



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

(21) **PI 0713180-1 A2**



(22) Data de Depósito: 11/07/2007
(43) Data da Publicação: 17/04/2012
(RPI 2154)

(51) *Int.Cl.:*
C08J 7/04
C09D 167/02
C09D 167/04
B32B 27/36

(54) Título: FILMES COM MÚLTIPLAS CAMADAS, RECIPIENTE VEDADO, MÉTODO DE ELABORAÇÃO DE UM FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO

(30) Prioridade Unionista: 14/07/2006 US 60/831,016

(73) Titular(es): DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP

(72) Inventor(es): FENGHUA DENG

(74) Procurador(es): ANA PAULA SANTOS CELIDONIO

(86) Pedido Internacional: PCT US2007015800 de 11/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/008381 de 17/01/2008

(57) Resumo: FILMES COM MÚLTIPLAS CAMADAS, RECIPIENTE VEDADO, MÉTODO DE ELABORAÇÃO DE UM FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO. São descritos um filme com múltiplas camadas apropriado para vedação de recipientes tais como os utilizados para embalagem de alimentos e métodos de fabricação do filme. O filme é particularmente apropriado para vedação de recipientes fabricados com ácido poliláctico (PLA). O filme com múltiplas camadas inclui (a) um substrato que inclui uma camada base polimérica; e (b) sobre o substrato, uma camada termorretrátil que contém um copolímero ou homopolímero de PLA. A camada termorretrátil inclui ainda nela disperso um promotor de adesão ou, alternativamente o substrato inclui adicionalmente o promotor de adesão em uma camada sobre uma superfície da camada base polimérica entre a camada base e a camada termorretrátil e adjacente a elas. Um agente antinebulizante pode também ser incluído na camada termorretrátil ou sobre a superfície da camada termorretrátil no lado oposto ao substrato.



**“FILMES COM MÚLTIPLAS CAMADAS, RECIPIENTE VEDADO, MÉTODO
DE ELABORAÇÃO DE UM FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS E
COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO”**

O presente pedido reivindica prioridade do Pedido de Patente
5 Provisório Norte-Americano nº 60/831.016, depositado em 14 de julho de 2006,
cujo relatório descritivo integral é incorporado ao presente como referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Ácido poliláctico (PLA) é um polímero altamente biodegradável
que pode ser derivado de fontes naturais, tais como milho. O uso de PLA para
10 fabricação de bandejas de embalagem de alimentos é cada vez mais popular,
devido, ao menos em parte, à fácil biodegradabilidade e ao fato de que as
bandejas fabricadas com ele possuem taxas muito altas de permeabilidade a
umidade e oxigênio e, portanto, são apropriadas para embalagem de produtos
frescos. Bandejas feitas de PLA, entretanto, tendem a amolecer e deformar sob
15 temperaturas de até 40 °C. Devido a esta desvantagem, uma exigência
fundamental de filmes de tampa para uso sobre bandejas de PLA é que a
vedação a quente deve ser formada sob baixa temperatura (cerca de 93 °C)
com curto tempo de permanência (menos de dois segundos). Os filmes
vedantes convencionais não vedam a quente as bandejas de TLA sob
20 temperaturas suficientemente baixas ou a resistência da vedação a quente
deteriora-se ao longo do tempo após a elaboração da vedação. Filmes de PLA
coextrudados que possuem uma camada de PLA amorfo e uma camada de
PLA cristalino podem ser vedados a bandejas de PLA sob baixa temperatura,
mas esses filmes são tipicamente muito frágeis e rasgam-se facilmente, não
25 correndo bem em linhas de embalagem, especialmente sob altas velocidades.
Conforme indicado acima, seria benéfico fornecer um filme de tampa que
atendesse as necessidades de desempenho de vedação para uso sobre
bandejas de PLA e o desempenho de capacidade de processamento de filme

necessário para uso comercial prático.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção fornece um filme com múltiplas camadas que inclui:

- 5 a. um substrato que inclui uma camada base polimérica; e
- b. sobre o substrato, uma camada termorretrátil que inclui um polímero de PLA. A camada termorretrátil inclui ainda nela dispersa um promotor de adesão ou o substrato inclui adicionalmente um promotor de adesão em uma camada sobre uma superfície da camada base polimérica
- 10 entre a camada base polimérica e a camada termorretrátil e adjacente a elas.

Em um outro aspecto, a presente invenção fornece um recipiente vedado que inclui um recipiente que possui uma abertura, em que a abertura é vedada com um filme com múltiplas camadas conforme descrito imediatamente

15 acima sobre o lado do filme que contém a camada termorretrátil.

Em ainda outro aspecto, a presente invenção fornece um método de elaboração de um filme com múltiplas camadas. O método inclui:

- a. aplicação de um líquido de revestimento a um substrato que inclui uma camada base polimérica, em que o líquido de revestimento
- 20 inclui um solvente e um polímero de PLA, em que o líquido de revestimento inclui adicionalmente um promotor de adesão ou o substrato inclui adicionalmente um promotor de adesão em uma camada sobre uma superfície da camada base polimérica para receber o líquido de revestimento; e
- b. remoção do solvente para formar uma camada
- 25 termorretrátil que inclui o polímero de PLA.

Em um aspecto adicional, a presente invenção fornece uma composição de revestimento que inclui um polímero de PLA, copoliéster e um solvente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O inventor descobriu que adesão adequadamente forte de polímeros de PLA a tereftalato de polietileno (PET) e muitos outros substratos é muito difícil de ser atingida utilizando métodos conhecidos antes da presente invenção. Para abordar esta e outras questões, filmes com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção incluem um substrato que compreende uma camada base polimérica e, sobre o substrato, uma camada termorretrátil que compreende um polímero de PLA. Um ou ambos dentre a camada termorretrátil e o substrato compreendem adicionalmente um promotor de adesão que aumenta a adesão entre o polímero de PLA e a camada base polimérica, mantendo ao mesmo tempo boas características termorretráteis sob baixa temperatura. A menos que indicado em contrário, a expressão “polímero de PLA”, da forma utilizada no presente, inclui homopolímeros de ácido láctico e copolímeros de ácido láctico que compreendem pelo menos 30% molar de unidades de repetição de ácido láctico. Caso o substrato compreenda o promotor de adesão como uma camada, aquela camada pode ser formada em linha durante o processo de fabricação de camada base polimérica ou fora de linha após a elaboração da camada base polimérica. Geralmente, um material polimérico que será utilizado em uma camada termorretrátil (ou seja, um polímero “termorretrátil”) será um polímero termoplástico que possui temperatura de amolecimento pelo menos 50 °F mais baixa que a da camada base polimérica, tipicamente pelo menos 100 °F mais baixa e, mais tipicamente, pelo menos 150 °F mais baixa. O ponto de amolecimento é preferencialmente acima de 10 °C.

Caso o promotor de adesão seja disperso na camada termorretrátil, a dispersão pode assumir a forma de uma solução homogênea ou a camada termorretrátil pode compreender uma fase polimérica dispersa e uma fase polimérica contínua que possui uma composição diferente. Em

algumas realizações, o promotor de adesão constitui mais de 50% em peso de uma das mencionadas fases e o polímero de PLA constitui mais de 50% em peso da outra das mencionadas fases. O promotor de adesão pode ser disperso no polímero de PLA ou vice-versa. Acredita-se que a presença de uma aparência opaca na camada termorretrátil de algumas realizações da presente invenção indique a presença de fases poliméricas com composição diferente. Um exemplo de formulação que fornece essa aparência e bom desempenho termorretrátil, após secagem sobre o substrato, consiste de 30% de um polímero de PLA amorfo (PLA 4060D, um polímero de ácido D, L-polilático adquirido da Nature Works LLC de Minnetonka, MN) e 70% de um copoliéster (ácido azelaico/ácido tereftálico/etileno glicol, 45/55/100 equivalentes molares).

O inventor descobriu que, por meio de seleção cuidadosa do promotor de adesão, é possível elaborar filmes com múltiplas camadas que podem ser vedados a itens de PLA tais como bandejas sob temperaturas suficientemente baixas para que o PLA não seja distorcido, fornecendo ao mesmo tempo boa adesão entre a camada de polímero de PLA e o substrato. Além disso, devido, ao menos parcialmente, à presença de uma camada base polimérica mecanicamente forte, estes filmes exibem tipicamente excelente capacidade de processamento em linhas de embalagem.

Filmes com múltiplas camadas com qualquer espessura podem ser utilizados de acordo com a presente invenção. Tipicamente, a camada base polimérica pode encontrar-se em uma faixa de 12 a 120 micra de espessura. A camada termorretrátil estará tipicamente em uma faixa de 0,5 a 20 micra de espessura, mais tipicamente 2,0 a 10 micra de espessura. Estas camadas termorretráteis relativamente finas podem ser tipicamente produzidas por meio de revestimento de solução e pode ser difícil atingi-las por meio de outros processos tais como revestimento por extrusão ou revestimento por

coextrusão. Uma desvantagem de polímeros de PLA de processamento por extrusão é a necessidade de secar previamente o polímero para evitar degradação térmica. Esta etapa adicional pode ser eliminada quando o polímero de PLA for aplicado por meio de revestimento de solução sob condições típicas, ou seja, em uma temperatura de processamento abaixo da temperatura de degradação térmica do polímero de PLA. Caso haja uma camada promotora da adesão separada entre o polímero de PLA e a camada base polimérica, ela tipicamente estará em uma faixa de 0,02 a 5 micra de espessura.

10 Caso a camada termorretrátil inclua um promotor de adesão dissolvido ou nela disperso de outra forma, a quantidade de promotor de adesão será tipicamente de pelo menos 1% em peso, mais tipicamente pelo menos 10% em peso e, ainda mais tipicamente, pelo menos 20% em peso ou até pelo menos 30% em peso do peso combinado de promotor e polímero de PLA. A quantidade será tipicamente de, no máximo, 90% em peso, mais tipicamente no máximo 70% em peso e, ainda mais tipicamente, no máximo 40% em peso. Nas realizações da presente invenção em que se deseja que a camada termorretrátil seja relativamente transparente (não opaca), a quantidade relativa de promotor de adesão x polímero de PLA pode ser adequadamente um pouco mais baixa. A quantidade de promotor de adesão pode ser, por exemplo, tipicamente de pelo menos 20% em peso, mais tipicamente pelo menos 30% em peso e, ainda mais tipicamente, cerca de 40% em peso do peso combinado de promotor e polímero de PLA. A quantidade será tipicamente de, no máximo, 60% em peso, mais tipicamente no máximo 50% em peso. Caso se deseje evitar a formação de gotículas de umidade sobre a superfície do filme quando utilizado em um ambiente que incentive essa formação (tal como embalagem de alimentos refrigerados), pode-se também utilizar um agente antinebulizante, conforme descrito adicionalmente

abaixo. Os componentes que compõem o filme com múltiplas camadas serão agora discutidos em detalhes, seguidos por uma descrição de como os filmes podem ser elaborados e alguns usos típicos desses filmes.

CAMADA TERMORRETRÁTIL

5 A camada termorretrátil inclui pelo menos um polímero de PLA. Tipos apropriados de polímeros de PLA para uso de acordo com a presente invenção podem ser qualquer variedade conhecida na técnica e podem incluir homopolímeros e copolímeros de ácido láctico. Os comonômeros apropriados incluem aqueles de acordo com a fórmula $\text{HOC}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, em que
10 cada R^1 e R^2 é individualmente H ou um grupo $\text{C}_1\text{-C}_5$ substituído ou não substituído e n é um número inteiro de 0 a 10. O polímero de PLA pode ser amorfo (ou seja, pelo menos 90% amorfo por meio de Calorimetria de Varrimento Diferencial) ou pode possuir cristalinidade substancial. Tipicamente, ele será no máximo 50% cristalino e, mais tipicamente, no máximo 20%
15 cristalino. O polímero de PLA pode ser um homopolímero de ácido láctico, que pode ser um ou mais dos polímeros morfologicamente distintos a seguir: ácido D-poliláctico, ácido L-poliláctico, ácido D,L-poliláctico e ácido meso-poliláctico. Ácido D-poliláctico e ácido L-poliláctico são polímeros de ácidos enantioméricos puros correspondentes e são polímeros opticamente ativos.
20 Ácido D,L-poliláctico é fabricado com ácido láctico racêmico, ou seja, um copolímero de ácido D-poliláctico e ácido L-poliláctico que possui uma conformação bem definida de unidades de ácido D e L-poliláctico. Ácido meso-poliláctico é um copolímero aleatório de ácido D-láctico e L-láctico equimolar. Sabe-se que a morfologia de um homopolímero de PLA é regida pela razão
25 entre isômero D e isômero L na cadeia principal de polímero. Tipicamente, quanto mais alto o teor de ácido D-láctico, menos cristalino é o polímero.

Qualquer dos métodos de polimerização conhecidos, tais como policondensação e polimerização de abertura de anéis, pode ser adotado para

a polimerização de ácido láctico. No método de policondensação, por exemplo, ácido L-láctico, ácido D-láctico ou uma mistura destes é submetido diretamente a desidropolicondensação por meios conhecidos na técnica. No método de polimerização de abertura de anéis, um lactídeo (ou seja, um dímero cíclico de ácido láctico) é submetido a polimerização na presença de um catalisador para formar ácido poliláctico. O lactídeo pode ser um dímero de ácido L-láctico, um dímero de ácido D-láctico ou um dímero misturado de ácido L-láctico e ácido D-láctico. Estes isômeros podem ser misturados e polimerizados para obter ácido poliláctico que possui qualquer composição e cristalinidade desejada.

10 Uma pequena quantidade de um agente extensor de cadeia, tal como um composto de diisocianato, um composto epóxi ou um anidrido ácido, pode ser utilizada para aumentar o peso molecular do polímero de PLA. O polímero pode apresentar-se em qualquer faixa de peso molecular, mas normalmente o peso molecular ponderal médio estará na faixa de 60.000 a 15 1.000.000 daltons. Tipicamente, caso o peso molecular seja de menos de 60.000, propriedades físicas apropriadas podem não ser obtidas. Por outro lado, caso o peso molecular seja de mais de 1.000.000, a viscosidade de fusão pode ser excessivamente alta, o que resulta em baixa capacidade de moldagem.

20 O polímero de PLA pode também ser um copolímero de ácido láctico com um ou mais comonômeros. Esses comonômeros, quando presentes, constituirão no total menos de 50% molar, tipicamente menos de 30% molar e, mais tipicamente, menos de 10% molar do polímero de PLA. Exemplos desses comonômeros incluem caprolactona; ácidos 25 hidroxicarboxílicos, tais como ácido glicólico, ácido 3-hidroxiбутírico, ácido 4-hidroxiбутírico, ácido 4-hidroxi-valérico e ácido 6-hidroxi-capróico; polióis, tais como etileno glicol, propileno glicol, butanodiol, neopentil glicol, poli(etileno glicol) (óis), glicerol e pentaeritritol; e poliácidos tais como ácido succínico,

ácido adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 5-sodiosulfoisoftálico e sulfoisoftalato de tetrabutílfosfônio. Em algumas realizações da presente invenção, prefere-se que o comonômero (se houver) seja biodegradável.

5 Em algumas realizações da presente invenção, o filme inclui um agente antinebulizante para reduzir ou eliminar a formação de nebulização da superfície interna do filme devido à formação de gotículas de água. O agente antinebulizante é disperso com a camada termorretrátil e/ou reside sobre uma superfície da camada termorretrátil oposta ao substrato. Em algumas

10 realizações, o agente antinebulizante pode ser parte da formulação que é utilizada para formar a camada termorretrátil e pode permanecer disperso em grande parte naquela parte ou pode aflorar para a superfície. Alternativamente, ele pode ser aplicado diretamente à superfície da camada termorretrátil por meio de mergulhamento, pulverização ou revestimento de outra forma,

15 tipicamente a partir de um solvente apropriado. Exemplos de agentes antinebulizantes apropriados incluem éteres graxos alcoxilados, tais como ATMER® 502, ésteres de sorbitan, tais como ATMER® 103, outros agentes ativos na superfície não iônicos, aniônicos e catiônicos conhecidos, tais como ésteres de ácidos graxos de polioxialquileno, fenóis alcoxilados, mono, di ou

20 triglicérides misturados, ésteres de ácido graxo de álcoois poli-hidróxi, outros compostos polialcoxilados e similares. Os produtos ATMER® são disponíveis por meio da Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY. Caso incluído na camada termorretrátil, o agente antinebulizante constituirá tipicamente cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso da camada, mais tipicamente cerca

25 de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso. Se aplicado diretamente à superfície da camada termorretrátil, a quantidade estará tipicamente na faixa de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso e, mais tipicamente, cerca de 0,1% em peso a cerca de 1% em peso com relação ao peso da camada

termorretrátil.

A camada termorretrátil pode incluir partículas inorgânicas, tais como sílica, e/ou aditivos de deslizamento, tais como cera e/ou dispersões de politetrafluoroetileno. Antioxidantes podem também ser incluídos em algumas aplicações. Em algumas realizações, a camada termorretrátil pode ser livre de plastificantes (tais como poliglicóis, poliéteres ou seus ésteres), aglutinantes e/ou cargas inorgânicas. A camada termorretrátil pode também, em algumas realizações, ser livre de poliésteres alifáticos diferentes do polímero de PLA.

PROMOTOR DA ADESÃO

Da forma utilizada no presente, a expressão “promotor de adesão” indica um material que, quando adicionado ao polímero de PLA na camada termorretrátil ou quando utilizado como uma camada intermediária entre a camada termorretrátil e a camada base polimérica, fornece à termorretração uma resistência de pelo menos 200 g/pol quando testada de acordo com o método (ii) do capítulo de Exemplos. Tipicamente, a resistência será de pelo menos 300 g/pol e, mais tipicamente, pelo menos 400 g/pol. Preferencialmente, o promotor de adesão fornece modo de falha coesiva em que, ao separar-se os filmes de acordo com o método (ii), a camada termorretrátil permanece com a camada base polimérica correspondente e a separação encontra-se dentro das camadas termorretráteis fundidas. Promotores de adesão apropriados incluem, mas sem limitar-se a copolímeros de etileno, tais como EVA (etileno-vinil acetato) e EMA (etileno-metil acrilato), e resinas aglutinantes tais como ésteres de breu.

Em algumas realizações, o promotor de adesão compreende uma resina de copoliéster. Da forma utilizada no presente, o termo “copoliéster” indica um poliéster derivado de pelo menos um (e preferencialmente apenas um) ácido dicarboxílico aromático e pelo menos um (e preferencialmente apenas um) ácido dicarboxílico alifático ou seu diéster alquila inferior (ou seja,

até quatorze átomos de carbono) com um ou mais glicóis. A formação do copoliéster é convenientemente efetuada por meio de métodos conhecidos de condensação ou intercâmbio de ésteres, sob temperaturas geralmente de até cerca de 275 °C. Exemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico e ácido 2,5, 2,6 ou 2,7-naftalenodicarboxílico. Exemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos são ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados com a fórmula geral $C_nH_{2n}(COOH)_2$ em que n é 2 a 8, tais como ácido succínico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico ou ácido pimélico, preferencialmente ácido sebácico, ácido adípico e ácido azelaico, de maior preferência ácido azelaico.

Em algumas realizações, o poliéster contém não mais de 90% de ácido dicarboxílico aromático (tal como ácido tereftálico) e pelo menos 10% de ácido dicarboxílico alifático, em que os percentuais são o percentual molar do teor total de diácido do poliéster. Tipicamente, a concentração do ácido dicarboxílico aromático é de pelo menos 55% molar e pode ser de 60% molar ou mais. Ela é tipicamente de não mais de cerca de 80% molar e, mais tipicamente, não mais de 70% molar e, mais tipicamente, não mais de 65% molar com base nos componentes de ácido dicarboxílico do copoliéster. A concentração do ácido dicarboxílico alifático no copoliéster é de tipicamente pelo menos 20% molar e, mais tipicamente, pelo menos 35% molar, mas será tipicamente de no máximo 45% molar com base nos componentes de ácido dicarboxílico do copoliéster. Quando expressas com base em peso, as quantidades relativas de ácido dicarboxílico alifático e aromático dependerão um pouco dos pesos moleculares de cada um, mas tipicamente estarão em pelo menos 55% de diácido aromático e, no máximo, 45% de diácido alifático em peso.

Glicóis apropriados incluem glicóis alifáticos, tais como alquilenoglicóis. Desta forma, glicóis apropriados incluem dióis alifáticos tais como

etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, neopentil glicol e 1,6-hexanodiol. Utiliza-se tipicamente etileno glicol ou 1,4-butanodiol. Os copoliésteres são tipicamente pelo menos 50% amorfos e podem ser completamente amorfos (ou seja, pelo menos 90% amorfos por meio de Calorimetria de Varrimento Diferencial).

Conforme observado anteriormente, o copoliéster pode ser disperso na camada termorretrátil junto com o polímero de PLA e/ou pode fazer parte do substrato ou seja, ele pode formar uma camada sobre a camada base polimérica.

CAMADA BASE POLIMÉRICA

A camada base polimérica pode compreender qualquer polímero formador de filme conhecido na técnica, desde que seja mecanicamente mais forte que os filmes fabricados apenas com homopolímeros de PLA. Exemplos incluem, mas sem limitar-se a filmes de poliéster, filmes de Nylon, filmes fabricados com copolímeros de polietileno ou etileno, filmes de polipropileno e filmes fabricados com materiais de PLA endurecidos.

Em algumas realizações da presente invenção, a camada base polimérica compreende uma camada de poliéster linear, tipicamente uma camada biaxialmente orientada. Tipicamente, o poliéster linear possuirá uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,5 a cerca de 0,8, em que cerca de 0,6 é a mais típica. Exemplos de filmes de poliéster incluem filme de tereftalato de polietileno (PET) orientado biaxialmente e filme de naftalato de polietileno (PEN) orientado biaxialmente.

É especialmente útil tereftalato de polietileno que tenha sido orientado biaxialmente e termorretrátil. Esse material é bem conhecido na técnica e é descrito, por exemplo, na Patente Norte-Americana nº 4.375.494 de Stokes, incorporada ao presente como referência.

Métodos de preparação de polímero tereftalato de polietileno são bem conhecidos dos técnicos no assunto e descritos em muitos textos, tais como *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, segunda edição, vol. 12, Wiley, NY, págs. 1-313. O polímero é tipicamente obtido por meio de
5 condensação do ácido dicarboxílico apropriado ou seu alquil diéster inferior com etileno glicol. Tereftalato de polietileno é formado a partir de ácido tereftálico ou seu éster e naftalato de polietileno é formado a partir de ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico ou seu éster.

Caso um filme de poliéster e copoliéster com duas camadas
10 coextrudadas seja utilizado como o substrato sobre o qual o polímero de PLA é revestido, o composto de filme com duas camadas pode ser convenientemente elaborado por meio de um processo que inclui extrusão múltipla por meio de um molde com múltiplos orifícios ou coextrusão das camadas compostas, tal como amplamente conforme descrito na Patente Norte-Americana nº
15 3.871.947, seguida por orientação molecular por meio de estiramento em uma ou mais direções e termorretração. Um processo e aparelho conveniente de coextrusão, conhecido como coextrusão de canais isolados, é descrito na Patente Norte-Americana nº 4.165.210 e no relatório descritivo de patente GB nº 1.115.007. O método compreende a extrusão simultânea de fluxos dos
20 primeiro e segundo poliésteres de dois extrusores diferentes, unindo os dois fluxos em um tubo que gera um condutor de um molde de extrusão e extrusão dos dois poliésteres juntos através do molde sob condições de fluxo de linha de fluxo, de forma que os dois poliésteres ocupem regiões distintas do fluxo sem misturar-se, por meio do quê é produzido um composto de filme.

25 Orientação biaxial da parte de tereftalato de polietileno do composto de filme pode ser obtida estirando-se o composto em sequência em duas direções mutuamente perpendiculares, tipicamente sob temperaturas na faixa de cerca de 78 a 125 °C. Geralmente, as condições aplicadas para

estiramento do composto podem funcionar para cristalizar parcialmente a primeira camada de união térmica e, nesses casos, prefere-se a termorretração do composto de filme sob restrição dimensional sob temperatura maior que a temperatura de fusão cristalina da primeira camada de união térmica, mas mais baixa que a temperatura de fusão cristalina da parte de tereftalato de polietileno. Permite-se ou causa-se em seguida o resfriamento do composto, tornando a primeira camada de união térmica essencialmente amorfa, mantendo-se ao mesmo tempo alta cristalinidade na parte de PET. A operação de estiramento é preferencialmente seguida, portanto, por termorretração sob restrições dimensionais, tipicamente sob uma temperatura na faixa de 150 a 250 °C. Processos convenientes de estiramento e termorretração são descritos na Patente Norte-Americana nº 3.107.139. Compostos de filme coextrudado do tipo descrito acima, que incorporam uma camada base de poliéster e uma camada de copoliéster sobre a camada base, são disponíveis comercialmente por meio da Dupont Teijin Films de Wilmington, DE sob o nome MELINEX® 301H. Conforme indicado acima, estes podem ser revestidos com um polímero de PLA de acordo com a presente invenção, com ou sem um copoliéster adicional incluído na formulação de revestimento de PLA.

PREPARAÇÃO DO FILME DE VEDAÇÃO COM MÚLTIPLAS CAMADAS

Filmes com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção podem ser elaborados por meio de revestimento do substrato polimérico com uma solução de polímero de PLA (que também contém opcionalmente um promotor de adesão) em um solvente. Conforme utilizado neste contexto, o termo "solvente" indica um veículo volátil para um ou ambos dentre o polímero de PLA e o promotor de adesão e a mistura resultante pode ser uma emulsão, microemulsão ou outra dispersão e pode também ser uma solução verdadeira no sentido estrito. Solventes apropriados incluem, mas sem limitar-se a água, tetraidrofurano, metil etil cetona, tolueno etc. Ao utilizar-se

água como o solvente, pode-se utilizar um emulsificante para elaborar uma emulsão ou microemulsão.

Caso se utilize um polímero de PDA isoladamente, o lado do substrato sobre o qual é revestido deve possuir uma camada promotora de adesão sobre ele. Pode-se utilizar, por exemplo, um filme de poliéster e copoliéster com múltiplas camadas (tipicamente duas camadas) coextrudado, embora possa também ser utilizado um filme de poliéster que contenha uma camada de poliéster revestida com solvente. Em qualquer dos casos, o polímero de PLA pode ser revestido em seguida sobre o substrato para fornecer o filme com múltiplas camadas.

Pode-se realizar o revestimento por meio de qualquer método conhecido na técnica, incluindo, por exemplo, medição reversa e gravura. O inventor descobriu que, utilizando um processo de revestimento de solução, é possível preparar filmes com múltiplas camadas que possuem camadas termorretráteis relativamente finas (tais como de 0,5 a 20 micra). Essas camadas relativamente finas são frequentemente de difícil obtenção por meio de outros métodos, tais como revestimento por extrusão ou coextrusão. Desta forma, a presente invenção disponibiliza filmes com múltiplas camadas com alta razão entre área e peso em comparação com estruturas fabricadas por meio de outros processos tais como laminação ou revestimento por extrusão. Além disso, uma camada termorretrátil mais fina pode também fornecer uma vedação mais facilmente removível (descascável), o que pode ser uma vantagem em algumas aplicações, tais como a vedação de recipientes de alimentos embalados.

25

USOS DO FILME VEDANTE COM MÚLTIPLAS CAMADAS

Conforme indicado acima, os filmes de acordo com a presente invenção podem apresentar uso específico como filmes de tampa para recipientes na vedação de recipientes tais como bandejas de PLA.

Tipicamente, essas bandejas ou outros recipientes serão fabricados com homopolímero de ácido polilático, mas copolímeros de ácido láctico com comonômeros (que incluem, mas sem limitar-se aos mencionados acima com relação ao polímero de PLA utilizado na camada termorretrátil) também podem ser utilizados de acordo com a presente invenção. Outros tipos de recipientes, entretanto, podem também ser vedados com estes filmes e esses usos também são contemplados de acordo com a presente invenção. Essencialmente qualquer recipiente que possui uma abertura pode ser vedado com um filme com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção sobre o lado do filme que contém a camada termorretrátil.

EXEMPLOS

TESTE DE AMOSTRAS

Os métodos de teste a seguir foram utilizados nos exemplos que se seguem:

(i) A resistência à termorretração de uma bandeja é medida conforme segue. O filme é vedado, por meio da camada termorretrátil, a uma folha padrão de elaboração de bandeja de PLA em uma máquina termorretrátil a 93 °C sob pressão de 35 psi por meio segundo. Fitas (25 mm de largura) da bandeja e filme vedado são cortadas a 90° da vedação e a carga necessária para separar a vedação é medida utilizando um Instron em operação em velocidade de cabeça cruzada de 0,25 mm⁻¹. O procedimento geralmente é repetido por quatro vezes e é calculado um valor médio de cinco resultados.

(ii) A resistência à termorretração do filme composto a si próprio é medida por meio de posicionamento e aquecimento das camadas termorretráteis de duas amostras do filme a 110 °C por meio segundo sob pressão de 35 psi. O filme vedado é resfriado à temperatura ambiente e o composto vedado é cortado em fitas com 25 mm de largura. A resistência à termorretração é determinada por meio de medição da força necessária sob

tensão linear por unidade de largura da vedação para separar as camadas do filme em uma velocidade constante de $0,25 \text{ mmin}^{-1}$.

(iii) O percentual de cristalinidade pode ser medido por meio de Calorimetria de Varrimento Diferencial. Uma amostra de 5 mg tomada do filme é aquecida de 0 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C/minuto}$ em um calorímetro de varrimento diferencial Perkin Elmer DSC7B. O percentual de cristalinidade considera que a cristalinidade está presente em todas as amostras.

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Preparação de solução de revestimento nº 1: 99 g de PLA 4060D (um polímero de ácido D,L-polilático com baixa cristalinidade adquirido da NatureWorks LLC de Minnetonka, MN), 0,5 g de agente antibloqueador KEMAMIDE E (adquirido da Witco) e agente deslizante SYLOID 244 (adquirido da W. R. Grace) foram adicionados a 500 g de tetraidrofuran (THF). A mistura foi agitada por trinta minutos para elaborar a solução de revestimento nº 1.

Preparação de solução de revestimento nº 2: 69 g de PLA 4060D, 30 g de um copoliéster de ácido azelaico, ácido tereftálico e etileno glicol (45/55/100 equivalentes molares), 0,5 g de KEMAMIDE E e 0,5 g de SYLOID 244 foram adicionados a 400 g de THF. A mistura foi agitada por trinta minutos para elaborar a solução de revestimento nº 2.

Amostra 1: a solução de revestimento nº 1 foi revestida sobre filme MYLAR E 92 gauge (filme de tereftalato de polietileno orientado biaxialmente, fabricado pela DuPont Teijin Films) por meio de um processo de revestimento de rolo frontal. O espaço do rolo foi ajustado para atingir um peso de revestimento seco de 8 g/m^2 . O revestimento úmido foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por um minuto.

Amostra 2: a solução de revestimento nº 1 foi revestida sobre filme MYLAR 1000L (filme de tereftalato de polietileno orientado biaxialmente que contém uma camada de copoliéster, fabricado pela DuPont Teijin Films)

por meio de um processo de revestimento de rolo frontal. O espaço do rolo foi ajustado para atingir um peso de revestimento seco de 8 g/m^2 . O revestimento úmido foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por um minuto.

5 Amostra 3: a solução de revestimento nº 2 foi revestida sobre filme MYLAR E 92 gauge fabricado pela DuPont Teijin Films por meio de um processo de revestimento de rolo frontal. O espaço do rolo foi ajustado para atingir um peso de revestimento seco de 8 g/m^2 . O revestimento úmido foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por um minuto.

10 Amostra 4: a solução de revestimento nº 2 foi revestida sobre filme MYLAR 1000L fabricado pela DuPont Teijin Films por meio de um processo de revestimento de rolo frontal. O espaço do rolo foi ajustado para atingir um peso de revestimento seco de 8 g/m^2 . O revestimento úmido foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por um minuto.

15 Os filmes preparados nas Amostras 1 a 4 foram termorretraídos em padrão de fabricação de bandejas de PLA e a si próprios de acordo com os métodos (i) e (ii) acima, respectivamente. As resistências de termorretração resultantes são exibidas na tabela a seguir, relatadas em g/pol.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Método (i) *	<100	450	475	850
Método (ii)	<200	420	320	600

* A vedação foi iniciada manualmente antes da abertura da amostra por meio de Instron.

20 Uma comparação das Amostras 1 e 2 demonstra que uma camada termorretrátil que contém apenas PLA apresentou melhor desempenho de termorretração sobre um filme base que contém uma camada intermediária de copoliéster (Amostra 2) que sobre um filme base sem uma camada de copoliéster intermediária (Amostra 1). Além disso, comparando-se as Amostras
25 1 e 3, observa-se que, na ausência de uma camada intermediária de

copoliéster, a adição de um copoliéster à camada termorretrátil de PLA (Amostra 3) gerou melhor resistência de termorretração que uma camada termorretrátil que contém apenas PLA (Amostra 1). Por fim, comparando-se a Amostra 4 com a Amostra 2 ou a Amostra 3, observa-se que a inclusão de copoliéster na camada termorretrátil de PLA e também como uma camada intermediária gerou melhor desempenho que qualquer delas isoladamente.

Embora a presente invenção seja ilustrada e descrita no presente com referência a realizações específicas, a presente invenção não se destina a limitar-se aos detalhes exibidos. Ao contrário, podem ser realizadas diversas modificações nos detalhes dentro do escopo e da faixa de equivalentes das reivindicações sem abandonar a presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, que compreende:

a. um substrato que compreende uma camada base polimérica; e

5 b. sobre o substrato, uma camada termorretrátil que compreende um polímero de PLA;

em que a camada termorretrátil compreende adicionalmente nela disperso um promotor de adesão ou em que o substrato compreende adicionalmente um promotor de adesão em uma camada sobre uma superfície da camada base polimérica entre a camada base polimérica e a camada termorretrátil e adjacente a elas.

2. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que a camada base polimérica compreende tereftalato de polietileno.

15 3. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que o substrato compreende a mencionada camada promotora de adesão e em que a camada promotora de adesão compreende um copoliéster.

20 4. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que o promotor de adesão é um copoliéster e é disperso na camada termorretrátil.

25 5. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 4, em que a quantidade de copoliéster encontra-se em uma faixa de 10 a 90% em peso do peso combinado do copoliéster e do polímero de PLA.

6. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 4, em que a camada termorretrátil compreende uma fase polimérica dispersa e uma fase polimérica contínua com composição diferente

dela, em que o promotor de adesão constitui mais de 50% em peso de uma das mencionadas fases e o polímero de PLA constitui mais de 50% em peso da outra das mencionadas fases.

5 7. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que a camada termorretrátil encontra-se em uma faixa de espessura de 0,5 a 20 micra.

8. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que a camada termorretrátil encontra-se em uma faixa de espessura de 2,0 a 10 micra.

10 9. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que a camada de poliéster compreende tereftalato de polietileno biaxialmente orientado.

15 10. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero de PLA é um copolímero ou homopolímero de PLA.

11. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero de PLA é no máximo 50% cristalino.

12. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero de PLA é amorfo.

20 13. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente um agente antinebulizante disperso com a camada termorretrátil ou sobre uma superfície da camada termorretrátil oposta ao substrato.

25 14. RECIPIENTE VEDADO, que compreende um recipiente que possui uma abertura, em que a abertura é vedada com um filme com múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 1 sobre o lado do filme que contém a camada termorretrátil.

15. RECIPIENTE VEDADO, de acordo com a reivindicação 14,

em que o recipiente é formado com copolímero ou homopolímero de ácido poliláctico.

16. MÉTODO DE ELABORAÇÃO DE UM FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, que compreende as etapas de:

5 a. aplicação de um líquido de revestimento a um substrato que compreende uma camada base polimérica, em que o líquido de revestimento compreende um solvente e um polímero de PLA, em que o líquido de revestimento compreende adicionalmente um promotor de adesão ou o substrato compreende adicionalmente um promotor de adesão em uma
10 camada sobre uma superfície da camada base polimérica para receber o líquido de revestimento; e

b. remoção do solvente para formar uma camada termorretrátil que compreende o polímero de PLA.

17. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que o substrato
15 compreende o mencionado promotor de adesão em uma camada sobre uma superfície da camada base polimérica, em que a etapa de aplicação do líquido de revestimento compreende a sua aplicação à superfície que contém o promotor de adesão.

18. MÉTODO, conforme a reivindicação 17, em que o promotor
20 de adesão compreende um copoliéster.

19. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que a camada base polimérica compreende uma camada de tereftalato de polietileno.

20. MÉTODO, conforme a reivindicação 19, em que a camada base polimérica compreende uma camada de tereftalato de polietileno
25 biaxialmente orientada.

21. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que o líquido de revestimento compreende o mencionado promotor de adesão.

22. MÉTODO, conforme a reivindicação 21, em que o promotor

de adesão compreende um copoliéster.

23. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que a camada termorretrátil encontra-se na faixa de 0,5 a 20 micra de espessura.

24. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que a camada
5 termorretrátil encontra-se na faixa de 2,0 a 10 micra de espessura.

25. MÉTODO, conforme a reivindicação 18, em que o copoliéster é um copoliéster termorretrátil.

26. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que o polímero de PLA é no máximo 50% cristalino.

10 27. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que o polímero de PLA é amorfo.

28. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que o polímero de PLA é um copolímero ou homopolímero de PLA.

15 29. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, em que o líquido de revestimento compreende adicionalmente um agente antinebulizante.

30. MÉTODO, conforme a reivindicação 16, que compreende adicionalmente, após a etapa (b), uma etapa (c) de aplicação de um agente antinebulizante à camada termorretrátil.

20 31. FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS, preparado por meio do método de acordo com a reivindicação 16.

32. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, que compreende um polímero de PLA, um copoliéster e um solvente.

25 33. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 32, em que a quantidade de copoliéster encontra-se em uma faixa de 10 a 90% em peso do peso combinado do copoliéster e do polímero de PLA.

RESUMO**“FILMES COM MÚLTIPLAS CAMADAS, RECIPIENTE VEDADO, MÉTODO DE ELABORAÇÃO DE UM FILME COM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO”**

5 São descritos um filme com múltiplas camadas apropriado para vedação de recipientes tais como os utilizados para embalagem de alimentos e métodos de fabricação do filme. O filme é particularmente apropriado para vedação de recipientes fabricados com ácido poliláctico (PLA). O filme com múltiplas camadas inclui (a) um substrato que inclui uma camada base

10 polimérica; e (b) sobre o substrato, uma camada termorretrátil que contém um copolímero ou homopolímero de PLA. A camada termorretrátil inclui ainda nela disperso um promotor de adesão ou, alternativamente o substrato inclui adicionalmente o promotor de adesão em uma camada sobre uma superfície da camada base polimérica entre a camada base e a camada termorretrátil e

15 adjacente a elas. Um agente antinebulizante pode também ser incluído na camada termorretrátil ou sobre a superfície da camada termorretrátil no lado oposto ao substrato.