ser provido como uma corrente de escoamento resinoso termoplástico e moldado numa película como uma corrente de escoamento no processo de acordo com a presente invenção e como uma camada num artigo de acordo com a presente invenção. Sua seleção será determinada pelo uso pretendido para os artigos assim como quaisquer exigências de processamento e/ou de aderência para outras seleções de camada ou corrente de escoamento. Os materiais resinosos termoplásticos preferidos incluem polímeros termoplásticos. Quando aqui usado, o termo "polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", e "terpolímero", assim como "interpolímero".

[0091] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes), bem como o termo "terpolímero" (que usualmente se emprega

referindo-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros).

[0092] Por exemplo, polímeros poliolefínicos termoplásticos, também referidos como poliolefinas podem ser empregados e são bem apropriados para a prática da invenção. "Polímero poliolefínico" significa um polímero termoplástico derivado de uma ou mais olefinas. O polímero poliolefínico pode ter um ou mais substituintes, por exemplo, um grupo funcional tal como carbonila, sulfeto, etc. Para os propósitos desta invenção, "olefinas" incluem compostos alifáticos e alicíclicos tendo uma ou mais duplas ligações. Olefinas representativas incluem etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, ciclo-hexeno, di-ciclopentadieno, e similares. Estes incluem, mas não se limitam a, polietileno (PE), polipropileno (PP) e polibutileno (PB), e poli(cloreto de vinila) (PVC, rígido e flexível). Exemplos específicos de polímeros olefínicos úteis incluem polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE, por exemplo, polietileno de etileno/1-octeno ATTANE™ produzido por The Dow Chemical Company ("Dow") com uma densidade típica entre cerca de 0,900 e 0,915 e um índice de fusão (I_2) típico entre cerca de 0,5 e 10), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE, por exemplo, polietileno de etileno/1-octeno DOWLEX™ produzido por Dow com uma densidade típica entre cerca de 0,915 e 0,940 e um índice de fusão (I_2) típico entre cerca de 0,5 e 30), copolímeros de etileno/alfa-olefina lineares ramificados homogeneamente (por exemplo, polímeros TAFMER® produzidos por Mitsui Chemicals America, Inc., e polímeros EXACT™ produzidos por ExxonMobil Chemical (ExxonMobil)), polímeros de etileno/alfa-olefina

substancialmente lineares ramificados homogeneamente (por exemplo, polímeros AFFINITY™ e ENGAGE™ preparados por Doe e descritos em USP 5.272.236, 5.278.272 e 5.380.810), copolímeros olefínicos estatísticos lineares catalíticos (por exemplo, polímeros em blocos de polietileno/olefina INFUSE™, particularmente polímeros em blocos de polietileno/alfa-olefina e especialmente polímeros em blocos de polietileno/1-octeno, produzidos por Dow e descritos em WO 2005/090425, 2005/090426 e 2005/090427), e copolímeros de etileno polimerizados via radicais livres e alta pressão tais como polímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), polímeros de etileno/acrilato e polímeros de etileno/metacrilato (por exemplo, polímeros ELVAX® e ELVALOY®, respectivamente, por E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Du Pont)) e polímeros de etileno/ácido acrílico e de etileno/ácido metacrílico (por exemplo, polímeros de EAA PRIMACOR™ por Dow e polímeros de EMAA NUCREL por Du Pont), várias resinas de polipropileno (por exemplo, resinas de polipropileno INSPIRE® e VERSIFY® produzidas por Dow, resinas de polipropileno VISTAMAXX® produzidas por ExxonMobil, e polipropileno de copolímero aleatório ("RCP") e os polímeros ciclo-olefínicos ou olefínicos cíclicos ("COP's" e "COC's" respectivamente, COC's incluindo por exemplo polímeros de marca TOPAS® de Topas Advanced Polymers e COP's incluindo polímeros de marca ZEONEX® de Zeon Chemicals). COP's e COC's são conhecidos e estão descritos, por exemplo, em EP-A-0 407 870, EP-A-0 458 893, EP-A-0 503 422, e DE-A-40 36 264, aqui incorporadas por referência. Como se sabe, as resinas COP e COC usadas são compostas de uma ou mais ciclo-olefinas tal como, por exemplo, norborneno.

[0093] Numa incorporação alternativa da presente invenção, uma ou mais camadas na corrente de escoamento de multicamadas e na estrutura anular de multicamadas é um LLDPE. Os polímeros de LLDPE preferidos são interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina de C_3 - C_{20} . Especialmente, preferem-se copolímeros de LLDPE de etileno e uma α -olefina de C_3 - C_{12} . Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas de C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e similares. Os comonômeros preferidos incluem propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno, e, especialmente prefere-se 1-octeno.

[0094] Outros materiais resinosos termoplásticos apropriados incluem os polímeros aromáticos de monovinilideno que são preparados a partir de um ou mais monômeros aromáticos de monovinilideno. Monômeros aromáticos de monovinilideno representativos incluem estireno, tolueno, α -metil-estireno, e similares. O polímero aromático de monovinilideno pode ter um ou mais substituintes, por exemplo, um grupo funcional tais como carbonila, sulfeto, etc. Exemplos de polímeros aromáticos de monovinilideno apropriados para uso como uma ou mais camadas na corrente de escoamento de multicamadas e na estrutura anular de multicamadas desta invenção incluem poliestireno, poliestireno/acrilonitrila (SAN), poliestireno/acrilonitrila modificado com borracha (ABS), e poliestireno modificado com borracha (HIPS).

[0095] Outros materiais resinosos termoplásticos apropriados como uma ou mais camadas na corrente de escoamento de multicamadas e na estrutura anular de

multicamadas desta invenção incluem poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno); resinas de policarbonato; poli(ácido láctico); poliamidas tais como resinas de náilon incluindo náilon 6, náilon 66 e náilon MXD6; poliuretanos termoplásticos; etil celulose; poli(dicloreto de vinilideno) (PVDC); copolímero de etileno/álcool vinílico (EVOH); copolímero de acrilato de metila/cloreto de vinilideno; poli(metacrilato de metila); e similares.

[0096] Preferivelmente, os materiais resinosos termoplásticos para estas camadas são escolhidos por exibirem ótimas propriedades na estrutura anular de multicamadas resultante para a dada aplicação. Em incorporações preferidas, os materiais são selecionados com base nas propriedades desejadas na estrutura resultante final. Por exemplo, se forem desejadas propriedades de contração, podem ser selecionados materiais que produzam propriedades de contração apropriadas, tais como camadas de resinas poliolefínicas. Se forem desejadas propriedades de barreira, podem ser selecionados materiais que produzam propriedades de barreira apropriadas, tais como PVDC ou EVOH. Se forem desejadas propriedades adesivas, podem ser escolhidos materiais que produzam comportamento de ligação adesiva apropriado, tais como EVA e EAA. Por exemplo, podem ser empregadas resinas de polietileno tendo diferentes densidades para otimizar rigidez e tenacidade. As propriedades desejadas num produto final podem afetar as escolhas dos materiais para a estrutura de multicamadas. Os materiais podem ser escolhidos tal que as reologias dos materiais escolhidos complementem e funcionem umas com as outras.

[0097] Adicionalmente, quando necessário, pode-se incorporar aditivos. Os aditivos típicos comumente incorporados em composições poliméricas para várias funcionalidades incluem catalisadores ou aceleradores, tensoativos, retardantes de chama, controladores de porosidade, antioxidantes, corantes, pigmentos, cargas, e similares. De modo geral, tais aditivos serão incorporados em quantidades convencionais.

[0098] Os materiais resinosos termoplásticos empregados em uma ou mais das camadas de corrente de escoamento da corrente de escoamento de multicamadas do método da presente invenção podem opcionalmente conter um agente de expansão capaz de prover composições expandidas. Isto é, as múltiplas correntes de materiais resinosos termoplásticos na corrente de escoamento de multicamadas podem prover independentemente composições expandidas ou não-expandidas. Numa incorporação alternativa da presente invenção, pelo menos uma corrente inclui um agente de expansão para prover uma composição expandida. De modo geral, como é bem conhecido na técnica, composições expandidas incluem um agente de expansão, dilatação ou esponjamento. Além disso, composições resinosas termoplásticas expandidas podem incorporar uma ou mais composições produzindo funcionalidades desejadas tal como uma composição de barreira a gás (por exemplo, oxigênio, dióxido de carbono, etc.) (por exemplo, uma composição de película de copolímero de etileno/álcool vinílico ou poli(cloreto de vinilideno)), uma composição de barreira a líquido ou umidade que opere substancialmente para impedir que o líquido ou umidade atravesse de um lado para outro da camada, uma composição de barreira química que opere substancialmente

para impedir que substâncias químicas ou gases atravessem de um lado para outro da camada, uma formulação de renovação de oxigênio, etc.

[0099] A estrutura anular de multicamadas compreendendo uma camada esponjada ou expandida pode ser rígida ou flexível, e inclui películas expandidas ou vazadas, tubagem, revestimento de fios, fibras, e outras formas com perfis anulares.

[0100] Se desejado, as estruturas de multicamadas podem incluir materiais reciclados. Por exemplo, em aplicações de moldagem por sopro, as aparas da operação de moldagem por sopro podem ser usadas como uma camada na estrutura global. Este material de aparas inclui todas as resinas usadas na estrutura de multicamadas. Para peças complexas, a reciclagem pode conter até 50% da estrutura total. O material reciclado pode se usado como uma ou mais camadas na estrutura de microcamadas, ele pode estar posicionado entre a estrutura de microcamadas e qualquer camada de revestimento, ou ele pode ser usado como a camada de revestimento. Entretanto, o uso do material reciclado como camada de revestimento pode ser menos desejável devido à presença da combinação de diferentes resinas que podem interferir com o conteúdo a ser acondicionado se ele estiver no lado de dentro ou com etapas de pós-impressão se ele estiver no lado de fora.

Materiais para incorporações alternativas incluindo camadas resinosas expandidas

[0101] Em incorporações alternativas que empregam camadas resinosas expandidas, pode-se empregar qualquer material resinoso termoplástico com e sem carga de material inorgânico que pode ser expandido ou esponjado para as camadas da

presente invenção. Estes incluem e preferivelmente são os materiais resinosos termoplásticos discutidos acima com relação às camadas não-expandidas, incluindo suas preferências relativas. Numa incorporação da presente invenção, pode-se empregar o mesmo material polimérico para cada propósito, por exemplo, pode-se empregar poliestireno tanto numa composição resinosa polimérica expansível como numa composição resinosa formadora de película expansível na mesma estrutura composta de película de multicamadas.

[0102] Substancialmente qualquer um dos agentes de expansão, dilatação ou esponjamento pode ser incorporado num ou mais múltiplos materiais resinosos termoplásticos antes do processo de co-extrusão. Os agentes de expansão ou dilatação incluem, sem limitação, agentes físicos de expansão incluindo materiais gasosos e líquidos voláteis e agentes químicos que se decompõem num gás e outros subprodutos. Agente de expansão ou dilatação incluem, sem limitação, nitrogênio, dióxido de carbono, ar, cloreto de metila, cloreto de etila, pentano, isopentano, perflúor-metano, cloro-triflúor-metano, dicloro-diflúor-metano, tricloro-flúor-metano, perflúor-etano, 1-cloro-1,1-diflúor-etano, cloro-pentaflúor-etano, dicloro-tetraflúor-etano, tricloro-triflúor-etano, perflúor-propano, cloro-heptaflúor-propano, dicloro-hexaflúor-propano, perflúor-butano, cloro-nonaflúor-butano, perflúor-ciclobutano, azodicarbonamida, azo-di-isobutironitrila, benzeno-sulfo-hidrazina, 4,4-oxibenzeno sulfonil-semicarbazida, p-tolueno sulfonil semicarbazida, azodicarboxilato de bário, N,N'-dimetil-N,N'-dinitroso-tereftalamida, e tri-hidrazino triazina.

[0103] Agentes químicos de expansão incluem bicarbonato de

sódio, carbonato de amônio e hidrogenocarbonato de amônio, ácido cítrico e citratos, tal como citrato de sódio, glutaminato de sódio, anidrido ftálico, ácido benzóico, benzoatos, tais como benzoato de alumínio, azodicarbonamida, azo-isobutironitrila e dinitro-pentametileno. Um agente químico de expansão preferido compreende misturas de bicarbonato de sódio e ácido cítrico incluindo CBA marca FOAMAZOL 72 que é um concentrado contendo uma mistura de ácido cítrico e bicarbonato de sódio em forma de pelotas obtenível comercialmente de Bergen International.

[0104] De modo geral, emprega-se o agente de expansão em quantidades que podem ser necessárias para prover a quantidade desejada de redução de densidade na camada de espuma e no artigo final. O termo "redução de densidade" e a porcentagem de redução de densidade significam a porcentagem de densidade que se reduz na camada de espuma e/ou no artigo final usando um agente químico e/ou físico de expansão. Por exemplo, a partir de uma densidade de polímero de partida (folha sólida) de 1 g/cm^3 , uma redução de densidade para $0,9 \text{ g/cm}^3$ é uma redução de densidade de 10%, para $0,85 \text{ g/cm}^3$ é uma redução de densidade de 15%, etc. A fim de se ter uma combinação de redução de custo e desempenho de artigo, a camada de espuma de polímero termoplástico tem desejavelmente uma redução de densidade de pelo menos cerca de 10 por cento em peso (% em peso), com base na densidade de polímero termoplástico de partida, preferivelmente de pelo menos cerca de 15% em peso, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 20% em peso. A fim de manter propriedades de desempenho de produto final tal como capacidade de termoformação, a camada de espuma de polímero termoplástico tem desejavelmente uma

redução de densidade de não mais que cerca de 90% em peso com base na densidade de polímero termoplástico de partida, preferivelmente de até cerca de 80% em peso, mais preferivelmente de até cerca de 70% em peso, muito preferivelmente de até cerca de 60% em peso. Numa incorporação alternativa, estes níveis e faixas de redução de densidade podem ser providos na estrutura de multicamadas final atingindo um grau apropriado mas um pouco maior de redução de densidade na camada expandida quando necessária para a estrutura de produto final e redução de densidade desejada.

[0105] A quantidade em peso de agente químico de expansão ativo incorporada na composição capaz de formar espuma para prover um nível desejado de redução de densidade depende da eficiência e eficácia do agente de expansão particular, mas geralmente ele é adicionado em quantidades de pelo menos cerca de 0,016, preferivelmente de pelo menos cerca de 0,02 e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,16 por cento em peso com base no peso total do ingrediente ativo de agente químico de expansão, e até quantidades de cerca de 0,8, preferivelmente 0,4, e mais preferivelmente 0,36 por cento em peso com base no peso total do ingrediente ativo de agente químico de expansão e da composição polimérica capaz de formar espuma.

[0106] Com respeito ao uso de agente físico de expansão líquido gerador de gás ou outro agente físico de expansão num processo de extrusão de espuma, a quantidade adicionada de agente físico de expansão incorporada na composição capaz de formar espuma depende do nível desejado de redução de densidade e da eficiência e eficácia do agente de expansão

particular, mas descobriu-se ser apropriado empregar quantidades de pelo menos cerca de 0,0001, preferivelmente de pelo menos cerca de 0,001, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,01 e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,063 por cento em peso com base no peso total do agente físico de expansão e até quantidades de cerca de 0,7 por cento em peso, preferivelmente de até cerca de 0,3, mais preferivelmente de até cerca de 0,2, e muito preferivelmente de até cerca de 0,128 por cento em peso com base no peso total de agente físico de expansão.

[0107] Tamanhos e orientação de células para as camadas expandidas podem ser ajustados por técnicas conhecidas para caírem dentro dos limites de faixas desejadas ou aceitáveis quando apropriado para as propriedades desejadas, e redução de densidade e espessuras de camada expandida. Vide, por exemplo, USP 5.215.691 e WO 2008/008875 que divulgam formação de estruturas de multicamadas planas tendo camadas expandidas, e ambas aqui se incorporam por referência.

[0108] O agente de expansão deve ser incorporado na corrente de fundido de material resinoso termoplástico expandido numa pressão que seja suficiente para inibir formação de espuma da corrente de fundido até a corrente estar expressa através da matriz de co-extrusão. Geralmente, esta pressão deve ser de pelo menos 500 psig e preferivelmente é de pelo menos 1000 psig. Além disso, escolhem-se condições apropriadas de processamento para garantir que o agente de expansão ou dilatação esteja suficientemente misturado e dissolvido na composição resinosa termoplástica expansível. Por exemplo, a temperatura de fusão do material termoplástico não-expandido pode ser menor que a

temperatura desejada de formação de espuma para o material termoplástico expansível, tal como descrito em USP 5.215.691, que aqui se incorpora por referência com respeito à provisão das camadas expansíveis e expandidas.

[0109] Preferivelmente, os materiais resinosos termoplásticos e agentes de expansão ou de esponjamento para estas camadas são escolhidos para exibir propriedades ótimas na estrutura de multicamadas resultante para a dada aplicação. Em incorporações preferidas, selecionam-se os materiais resinosos termoplásticos com base nas propriedades desejadas na estrutura resultante final tal como acima discutido.

[0110] Preferivelmente, nestas incorporações alternativas da estrutura anular de multicamadas compreendendo camada expandida, as camadas se alternam entre camadas expandidas e não-expandidas.

[0111] Estas camadas de espuma incluindo um material resinoso termoplástico expandido são tipicamente para prover uma espessura de pelo menos cerca de 10 micrometros, preferivelmente de pelo menos cerca de 50 micrometros e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 75 micrometros. A espessura pode ser menos que cerca de 1.000 micrometros, preferivelmente menor que cerca de 500 micrometros e mais preferivelmente menor que cerca de 300 micrometros. Numa incorporação preferida, a densidade de cada camada de espuma está na faixa de cerca de 0,03 a cerca de 0,8, preferivelmente na faixa de cerca de 0,10 a cerca de 0,5 grama/centímetro cúbico (g/cm^3) que pode ser medida por ASTM D 3575-93 W-B. Numa incorporação alternativa, a densidade da estrutura anular de multicamadas que foi de camada expandida

pode estar na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,9, preferivelmente na faixa de cerca de 0,15 a cerca de 0,6 g/cm³.

[0112] Os produtos de matriz anular de multicamadas e processo de acordo com a presente invenção podem ser vantajosamente aplicados na área de embalagem de barreira tal como embalagem de carne processada. Os materiais de embalagem usados no momento para cachorro-quente, carne de porco, e outras carnes processadas têm tipicamente de 7 a 11 camadas. Uma estrutura de película expandida de 7 camadas deste tipo (que pode ser subsequentemente termoformada para formar uma teia de fundo) pode ser preparada para uma espessura de estrutura de cerca de quatro milipolegadas como se segue:

Camada	%	Milipolegadas
Náilon 6	12	0,5
MAH-g-PE*	26	1,0
Náilon 6	5	0,2
EVOH (38% molar de etileno)	10	0,4
Náilon 6	5	0,2
MAH-g-PE*	8	0,3
LLDPE	34	1,3
Total	100	~4,0

*Polietileno enxertado com anidrido maleico

[0113] Como se conhece na indústria, níveis decrescentes de % molar de etileno de uma resina EVOH aumenta, tipicamente, as propriedades de barreira à custa de tenacidade e termoformabilidade. A teia de formação para estas estruturas pode variar em espessura de 100-150 micrometros (4 a 6 milipolegadas). Problemas com diminuição de calibração destas estruturas de barreira de multicamadas existentes incluem perda de barreira devido à termoformabilidade insatisfatória e/ou ruptura da EVOH, e balanceamento das propriedades de barreira com tenacidade,

óptica, e economia de película.

[0114] O processo de película expandida de multicamadas da presente invenção oferece maior flexibilidade em atingir um número grande de camadas (além de 15 e preferivelmente além de 27 camadas) para otimizar a estrutura para melhorar pelo menos uma das propriedades críticas de desempenho ou um melhor balanço das propriedades-chave de desempenho de tenacidade, barreira e termoformabilidade, e menor custo global de película ou melhor economia de película.

[0115] Por exemplo, uma estrutura de barreira de multicamadas de calibre menor é como se segue:

Camada	%	Milipolegadas
Náilon 6	13	0,4
Ligação de náilon	23	0,7
Náilon 6/EVOH/náilon 6 (microcamada)	20	0,6
Ligação de náilon	10	0,3
LLDPE	34	1,0
Total	100	3,0

[0116] A referência à microcamada na estrutura acima e aquelas que seguem diz respeito às estruturas de microcamadas compostas através da qual a estrutura compreende camadas alternadas dos polímeros divulgados tendo mais que 10 camadas, mais preferivelmente mais que 15 camadas, e muito preferivelmente mais que 27 camadas. Estas estruturas podem incluir também encapsulação da estrutura composta de microcamadas descrita na presente invenção.

[0117] Uma porção da película é constituída de microcamadas de náilon 6/EVOH/ náilon 6 ou microcamadas alternadas de náilon 6 e EVOH. Esta estrutura oferece uma combinação desejada de barreira, tenacidade, termoformabilidade, e economia de película.

[0118] Alternativamente, o componente central de

náilon/EVOH/ náilon da estrutura de película original de 4 milipolegadas pode ser substituída por um componente central de microcamadas de mesma porcentagem em volume total de material, com a única mudança sendo um aumento no número total de camadas de cada componente, oferecendo em última análise aumento de barreira/tempo de armazenagem e tenacidade para a aplicação.

[0119] Segue, outro exemplo alternativo para uma estrutura de barreira de microcamadas:

Camada	%	Milipolegadas
Microcamada de PP/VERSIFY*	13	0,4
Ligação de náilon	23	0,7
Microcamada de náilon 6/EVOH/náilon 6	20	0,6
Ligação de náilon	10	0,3
LLDPE	34	1,0
Total	100	3,0

*VERSIFY™ é uma resina de elastômero ou plastômero de propileno/etileno, obtenível de The Dow Chemical Company.

[0120] Copolímeros de etileno enxertados com anidrido maleico (MAH) também podem ser usados como uma camada de ligação a EVOH em lugar do náilon 6 na estrutura. Esta estrutura pode ser fabricada como uma película de 3 ou 4 milipolegadas, dependendo da tenacidade requerida, para otimizar o balanço de custo/desempenho. As microcamadas de polipropileno (PP) e VERSIFY melhoram a formabilidade e tenacidade contra um PP linear para permitir substituição do náilon mais caro.

[0121] Produtos de estrutura anular de multicamadas e processo de acordo com uma incorporação alternativa da presente invenção também podem ser aplicados vantajosamente para prover melhoramento de barreira de película. Barreira de náilon MXD6 é conhecida por melhorar via pós-fabricação

etapas de orientação tais como processos de râmula e bolha dupla. Esta barreira elevada é desejável quando se preparam embalagens de retorta de longo tempo de armazenagem, onde o alimento é exposto a elevada umidade durante o processo de retorta. Entretanto, a etapa adicional de orientação via râmula aumenta significativamente o custo. O processo de microcamadas anulares da presente invenção podem prover camadas muito finas de MXD6 emergindo de uma única tubulação e podem ser anda orientadas subsequentemente num processo de película expandida. Isto oferece desempenho de barreira rentável sem a necessidade de esticar a película (orientação semi-sólida). Também podem ser usadas misturas de náilon 6 ou PET com náilon MXD6 em tais estruturas de microcamadas, provendo a função de barreira ao oxigênio numa película final.

[0122] Noutra incorporação alternativa, os produtos de estrutura anular de multicamadas e processo de matriz anular de acordo com a presente invenção podem ser vantajosamente aplicados na área de estruturas de película para embalagem de alimentos secos. Embalagens de alimentos secos incluem aplicações tais como cereais, bolacha água e sal, biscoitos, e outros produtos sensíveis à umidade. Estas estruturas incorporam materiais de barreira para barrar umidade, oxigênio, e/ou sabor e aroma. Uma embalagem de multicamadas típica para aplicações sensíveis à umidade compreende uma camada de polietileno de alta densidade (HDPE) que pode se usado com camadas de barreira de náilon ou EVOH, incluindo camadas de ligação e camadas vedantes, para prover as propriedades de barreira requeridas para a dada aplicação. Embora a espessura da camada de barreira (por exemplo, EVOH

ou náilon) possa ser aumentada para melhorar a barreira, geralmente não é aceita como uma solução econômica devido ao custo das resinas de barreira ou problemas de maquinabilidade que ocorrem com estruturas mais espessas.

[0123] Assim, em incorporações alternativas, a presente invenção pode ser vantajosamente empregada para prover estrutura de camada de barreira de microcamadas em estruturas anulares de microcamadas, particularmente numa película expandida, para atingir um número grande de camadas de barreira mais finas, particularmente além de cerca de 15 e preferivelmente além de cerca de 27 camadas, para otimizar a estrutura para melhorar pelo menos uma das propriedades críticas de desempenho ou obter um melhor balanço das propriedades-chave de desempenho incluindo, mas não se limitando a tenacidade, barreira e óptica, potencialmente também em menor custo global se eleita para diminuir calibre.

[0124] Descrevem-se abaixo estruturas típicas de películas:

Camada	% em peso
Vedante	15
HDPE	85

Camada	% em peso
HDPE	55
Ligação	10
Náilon	10
Ligação	10
Vedante	15

[0125] Estruturas de microcamadas pode ser fabricadas de acordo com incorporações alternativas da presente invenção para atingir este balanço usando microcamadas da camada de HDPE sozinha com uma camada vedante, camadas vedantes sendo

tipicamente confeccionadas com muitos polímeros conhecidos incluindo, mas não se limitando a LLDPE, PB, EVA, ou plastômeros e elastômeros de propileno. Embora não ligado a teoria, defende-se a idéia que se produz uma morfologia cristalina única que melhora propriedade de barreira nas camadas muito finas por formação de microcamadas (Science, 223, pp 725-726, (2009)).

[0126] As estruturas propostas seriam semelhantes às aquelas acima descritas:

Camada	% em peso
Vedante	15
HDPE em microcamadas	85

Camada	% em peso
HDPE	55
Ligação/náilon/ligação em microcamadas	30
Vedante	15

[0127] Alternativamente, pode-se melhorar a tenacidade usando um polietileno de média densidade (MDPE) em lugar do HDPE nos exemplos supramencionados. Igualmente, para prover barreira melhor adicional e a capacidade de estender o tempo de armazenagem de alimentos secos, uma vez que absorção d'água leva a uma diminuição em apelo de sabor, pode-se substituir o náilon por EVOH na estrutura de microcamadas acima.

[0128] Outra estrutura que pode levar a uma combinação melhorada de tenacidade e barreira incorpora duas estruturas compostas de microcamadas dentro da estrutura total de película.

Camada	% em peso
HDPE em microcamadas	55
Ligação/náilon/ligação em microcamadas	30
Vedante	15

[0129] Atinge-se outra estrutura de incorporação

alternativa eliminando camadas de ligação e oferece um balanço melhorado de custo/desempenho:

Camada	% em peso
Microcamada de HDPE/náilon	85
Vedante	15

[0130] No momento, quando uma película de multicamadas que incorpora uma camada de barreira tal como EVOH, HDPE, náilon MXD6 ou náilon é reciclada, simplesmente usa-se a mistura polimérica resultante como carga, uma vez que ela não adiciona nenhum melhoramento de barreira adicional à estrutura. A película de barreira reciclada pode ser incorporada na estrutura expandida de microcamadas, tendo camadas muito finas, para melhoramento de barreira adicional. Isto pode resultar em tempo de armazenagem mais longo ou permitir economia melhorada via diminuição de bitola da camada de barreira na estrutura de multicamadas.

[0131] Noutra incorporação alternativa, os produtos de matriz anular de multicamadas e processo de acordo com a presente invenção podem ser vantajosamente aplicados na área de melhoria de barreira de nano-argilas. Pesquisadores têm tentado usar nano-argilas ou outras carga inorgânicas com polímeros para melhorar barreiras a oxigênio e umidade. Entretanto, estas tecnologias não são consistentes e o custo-benefício é muito pequeno. Películas expandidas de microcamadas usando nano-argilas ou outras cargas inorgânicas tais como talcos, em combinação com polímeros termoplásticos apropriados, permitem melhoramento em barreira a transporte de moléculas gasosas e provêm um balanço de tenacidade e propriedades de barreira. Isto permite melhoramentos em invólucro de silagem, sacos de transporte de carga pesada (HDSS), embalagem tipo blister, e outras aplicações

requerendo elevada resistência à transporte de moléculas gasosas.

[0132] Noutra incorporação alternativa, os produtos de matriz anular de multicamadas e processo de acordo com a presente invenção podem ser vantajosamente aplicados na área de sacos de transporte de carga pesada (HDSS). Usam-se HDSS para embalar itens tais como ração canina, cimento, palha, fertilizante, e pelotas de polímeros. Tipicamente, usam-se estruturas de multicamadas a base de polietileno linear de baixa densidade linear (LLDPE) ou polietileno de média densidade (MDPE) e polipropileno. Estruturas típicas incluem uma estrutura de três camadas de LLDPE/PP/LLDPE (40/20/40) de 3 a 5 milipolegadas de espessura. Permanece um desejo de melhorar o balanço de rigidez/tenacidade da película. Estruturas de microcamadas permitem melhoramentos desejados em balanço de rigidez/tenacidade podem permitir ainda diminuição de calibre.

[0133] Um exemplo de estrutura de HDSS de barreira de microcamadas de calibre menor compreendendo camada-núcleo de microcamadas para prover o melhoramento desejado de balanço de rigidez/tenacidade é como se segue:

Polímero	% em volume
HDPE em microcamadas	30
Ligação/náilon/ligação em microcamadas	40
Vedante	30

[0134] Películas de contração coletiva são tipicamente compostas de LDPE e misturas de LDPE/LLDPE e estruturas de multicamadas. Objetivos de desempenho incluem boa óptica (baixa opacidade), elevada contração e elevada tensão de contração para obter uma embalagem impermeável, boa resistência à perfuração e um módulo elevado. Por exemplo,

películas com espessura da ordem de 62 microns (2,25 milipolegadas) são usadas para invólucros de contração de 24 pacotes de água ou bebida carbonatada. Um exemplo típico de estrutura co-extrudada é LLDPE/LDPE/LLDPE (10/80/10 por cento em volume). Os revestimentos de LLDPE são adicionados para melhorar a tenacidade enquanto que LDPE provê a tensão de contração e óptica. Entretanto, o balanço das propriedades acima é difícil de atingir com uma só resina ou estrutura de multicamadas.

[0135] Numa incorporação alternativa da presente invenção, um núcleo de microcamadas de LDPE, por exemplo de mais que 27 camadas, pode ser provido para melhorar a tenacidade sem comprometer a óptica ou tensão de contração. Noutra incorporação, pode-se usar um núcleo de LDPE/LLDPE de microcamadas tendo mais que 27 camadas. Alternativamente, pode-se usar um núcleo de mistura de LDPE/LLDPE de microcamadas (preferivelmente com mais de 27 camadas).

[0136] Numa incorporação alternativa da presente invenção, as estruturas anulares de multicamadas e processos para sua produção podem ser empregados na produção de películas estiradas expandidas. Películas estiradas são conhecidas para serem usadas para envolver grandes paletas ("pallets") e são aplicadas ou via máquinas ou via envoltura manual. Aplica-se película estirada para envolver paleta em cargas pesadas tipicamente por uma máquina de envoltura equipada com cilindros de estiramento. Estas películas estiradas são tipicamente aplicadas num processo de envoltura para cima e para baixo em espiral após ter estirado na faixa de estiramento de 100-300%. Tipicamente, aplica-se envoltura manual numa razão de estiramento não maior que 100%.

Mercadorias envolvidas são geralmente quaisquer produtos industriais transportados em paletas, isto é, substâncias químicas, plásticos, caixas, eletrodomésticos, etc. As propriedades-chave de desempenho para estes tipos de películas estiradas são elevada extensão na ruptura, resistência à perfuração, e resistência à ruptura Elmendorf. Embora estas propriedades mecânicas possam ser usadas para desempenho de calibre, avalia-se o desempenho final em uso empregando-se um dispositivo de envoltura com estiramento de escala laboratorial tal como aquele fornecido por Highlight Industries. Este método permite a determinação de estiramento final, força de estiramento, força desenrolada, e invólucro de paleta para obter aderência e perfuração. Tipicamente, as películas têm espessura da ordem de cerca de 20 micrometros (0,8 milipolegada). Adicionalmente, a película tem usualmente uma camada aderente para conferir aderência. Tipicamente, usa-se numa camada aderente polietileno de muito baixa densidade (VLDPE), EVA, LLDPE, misturas de LLDPE/LDPE, poliisobutileno (PIB), plastômeros e elastômeros poliolefínicos, e misturas dos mesmos. Além disso, películas de estiramento também podem ter uma camada de liberação com típicos materiais de camada de liberação incluindo: MDPE, misturas de LLDPE/LDPE, bem como polímeros a base de propileno incluindo copolímeros aleatórios (RCP), e misturas dos mesmos. Uma típica estrutura de película de estiramento expandida de três camadas (com um lado aderente) é:

Camada	Espessura em milipolegadas
Polipropileno RCP (camada de liberação)	0,1
LLDPE (camada-núcleo)	0,6
VLDPE (camada aderente)	0,1

[0137] De acordo com incorporações alternativas da

presente invenção, estruturas de película aderente num lado expandida anular semelhante diferentes para aplicação em invólucro estirado são providas com camadas-núcleo de microcamadas de LLDPE ou microcamadas de LLDPE A/LLDPE B, onde LLDPE A e LLDPE B são duas resinas diferentes de LLDPE. Na estrutura acima, também podem ser usados componentes de camada-núcleo de microcamadas usando mais que dois LLDPE. Estruturas de películas compostas de microcamadas dão combinação desejada de tenacidade, capacidade de estiramento e força de retenção quando comparadas com uma típica estrutura de multicamadas, e também permitem melhoria de economia de película via diminuição de espessura. Alternativamente, LLDPE A/LLDPE B podem ser substituídos por várias combinações de LLDPE, LDPE, HDPE, e polímeros a base de propileno e misturas dos mesmos.

[0138] Além disso, numa incorporação alternativa da presente invenção, a camada-núcleo de LLDPE numa típica película estirada de três camadas com propriedades de película aderente em dois lados pode ser substituída por um componente de núcleo de LLDPE de microcamadas para prover uma estrutura como se segue:

Camada	Espessura em milipolegadas
Mistura de LLDPE/VLDPE (camada aderente)	0,1
Microcamadas de LLDPE (camada-núcleo)	0,6
Mistura de LLDPE/VLDPE (camada aderente)	0,1

[0139] As estruturas de película composta de microcamadas acima dão combinações desejadas de tenacidade, capacidade de estiramento e força de retenção quando comparadas com uma típica estrutura de multicamadas, e também permitem melhoria de economia de película via diminuição de espessura.

[0140] Ilustra-se a presente invenção em detalhes

adicionais pelos exemplos seguintes. Os exemplos têm apenas o propósito de ilustração, e não devem ser construídos para limitar a abrangência da presente invenção.

Exemplo n° 1:

[0141] Produz-se uma película tendo uma espessura de cerca de 50 micrometros e contendo 31 camadas alternadas de polietileno de baixa densidade usando uma matriz anular de 178 mm de diâmetro numa linha de película expandida. Produz-se esta película preparando uma corrente de escoamento que é uma pilha de 27 camadas e encapsulando aquela pilha com outra camada de polietileno e depois, alimentando aquela estrutura na tubulação de distribuição central de uma matriz anular de multicamadas empilhadas. Forma-se a estrutura de corrente de escoamento de multicamadas num bloco de alimentação convencional alimentado por uma extrusora de 51 mm e uma extrusora de 19 mm, por exemplo, geralmente de acordo com o processo de bloco de alimentação mostrado em USP 3.557.265 depois multiplicada por uma etapa de multiplicador mostrada em USP 5.094.793.

[0142] Depois, estas camadas são encapsuladas com outra camada de polietileno geralmente de acordo com o processo mostrado em USP 6.685.872. A corrente de escoamento encapsulada que tem, geralmente, uma geometria de seção transversal retangular, é passada para uma corrente de transferência circular usando um canal tubular de escoamento circular e liberada para a tubulação da matriz anular planar tendo uma geometria de cruzeta modificada para prover uma estrutura anular de multicamadas extrudada tendo uma área de sobreposição. A estrutura de multicamadas esco a através da tubulação de distribuição central que forma uma estrutura

anular de multicamadas e provê sobreposição de camadas numa área da estrutura anular extrudada tal como mostrado em USP 6.685.872. Tal como igualmente mostrado em USP 6.685.872, aplicam-se dois revestimentos adicionais de polietileno usando tubulações de distribuição separadas na matriz anular de multicamadas. A corrente de escoamento de multicamadas anular sai da matriz anular como uma estrutura anular de multicamadas e é inflada numa razão de expansão de 2:1. A bolha sofre colapso e é dividida em duas teias peliculares. As películas foram produzidas em taxas de 14 a 32 kg/h. Este processo está esboçado na Figura 1.

Exemplo n° 2:

[0143] Produz-se uma estrutura anular de película/espuma de 500 micrometros contendo 31 camadas alternadas de película e espuma de polietileno de baixa densidade usando uma matriz anular de 178 mm de diâmetro numa linha de película expandida. Produz-se esta película preparando uma corrente de escoamento na forma de uma pilha de 27 camadas (13 camadas expansíveis e 14 camadas de película não-expansível) e encapsulando aquela pilha com outra camada de polietileno tal como descrito acima no Exemplo 1. A corrente de escoamento encapsulada é então liberada através de uma linha de transferência, tal como descrito acima no Exemplo 1, para a matriz anular tendo uma geometria de cruzeta modificada e extrudada tal como descrito acima para o Exemplo 1. A estrutura de multicamadas escoar através da tubulação de distribuição central formando uma estrutura anular de multicamadas com uma área de sobreposição de camadas e tem revestimentos de polietileno aplicados, usando tubulações de distribuição separadas, na matriz anular de multicamadas. A

corrente de escoamento de multicamadas anular sai da matriz anular como uma estrutura anular de multicamadas e é inflada numa razão de expansão de 2:1. A bolha sofre colapso e é dividida em duas teias peliculares. As películas foram produzidas em taxas de 14 a 32 kg/h. A estrutura tem uma densidade resultante de cerca de 0,5 g/cm³.

Exemplo n° 3

[0144] Prepara-se uma estrutura moldada por sopro de polietileno de multicamadas usando um parison provido por uma linha de co-extrusão que tem duas extrusoras de fuso único de 19 mm de diâmetro que alimenta dois componentes através de bombas de rodas dentadas num bloco de alimentação geralmente de acordo com USP 3.557.265 e séries de multiplicadores de camadas semelhantes em design àqueles descritos em USP 5.202.074 e USP 5.094.783. A corrente de alimentação de resina de polietileno de multicamadas é encapsulada, geralmente de acordo com a técnica mostrada em USP 6.685.872 para prover uma corrente de escoamento de multicamadas e enviada para uma matriz de cruzeta anular tendo um diâmetro de 38 mm e combinando as bordas das correntes de escoamento divididas no lado de trás da tubulação (isto é, não provendo uma área de sobreposição na estrutura anular extrudada). A taxa global de extrusão varia entre aproximadamente 9 kg/h e 18 kg/h. O extrudado anular é então capturado na cavidade de um molde cilíndrico de garrafa de 350 mL, inflado, e resfriado para formar uma peça. Formam-se estas estruturas numa matriz de 38 mm de diâmetro com uma fenda de borda de matriz de 1,52 mm. Completa-se a formação da peça num molde cilíndrico de 350 mL numa pressão de inflação de 0,4 MPa.

Exemplo n° 4

[0145] Prepara-se uma estrutura moldada por sopro de multicamadas com camadas alternadas de película e espuma de polietileno tendo diferentes graus de orientação macrocelular a partir de parison preparado de acordo com o processo mostrado no Exemplo 3 no qual uma das extrusoras provê um polietileno componente que contém 2 por cento em peso de agente de esponjamento químico de azodicarbonamida. A taxa global de extrusão varia entre aproximadamente 9 kg/h e 18 kg/h. O extrudado anular é então capturado na cavidade de um molde cilíndrico de garrafa de 350 mL, inflado com uma pressão de inflação de 0,4 MPa e resfriado para formar uma peça. Formam-se estas estruturas numa matriz de 38 mm de diâmetro com uma fenda de borda de matriz de 1,52 mm. A densidade global da garrafa é de aproximadamente 0,5 g/cm³.

Procedimento

[0146] Uma película tendo uma espessura de cerca de 100 micrometros e contendo 6 camadas separadas de revestimentos de LLDPE e camadas de ligação, e 27 camadas alternadas de EVOH e camada de ligação usando uma matriz anular de 178 mm de diâmetro numa linha de película expandida. Produz-se esta película preparando uma corrente de escoamento de multicamadas núcleo que é uma pilha de 13 camadas de EVOH e 14 camadas de ligação, encapsulando aquela pilha com outra camada de ligação, e depois, alimentando aquela estrutura na tubulação de distribuição central de uma matriz anular de pilha de multicamadas. A estrutura de corrente de escoamento de multicamadas é formada num bloco de alimentação convencional alimentado por uma extrusora de 44,45 mm e uma extrusora de 38,1 mm, por exemplo, geralmente de acordo com o processo de bloco de alimentação mostrado em USP 3.557.265,

depois multiplicada por uma etapa de multiplicador mostrada em USP 5.094.793.

[0147] Depois, estas camadas são encapsuladas com outra camada de ligação geralmente de acordo com o processo mostrado em USP 6.685.872. A corrente de escoamento encapsulada que tem, geralmente, uma geometria de seção transversal retangular, é passada para uma corrente de transferência circular usando um canal tubular de escoamento circular e liberada para a tubulação da matriz anular planar tendo uma geometria de cruzeta modificada para prover uma estrutura anular de multicamadas extrudada tendo uma área de sobreposição. A estrutura de multicamadas escoam através da tubulação de distribuição central que forma uma estrutura anular de multicamadas e provê sobreposição de camadas numa área da estrutura anular extrudada tal como mostrado em USP 6.685.872. Tal como igualmente mostrado em USP 6.685.872, aplicam-se dois revestimentos adicionais de polietileno usando tubulações de distribuição separadas na matriz anular de multicamadas. A corrente de escoamento de multicamadas anular sai da matriz anular como uma estrutura anular de multicamadas e é inflada numa razão de expansão de 1,7:1. A bolha sofre colapso e é dividida em duas teias peliculares. As películas foram produzidas em taxas de 55 kg/h. Este processo está esboçado na Figura 1.

[0148] A Tabela 1 mostra os materiais usados nos exemplos seguintes.

Exemplo Comparativo 5

[0149] Prepara-se a estrutura comparativa seguinte usando uma matriz convencional de 7 camadas numa razão de expansão (BUR) de 1,7, uma taxa total de linha de 120 libra/h, e as

temperaturas de extrusão listadas na Tabela 2.

Resina	% de camadas de película total	n° de camadas
LLDPE DOWLEX™ 2247G	30	1
BYNEL 3861	10	1
50% de BYNEL 3861/50% de BYNEL 3860	2,5	1
EVALCA H171B	9	1
50% de BYNEL 3861/50% de BYNEL 3860	2,5	1
BYNEL 3861	10	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	16	1

[0150] Esta estrutura tem espessura de 3,68 milipolegadas, com uma transmissão de oxigênio a 23°C e umidade relativa (RH) de 80% de 0,238 cm³/100 polegada²/dia/atm. Isto calcula para uma permeabilidade de 0,077 cm³-polegada/100 polegada²/dia/atm, que é comparável a valores de literatura para H171B a 23°C e RH de 80%.

Exemplo 5

[0151] Produz-se o exemplo inventivo seguinte em equipamento descrito no Exemplo Comparativo 5. Ele usa o mesmo H171B do exemplo comparativo, mas o H171B está em microcamadas com a camada de ligação para produzir um núcleo de 27 camadas. As condições são comparáveis ao controle e listadas na Tabela 2. A estrutura é como se segue:

Resina	% de camadas de película total	n° de camadas
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230GELITE 5230	30	1
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230 LOTRYL EMA 29MA03	10	1
5% de EVALCA H171B em microcamadas com 10% de mistura (50% de BYNEL 3861/50% de ADMER nf498Anf498A)	15	27
LOTRYL EMA 29MA03	2,5	1
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230G ELITE 5230	20	1
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230G ELITE 5230	20	1

[0152] Esta estrutura tem o H171B e a camada de ligação de BYNEL/ADMER em microcamadas juntos numa razão de 1:2 para formar uma espessura total de núcleo de 15% da estrutura, com um total de 5% de H171B na estrutura de película. Esta película de 3,36 milipolegadas tem uma transmissão de oxigênio a 23°C e RH de 80% de 0,19 cm³/100 polegada²/dia/atm. Isto calcula para uma permeabilidade de 0,031 cm³-polegada/100 polegada²/dia/atm. Isto é, 60% de redução em transmissão de oxigênio da estrutura controle de 7 camadas.

Exemplo 6

[0153] Prepara-se outro exemplo inventivo usando o equipamento descrito no Exemplo 5 e as condições de extrusão da Tabela 2.

[0154] Prepara-se a estrutura de microcamadas usando 10% de H171B. Esta estrutura tem o H171B e a camada de ligação de BYNEL/ADMER em microcamadas juntos numa razão de 1:2 para formar uma espessura total de núcleo de 20% da estrutura, com um total de 10% de H171B na estrutura de película.

Resina	% de camadas de película total	n° de camadas
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230GELITE 5230	30	1
EVA 3170	10	1
LOTRYL EMA 29MA03	2,5	1
10% de EVALCA H171B em microcamadas com 10% de mistura (50% de BYNEL 3861/50% de ADMER nf498A)	20	27
DuPont EVA 3170	15	1
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230G ELITE 5230	20	1
58% de DOWLEX™ 2045.11G/42% de ELITE™ 5230G ELITE 5230	20	1

[0155] Esta película de microcamadas tem uma espessura de 3,59 milipolegadas, com uma transmissão de oxigênio a 23°C e

RH de 80% de $0,29 \text{ cm}^3/100 \text{ polegada}^2/\text{dia}/\text{atm}$. Isto calcula para uma permeabilidade de $0,104 \text{ cm}^3\text{-polegada}/100 \text{ polegada}^2/\text{dia}/\text{atm}$.

[0156] Estes dados mostram que o Exemplo 5, uma película de 3,36 milipolegadas com apenas 5% de H171B, tem uma transmissão de oxigênio que o Exemplo Comparativo 5 ou que este núcleo de 27 camadas de 10% de H171B. Isto se deve à % de H171B sendo dividida em camadas mais finas, que otimizou a cristalização e tamanho de cristais de H171B, para reduzir a transmissão de oxigênio.

Exemplo Comparativo nº 7

[0157] Testa-se a mesma estrutura preparada no Exemplo Comparativo 5 para propriedades de película. Esta película de multicamadas de 3,7 milipolegadas tinha uma falha de queda de dardo calculada de 121 gramas, ou $32,7 \text{ g/milipolegada}$ (ASTM D1709). Esta amostra tinha uma ruptura Elmendorf na MD de $24 \text{ g/milipolegada}$ e uma ruptura Elmendorf na TD de $28 \text{ g/milipolegada}$ (ASTM D1922).

Exemplo 7

[0158] Produz-se o exemplo inventivo seguinte usando o equipamento descrito no Exemplo 5 usando o mesmo H171B do exemplo comparativo e a camada de ligação de microcamadas com ele para preparar um núcleo de 27 camadas. Prepara-se a amostra nas condições de extrusão da Tabela 2. A estrutura é como se segue:

Resina	% de camadas de película total	n° de camadas
LLDPE DOWLEX™ 2247G	30	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	10	1
50% de BYNEL 3861/50% de BYNEL 3860	2,5	1
5% de EVALCA H171B em microcamadas com 10% de BYNEL 3861	15	27
50% de BYNEL 3861/50% de BYNEL 3860	2,5	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1

[0159] Esta estrutura tem H171B e a camada de ligação de BYNEL em microcamadas juntos numa razão de 1:2 para formar uma espessura total de núcleo de 15% da estrutura com um total de 5% de H171B. A queda de dardo medida para esta película de 4,25 milipolegadas é de 259 gramas, ou 60,9 g/milipolegada (ASTM D1709). Esta amostra tinha uma ruptura Elmendorf na MD de 44,5 g/milipolegada e uma ruptura Elmendorf na TD de 50,4 g/milipolegada (ASTM D1922).

[0160] Prepara-se outra estrutura de microcamadas inventiva no equipamento do Exemplo 5 usando um nível de microcamadas de H171B de 10%. Prepara-se a amostra usando as condições da Tabela 2.

Resina	% de camadas de película total	n° de camadas
LLDPE DOWLEX™ 2247G	30	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	10	1
50% de BYNEL 3861/50% de BYNEL 3860	2,5	1
10% de EVALCA H171B em microcamadas com 10% de BYNEL 3861	20	27
50% de BYNEL 3861/50% de BYNEL 3860	2,5	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	15	1

[0161] A queda de dardo medida para esta película de 3,94 milipolegadas é de 189 gramas, ou 48 g/milipolegada (ASTM D1709). Esta amostra tinha uma ruptura Elmendorf na MD de 19,8 g/milipolegada e uma ruptura Elmendorf na TD de 16,8 g/milipolegada (ASTM D1922).

[0162] Prepara-se uma terceira película no equipamento do Exemplo 5 com as condições da Tabela 2.

Resina	% de camadas de película total	n° de camadas
LLDPE DOWLEX™ 2247G	30	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	10	1
LOTRYL 29MA03	2,5	1
5% de EVALCA H171B em microcamadas com 10% de LOTRYL EMA 29MA03	15	27
LOTRYL EMA 29MA03	2,5	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1
LLDPE DOWLEX™ 2247G	20	1

[0163] A queda de dardo medida para esta película de 3,23 milipolegadas é de 370 gramas, ou 114,5 g/milipolegada (ASTM D1709). Esta amostra tinha uma ruptura Elmendorf na MD de 97 g/milipolegada e uma ruptura Elmendorf na TD de 259 g/milipolegada (ASTM D1922).

[0164] As duas estruturas de microcamadas com 5% de H171B divididas em camadas finas mostram que se pode aumentar a tenacidade através da otimização da espessura de camadas individuais para controlar a cristalização. Os 10% de EVOH, que teriam camadas individuais mais espessas, mostrou uma tenacidade menor contra os níveis de 5%.

Tabela 1

Resina	Fornecedor	Fluxo de fundido (190°C/2,16 kg) ASTM D 1238	Densidade (g/cm ³) ASTM D792 ou ISO 1183	% de comonomero
DOWLEX™ 2247G	Dow Chemical	2,0	0,917	
DOWLEX™ 2045.11G	Dow Chemical	1,0	0,922	
ELITE™ 5230	Dow Chemical	4,0	0,916	
BYNEL 3861	DuPont	2,0	0,95	Etileno/acetato de vinila enxertado com anidrido
BYNEL 3861	DuPont	5,7	0,96	Etileno/acetato de vinila enxertado com anidrido
EVALCA H171B	Kuraray	1,7	1,17	Etileno/álcool vinílico (38% molar de etileno)
LOTRYL EMA 29MA03	Arkema	2,0-3,5	--	Etileno/acrilato de metila (27-31% de MA)
ADMER nf498A	Mitsui	3,0	0,910 por ASTM D1505	Poliiolefina modificada
ELVAX 3170	DuPont	2,5	0,94	Etileno/acetato de vinila (18% de VA)

Tabela 2: Condições de extrusão

Extrusora	1	2	3	4	5	6	7
	Reves- timento	Liga- ção	Bar- reira	Liga- ção	Reves- timento	Reves- timento	Encapsu- lação
Tamanho (polegada)	1,75	1,5	1,75	1,5	1,75	1,75	1,25
Zona 1	380	380	380	380	380	380	350
Zona 2	400	400	400	400	400	400	400
Zona 3	420	420	420	420	420	420	420
Zona 4	420		420		420	420	
Adaptador de matriz	420	420	420	420	420	420	420
Trocador de peneira	420	420	420	420	420	420	420
Flange	420	420	420	420	420	420	420
Matriz	420	420	420	420	420	420	420

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar uma estrutura anular de multicamadas, caracterizado pelo fato de compreender:

- prover, através de etapas de processo de multiplicação, uma corrente de escoamento de multicamadas de materiais resinosos termoplásticos, a corrente de escoamento de multicamadas compreendendo uma porção de microcamadas tendo pelo menos 30 camadas e pelo menos uma camada adicional num primeiro e segundo lados da porção de microcamadas, a porção de microcamadas tendo uma estrutura de microcamadas;
- alimentar a corrente de escoamento de multicamadas numa única tubulação de distribuição de uma matriz anular;
- dividir a corrente de escoamento de multicamadas em pelo menos duas correntes de escoamento, sendo que as menos duas correntes de escoamento movem-se em direções opostas em torno de uma circunferência da tubulação de distribuição (9, 10, 11) para formar uma corrente de escoamento anular de multicamadas, numa extremidade de uma das correntes de escoamento sobrepondo uma extremidade de outra corrente de escoamento numa área sobreposta, e sendo que a estrutura de microcamadas é mantida na área sobreposta; e
- remover a corrente de escoamento anular de multicamadas da matriz anular (100, 200) para formar a estrutura anular de multicamadas.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a provisão da corrente de escoamento de multicamadas de materiais resinosos termoplásticos compreender:

- prover a porção de microcamadas; e
- encapsular a porção de microcamadas com pelo menos uma

camada encapsulante para formar a corrente de escoamento de multicamadas.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a provisão da porção de microcamadas compreender:

- prover uma primeira corrente de escoamento tendo pelo menos duas camadas;
- dividir a primeira corrente de escoamento em pelo menos duas subcorrentes; e
- juntar as pelo menos duas subcorrentes de modo que a primeira subcorrente posicione-se no topo da segunda subcorrente para formar a porção de microcamadas.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de a tubulação de distribuição (9, 10, 11) ter uma geometria tipo cabeça em cruz ou uma geometria planar.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de a corrente de escoamento de multicamadas ser alimentada na única tubulação de distribuição (9, 10, 11) da matriz anular (100, 200) através de um canal de escoamento de tubo circular (110, 210) tendo uma direção de escoamento em forma de arco, sendo que o arco tem um raio de curvatura maior que o diâmetro do canal de escoamento de tubo circular (110, 210).

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de compreender ainda prover pelo menos uma corrente de escoamento adicional para a corrente de escoamento de multicamadas dentro da matriz anular (100, 200) usando pelo menos uma tubulação de distribuição adicional (9, 10, 11).

7. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de a pelo menos uma corrente de escoamento adicional ser uma corrente de escoamento de multicamadas.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de compreender ainda:

- colocar a estrutura anular de multicamadas na forma de um parison dentro de um molde de moldagem por sopro (7(2)) e inflar a estrutura anular de multicamadas até adquirir a forma do molde (8(2)).

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender ainda:

- estirar a estrutura anular de multicamadas num estado fundido para orientar biaxialmente a estrutura; e
- resfriar a estrutura.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender ainda:

- reaquecer a estrutura resfriada até uma temperatura abaixo do ponto de fusão do polímero de ponto de fusão mais elevado na estrutura;
- estirar uniaxialmente ou biaxialmente a estrutura para orientá-la; e subsequentemente, resfriar a estrutura.

11. Artigo anular de multicamadas, caracterizado pelo fato de ter uma espessura uniforme e compreender áreas circunferentes sobrepostas e não-sobrepostas; a área não-sobreposta tendo uma porção de microcamadas com pelo menos uma camada adicional sobre um primeiro e segundo lados da porção de microcamadas, a porção de microcamadas tendo pelo menos 30 camadas, a porção de microcamadas tendo uma estrutura de microcamadas; sendo que a estrutura de camada da área não-sobreposta é dobrada na área sobreposta, e sendo que a

estrutura de microcamadas é mantida na área sobreposta.

12. Aparelho, caracterizado pelo fato de compreender:

- um bloco de alimentação (4(2), 6(1)), com um multiplicador de camadas (7(1), 5(2)), capaz de prover uma corrente de escoamento de multicamadas compreendendo uma porção de microcamadas tendo pelo menos 30 camadas e pelo menos uma camada adicional sobre um primeiro e segundo lados da porção de microcamadas para uma tubulação de distribuição (9, 10, 11) de uma matriz anular (100, 200) para dividir a corrente de escoamento de multicamadas em pelo menos duas correntes de fluxo;
- um canal de escoamento de tubo circular (110, 210) tendo uma direção de escoamento em forma de arco, sendo que o arco tem um raio de curvatura maior que o diâmetro do canal de escoamento de tubo circular, o canal de escoamento de tubo circular mudando uma direção da corrente de escoamento de multicamadas enquanto mantém uma estrutura de microcamadas da porção de microcamadas; e
- a matriz anular (100, 200) tendo pelo menos uma tubulação de distribuição (9, 10, 11) que extruda uma corrente de escoamento de multicamadas, a tubulação de distribuição (9, 10, 11) tendo uma área de sobreposição, a área de sobreposição mantendo a estrutura de microcamadas.

13. Aparelho, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a tubulação de distribuição (9, 10, 11) ter uma geometria tipo cabeça em cruz, ou uma geometria planar.

14. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 12 ou 13, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma matriz de encapsulação (8(1), 6(2)) entre o bloco de alimentação (4(2), 6(1)) e a tubulação (9, 10, 11) que

encapsula a corrente de escoamento de multicamadas antes de entrar na tubulação de distribuição.

15. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 12 a 14, caracterizado pelo fato de o canal de escoamento de tubo circular (110, 210) estar posicionado entre a matriz de encapsulação (8(1), 6(2)) e a tubulação de distribuição (9, 10, 11) e uma extremidade de entrada de corrente de escoamento do canal de escoamento de tubo circular ser orientada num ângulo de 90 graus em relação a uma extremidade de saída de corrente de escoamento do canal de escoamento de tubo circular.

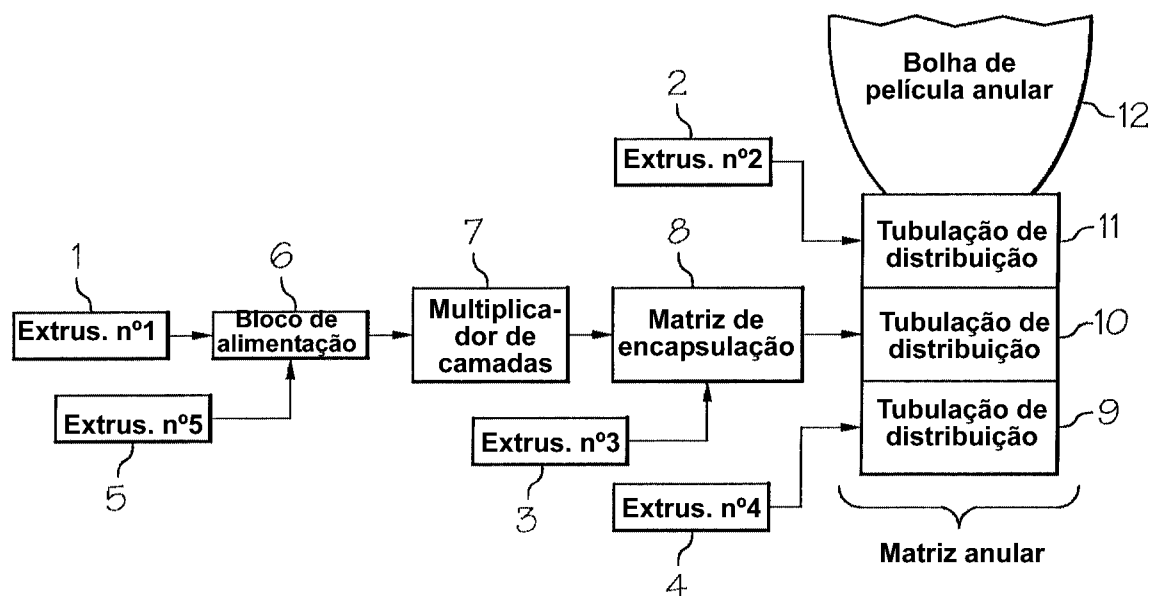


FIG.1

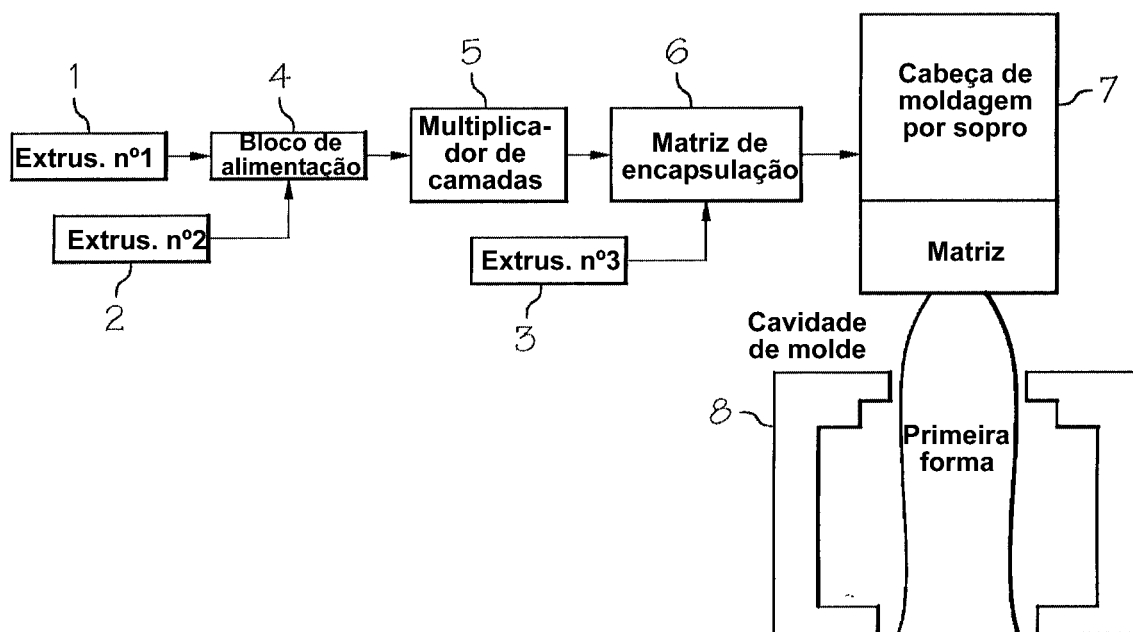


FIG.2

2/6

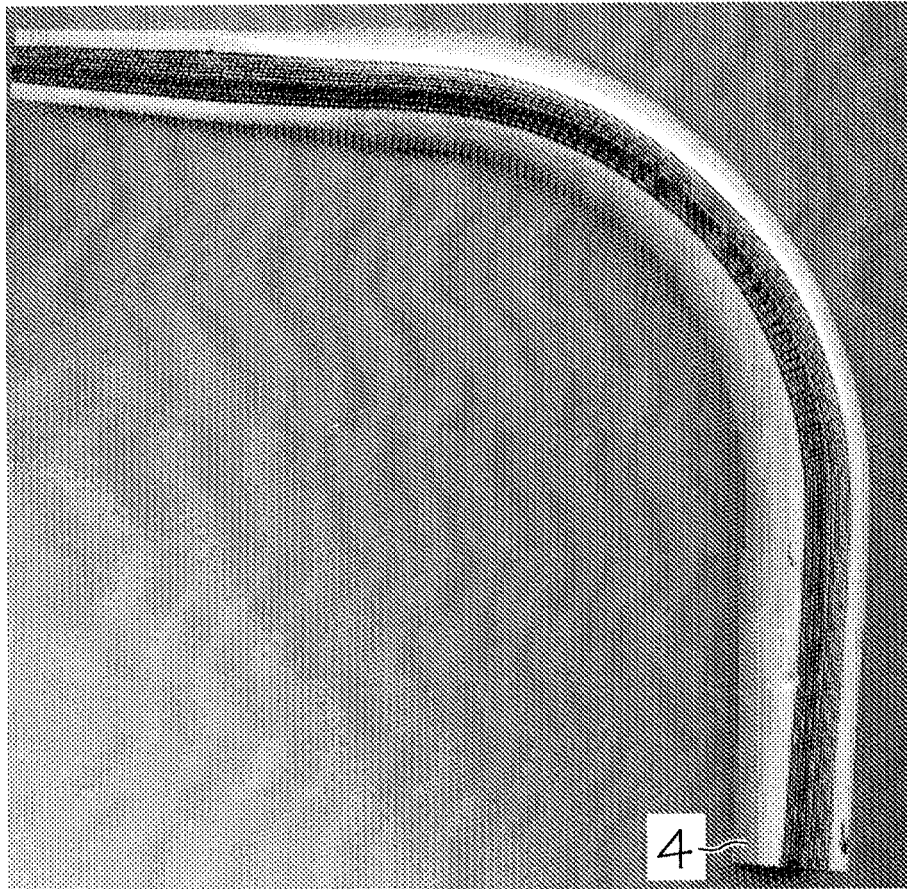


FIG.3

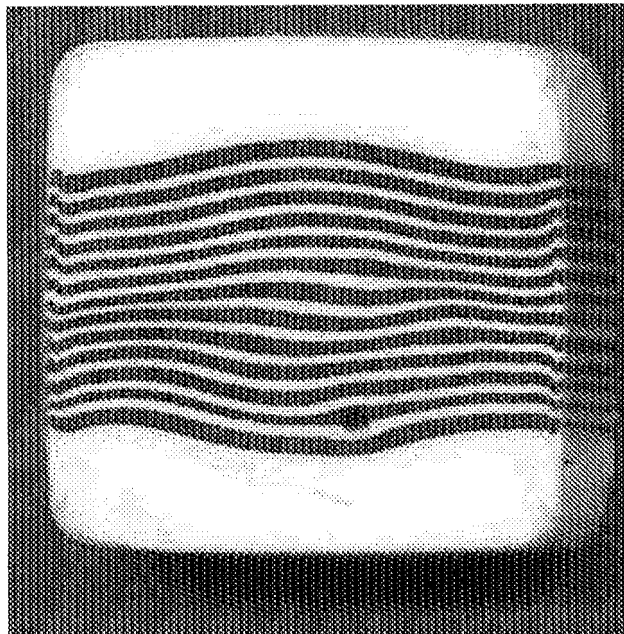


FIG.4

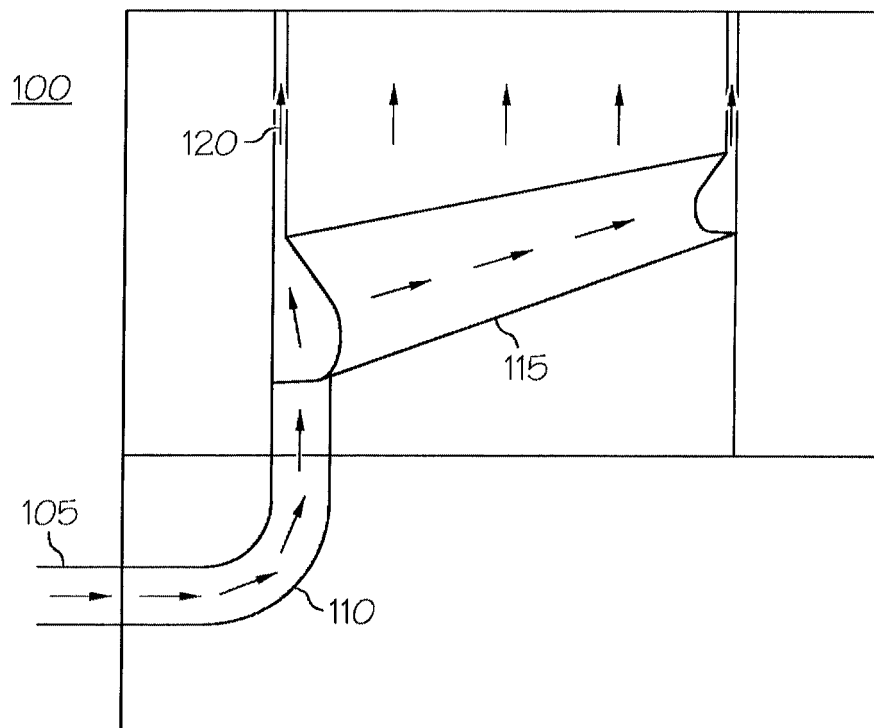


FIG.5

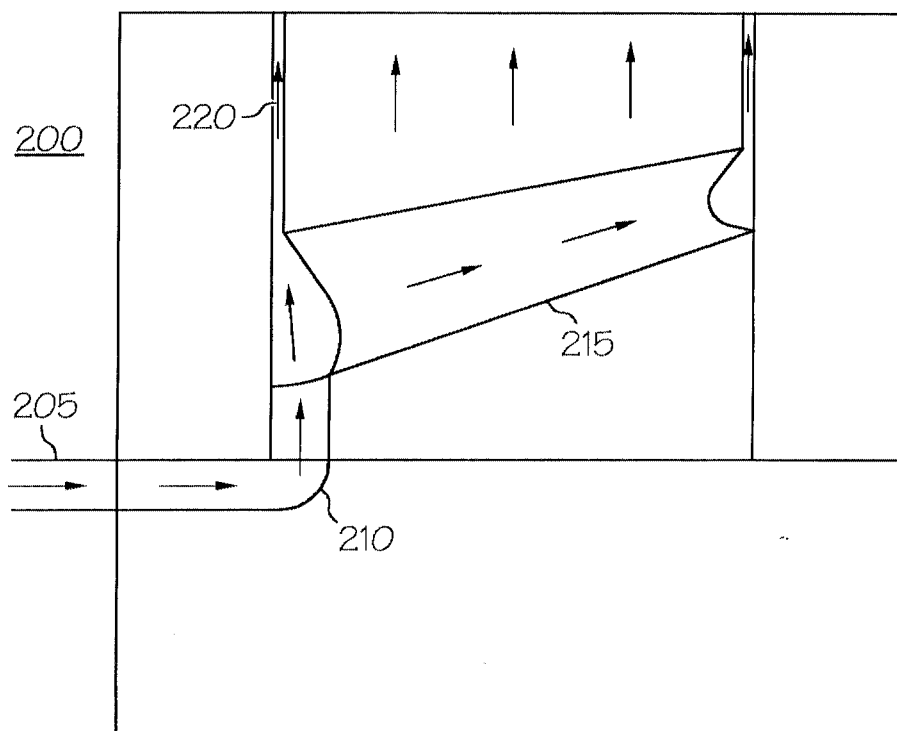


FIG.6

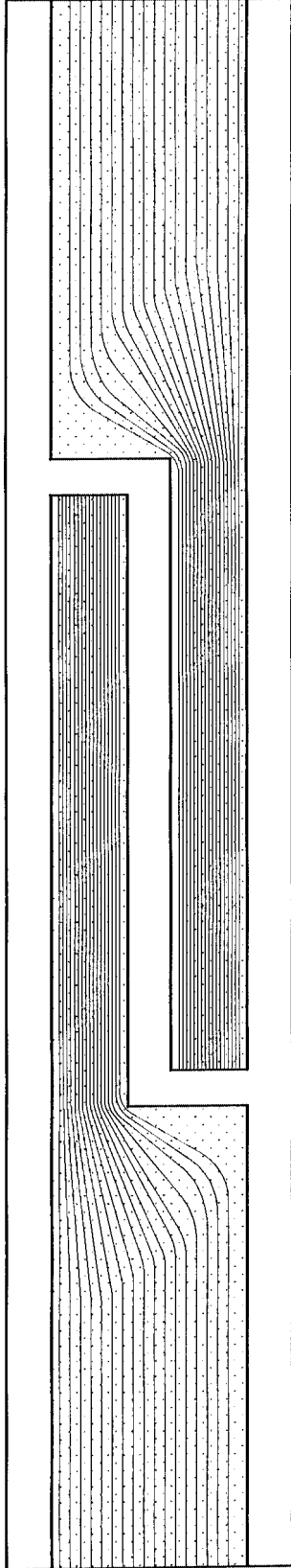


FIG. 7A

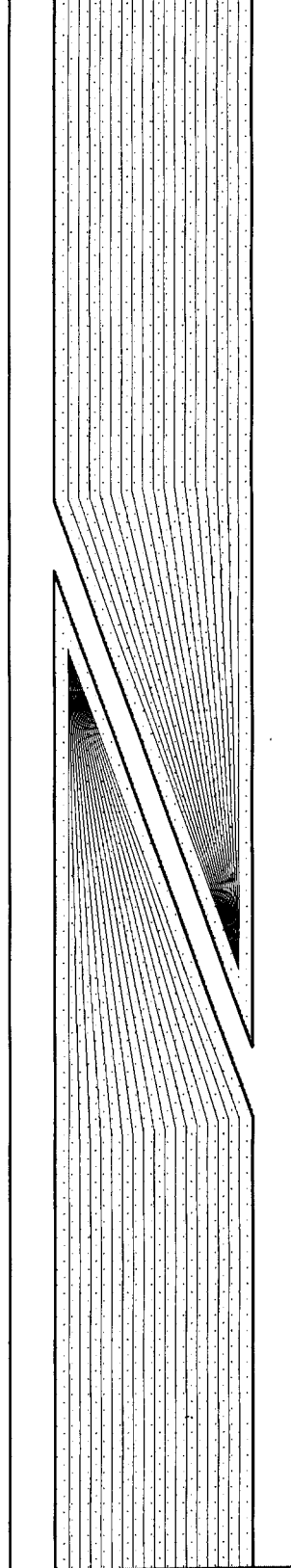


FIG. 7B

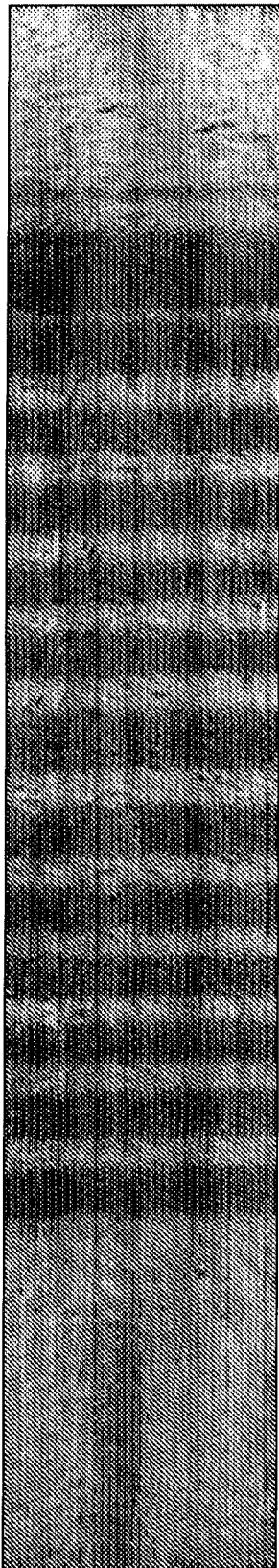


FIG. 8A

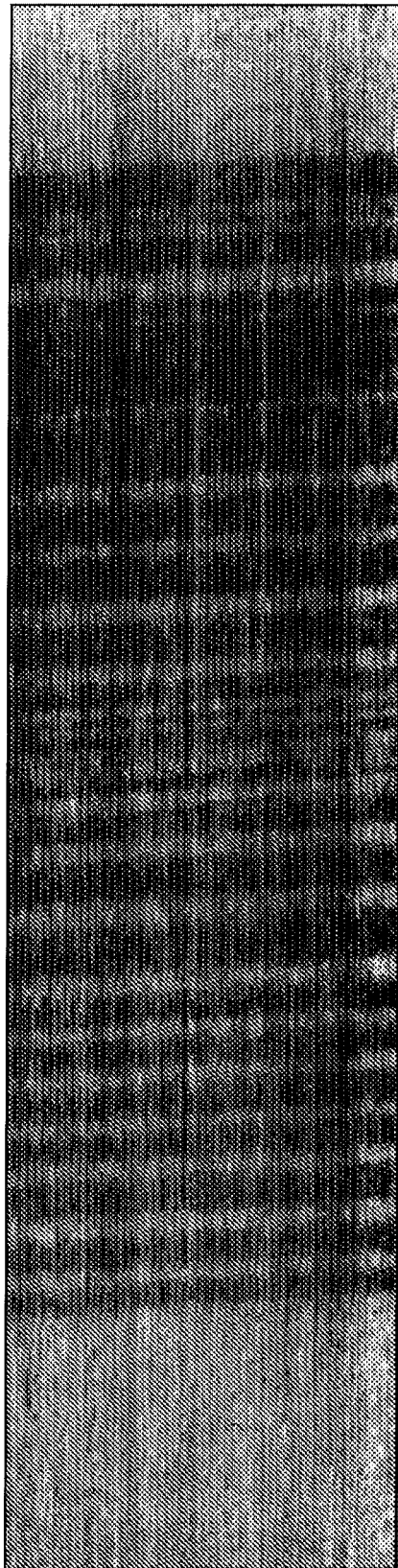


FIG. 8B

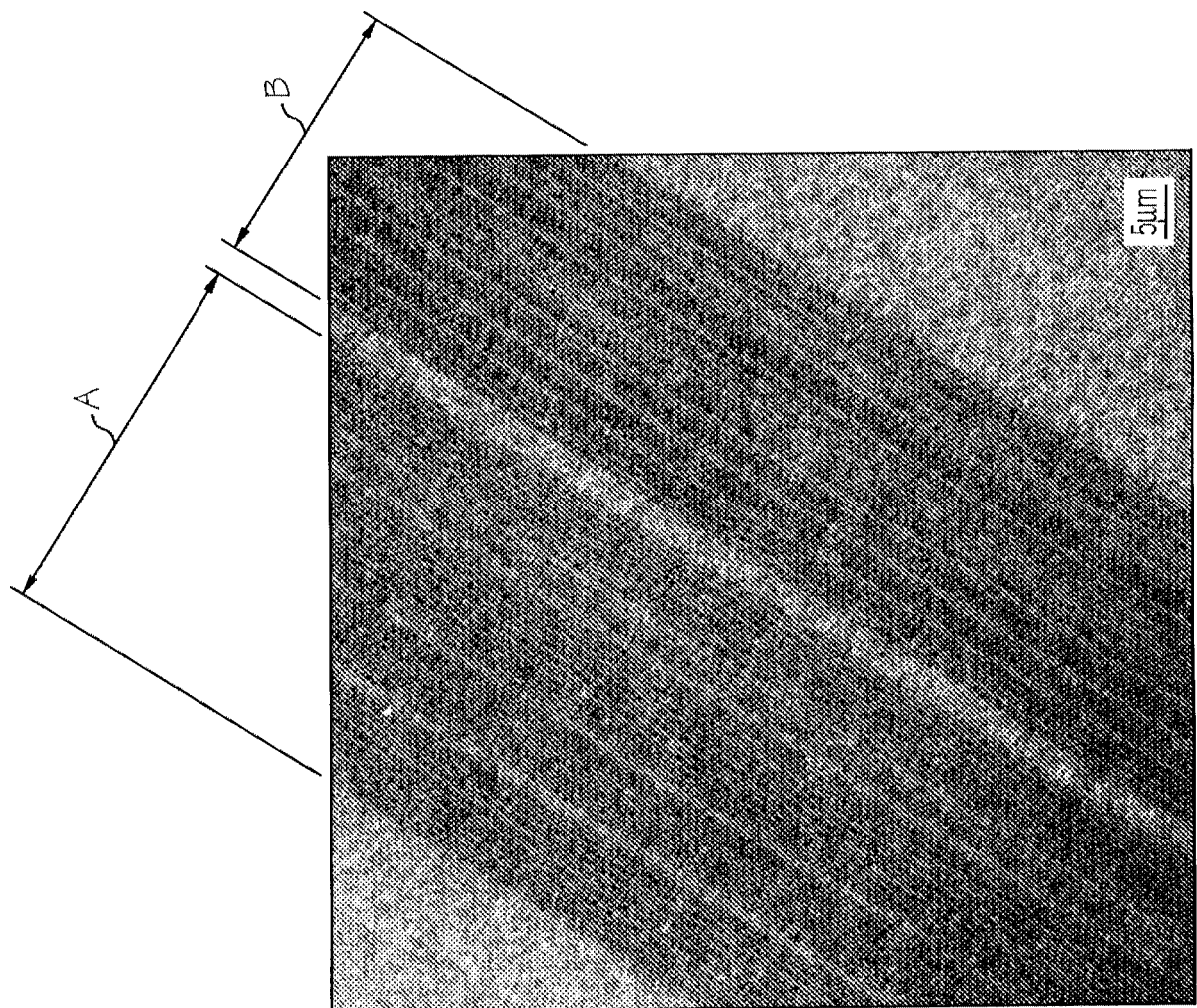


FIG.9