Assinado Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0907893-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0907893-2

(22) Data do Depósito: 04/02/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 03/09/2009

(51) Classificação Internacional: B32B 27/00; B32B 27/28.

(30) Prioridade Unionista: US 61/031,102 de 25/02/2008.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE LIGA ACRÍLICA TRANSPARENTE.

(73) Titular: ARKEMA FRANCE, Companhia Francesa. Endereço: 420 Rue D'Estienne D'orves Colombes 92700, FRANÇA(FR)

(72) Inventor: LESLIE A. COHEN; FLORENCE MEHLMANN.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 04/02/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 15/01/2019

Assinado digitalmente por:
Alexandre Gomes Ciancio
Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"COMPOSIÇÃO DE LIGA ACRÍLICA TRANSPARENTE"

Campo da Invenção

[0001] A invenção se refere a composições de liga acrílica que são transparentes e têm excelente resistência química e ao impacto. A liga acrílica é especialmente útil em aplicações biofarmacêuticas e médicas nas quais a composição requer resistência ao álcool isopropílico, lipídeos e impacto. O conteúdo da liga acrílica consiste em uma combinação fundida de um copolímero acrílico de alto peso molecular, fluoreto de polivinilideno, modificador de impacto opcional e outros aditivos.

Fundamentos da Invenção

[0002] Composições acrílicas e artigos fabricados por meio delas são bem conhecidos pela sua claridade, cor cintilante e brilho de superfície. Os materiais acrílicos também tendem a ter baixa resistência ao impacto ou caráter quebradiço, e têm resistência química marginal a agentes médicos/biofarmacêuticos.

[0003] Os materiais plásticos têm sido usados em aplicações médicas e biofarmacêuticas. Estas aplicações requerem transparência e um nível alto de resistência ao impacto, bem como resistência química a lipídeos e solventes – em particular álcool isopropílico. A resistência química é testada, em geral, com o material sujeito a deformação. Os plásticos também devem possuir bom fluxo a temperaturas de processamento normal, para formar artigos. Os artigos de plástico podem ser reutilizáveis (esterilizáveis) ou artigos de utilização única.

[0004] Copolímeros de acrílicos com estireno têm sido usados em aplicações médicas e biofarmacêuticas. O estireno permite formar um material que pode escoar facilmente durante o processamento, e também contribui para a resistência química.

[0005] A US 5.2219.931 descreve combinações de fluoreto de polivinilideno (de preferência 4 – 50% em peso) com copolímeros acrílicos núcleo-casca (de preferência 50 – 96% em peso) para fabricar misturas poliméricas aptas a serem processadas de modo termoplástico e resistentes a solventes. A referência descreve polímeros acrílicos que são altamente reticulados, e não polímeros metacrílicos de metila não reticulados.

[0006] A US 6.689.827 descreve materiais transparentes de moldagem termoplástica resistentes ao impacto nos quais o polímero da matriz é uma combinação de copolímeros metacrilato de metila/acrilato e estireno/acrilonitrila.

[0007] O WO 2007/064529 descreve composições de proteção contendo níveis baixos de fluoreto de polivinilideno. A referência não reconhece a necessidade de auxiliares do fluxo no processamento de composições acrílicas de alto peso molecular.

[0008] Polímeros de fluoreto de polivinilideno têm sido usados para modificar polímeros acrílicos, como os descritos na US 4.868.036 que têm de 10 a 45 porcento em peso de polímero de fluoreto de polivinilideno, e na US 2007/0185270 com 30 – 95% em peso de polímero fluorado.

[0009] A US 5.599.863 descreve a utilização de polialquileno glicóis selecionados para além de hidroxiltolueno butilado para melhorar a esterilização por radiação gama de polímeros acrílicos.

[0010] É necessário um material termoplástico todo acrílico, sem estireno ou outros comonômeros, que cumpra os padrões de desempenho em aplicações médicas e biofarmacêuticas atuais. Os critérios principais são alta resistência a solventes (álcool isopropílico) e resistência a lipídeos. A resistência a lipídeos inclui resistência aos lipídeos mais agressivos muitas vezes presentes em aplicações de uso doméstico, isto é, para drogas para câncer. A composição também deve ter boas propriedades de fluxo no processamento, para formar partes intrincadas. Por exemplo, a geração mais recente de drogas oncológicas (para câncer) emprega lipídeos como transportador para introduzir a droga no corpo. Os policarbonatos resistentes a lipídeos mais comuns foram aperfeiçoados para cumprir o requisito crescente de emulsões lipídicas destinadas à administração de agentes farmacêuticos não solúveis em água. No entanto, de acordo com fabricantes de dispositivos médicos, estas qualidades de PC ainda têm um desempenho deficiente.

[0011] De modo surpreendente, verificou-se que uma matriz copolimérica só de acrílico de peso molecular relativamente alto, combinada com uma pequena quantidade de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e outros aditivos, pode prover a

resistência química, claridade e fluxo requeridos para cumprir os requisitos da indústria de um material plástico transparente. A técnica anterior não menciona um copolímero acrílico que melhore o comportamento de processamento da massa em fusão sem prejudicar a resistência química de uma formulação acrílica de impacto. Desenvolve-se um polímero de liga acrílica transparente de qualidade médica de impacto que oferece resistência química excepcional retendo as propriedades desejáveis de um material termoplástico acrílico sem base em estireno de impacto.

Sumário da Invenção

[0012] A invenção refere-se a uma composição de liga acrílica transparente que compreende:

a) de 80 a 96 porcento em peso de uma matriz de composição de copolímero acrílico compreendendo um copolímero acrílico com um peso molecular médio ponderal maior do que 100.000 g/mol, em que o referido copolímero acrílico compreende de 90 a 99,5 porcento em peso de unidades de monômero de metacrilato de metila e de 0,5 a 10 porcento em peso de unidades de monômero de acrilato de C_{1-4} alquila ou metacrilato de alquila;

b) de 3 a 15 porcento em peso de um auxiliar de processamento de (met)acrilato de polialquila de baixo peso molecular;

c) de 0 a 3 porcento em peso de polietileno glicol;

d) de 1 a 5 porcento em peso de fluoreto de polivinilideno,

em que o total completa 100 porcento.

[0013] A matriz da composição de copolímero acrílico pode consistir em um copolímero acrílico de impacto modificado.

[0014] Descrição Detalhada da Invenção

[0015] A composição de liga só de acrílico da invenção é um copolímero acrílico de alto peso molecular, que opcionalmente pode ser um copolímero acrílico de impacto modificado, combinado com 2 a 5 porcento em peso de um polímero de fluoreto de polivinilideno, e agentes de melhoramento do fluxo. A composição específica provê um equilíbrio de comportamento de processamento da massa em

fusão e resistência química.

[0016] A matriz da composição de copolímero acrílico da invenção é composta de um copolímero acrílico e, opcionalmente, um ou mais modificadores de impacto.

[0017] O copolímero acrílico constitui 80 a 96 porcento em peso da liga acrílica. O copolímero acrílico é um copolímero de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal maior do que 100.000 e, de preferência, maior do que 125.000, e menor do que 400.000, de preferência menor do que 250.000.

[0018] O copolímero acrílico da invenção é, de preferência, um copolímero ou terpolímero formado por 90 a 99,5 porcento em peso, de preferência 95 a 99,5 porcento em peso, de unidades monoméricas de metacrilato de metila, e de 0,5 a 10 porcento em peso, de preferência 0,5 a 5 porcento em peso, de monômeros de metacrilato de alquila e/ou acrilato de alquila. Outros monômeros de metacrilato e acrilato úteis na mistura de monômeros incluem, mas não estão limitados a monômeros de acrilato de metila, acrilato de etila e metacrilato de etila, acrilato de butila e metacrilato de butila, metacrilato e acrilato de isso-octila, acrilato de laurila e metacrilato de laurila, acrilato de estearila e metacrilato de estearila, acrilato e metacrilato de isobornila, acrilato e metacrilato de metoxietila, acrilato e metacrilato de 2-etoxietila, acrilato e metacrilato de dimetilamino-etila. Ácidos alquil(met)acrílicos, como o ácido metilacrílico e ácido acrílico, podem ser úteis para a mistura de monômeros. Também podem ser usados níveis baixos de monômeros multifuncionais como agentes de reticulação, de que não afetem adversamente o comportamento de processamento do polímero. Monômeros de reticulação adequados incluem, mas não estão limitados, por exemplo, a metacrilato de alila, acrilato de alila, divinilbenzeno, dimetacrilato e diacrilato de etileno glicol, triacrilato e trimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de butileno glicol, metacrilato de glicidila, isocianurato de trialila, N-hidroximetil acrilamida, N,N-metileno diacrilamida e dimetacrilamida, citrato de trialila, triacilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dietileno glicol divinil éter, e semelhantes.

[0019] O copolímero pode ser em bloco ou aleatório, com qualquer arquitetura, sendo preferido um copolímero aleatório.

[0020] Uma matriz preferida de copolímero acrílico é um copolímero aleatório contendo 95 a 99,5 porcento em peso de unidades de monômero metacrilato de metila e 0,5 a 5 porcento em peso, com maior preferência 0,5 a 4 porcento em peso, de unidades de monômero acrilato de alquila. Em uma forma de realização, o copolímero é um copolímero aleatório com 97 a 99,5 porcento em peso de unidades de monômero metacrilato de metila e 0,5 a 3 porcento em peso de unidades de monômero acrilato de etila.

[0021] Opcionalmente, um ou mais modificadores de impacto podem ser dispersados na composição de copolímero acrílico. Se estiverem presentes na liga, os modificadores de impacto constituem de 10 a 66 porcento em peso, de preferência de 30 a 60 porcento em peso e com maior preferência de 40 a 55 porcento em peso. O copolímero acrílico constitui de 30 a 70 porcento em peso de uma matriz de composição acrílica de impacto modificado. Em uma forma de realização preferida, a porção não reticulada do modificador de impacto é toda acrílica. O modificador de impacto pode ter uma estrutura núcleo-casca ou pode consistir em um ou mais copolímeros em bloco. Modificadores preferidos de impacto são polímeros núcleo-casca de múltiplas camadas e copolímeros em bloco com pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole. Os modificadores de impacto núcleo-casca (múltiplas camadas) podem ter um núcleo mole (borracha ou elastomérico) e uma casca dura; um núcleo duro recoberto com uma camada elastomérica mole, e uma casca dura, ou outra morfologia núcleo-casca conhecida na área. As camadas de borracha são compostas de polímeros com baixa transição vítrea (Tg), incluindo mas não se limitando a acrilato de butila (BA), acrilato de etil-hexila (EHA), butadieno (BD), BD/estireno, acrilato de butila/estireno, e muitas outras combinações. Em uma forma de realização preferida, o modificador de impacto é um modificador núcleo-casca com um núcleo de acrilato de butila. Em uma forma de realização, o modificador de impacto núcleo-casca é um modificador de impacto de quatro estágios com base em acrilato de butila.

[0022] Em outra forma de realização, o modificador de impacto é um copolímero em bloco todo acrílico. O copolímero em bloco pode ser linear, ramificado,

configurado em estrela, favo, ou pode ter qualquer outra arquitetura polimérica. O bloco pode ser um dibloco, tribloco, ou pode conter múltiplos blocos. O copolímero em bloco pode ser formado por um processo de polimerização por radicais controlado (CRP). Uma vantagem de um copolímero em bloco é o fato de poder melhorar as características de fluxo da massa em fusão, comparado com um modificador de impacto núcleo-casca, e não afetar adversamente a claridade. Exemplos de copolímeros em bloco úteis podem ser encontrados em US 60/762655 (WO 07/89452), incorporado aqui por referência. Em uma forma de realização, um copolímero em tribloco de acrilato de butila/metacrilato de metila/acrilato de butila, formado por um processo de polimerização por radicais controlado, é adicionado à composição de liga para conferir propriedades melhoradas de resistência química, fluxo da massa em fusão e impacto sem afetar adversamente a óptica.

[0023] Para além do copolímero acrílico e modificadores de impacto, a liga acrílica da invenção contém 1 a 5 porcento em peso, de preferência 2 a 5 porcento em peso e com maior preferência 2 – 4 porcento em peso de um polímero fluoreto de polivinilideno. O polímero fluoreto de polivinilideno é, de preferência, um homopolímero, mas também pode ser um copolímero ou terpolímero com pelo menos 80 porcento em peso de unidades monoméricas de fluoreto de vinilideno e 0,5 a 20 porcento em peso de outros monômeros fluorados copolimerizáveis selecionados do grupo que consiste em tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, clorotrifluoro-etileno, hexafluoropropeno, fluoreto de vinila, penta-fluoropropeno, perfluorometil vinil éter, perfluoropropil vinil éter e qualquer outro monômero facilmente copolimerizável com fluoreto de vinilideno.

[0024] O polímero fluoreto de polivinilideno pode ser usado para corresponder ao índice de refração do modificador de impacto de múltiplos estágios e à matriz acrílica, de modo a produzir um produto transparente com névoa relativamente baixa. Isto será uma melhoria relativamente aos copolímeros de metacrilato de polimetila/estireno com modificadores de impacto MBS da técnica. O fluoreto de polivinilideno também permite condições de processamento a temperatura mais baixa, e provê dureza melhorada para resistência química melhorada sob

deformação, e comportamento melhorado de redução de cisalhamento em condições de processamento da massa em fusão. Não pretendendo ficar restringido por qualquer teoria particular, crê-se que o fluoreto de polivinilideno conduz a resistência química melhorada devido à sua estrutura química fluorada.

[0025] A liga acrílica transparente da invenção também inclui um ou mais auxiliares de processamento da massa em fusão para prover características aceitáveis de fluxo da massa em fusão. Auxiliares úteis de processamento da massa em fusão são os conhecidos na área para acrílico de impacto modificado e incluem, mas não estão limitados a estes, copolímeros de metacrilato de poli(alquila) de baixo peso molecular e polialquil-glicóis.

[0026] Copolímeros de (met)acrilato de polialquila de baixo peso molecular incluem polímeros com dois ou mais monômeros acrílicos, incluindo copolímeros e terpolímeros. Os copolímeros de (met)acrilato de polialquila estão presentes na liga da invenção a um nível de 3 a 15 porcento em peso, de preferência de 5 a 12 porcento em peso. Em uma forma de realização, o copolímero acrílico é um copolímero poli(metacrilato de butila/metacrilato de metila). Foi verificado que este copolímero confere processamento melhorado da massa em fusão sem prejudicar a resistência química e propriedades ópticas.

[0027] Polialquil glicóis, como polietileno glicol e polipropileno glicol, podem ser opcionalmente usados como auxiliares adicionais de processamento da massa em fusão. Os polialquil glicóis estão presentes na liga da invenção a um nível de 0 a 3 porcento em peso. Um polialquilglicol preferido é polietileno glicol (PEG 3500), que também confere processamento melhorado da massa em fusão sem afetar adversamente a resistência química e propriedades ópticas. Em uma forma de realização, a composição de liga acrílica transparente está desprovida de qualquer polialquilglicol. Em outra forma de realização, a composição está desprovida de polietileno glicol.

[0028] Outros adjuvantes também podem estar presentes na composição de liga acrílica a níveis menores do que 2 porcento em peso. Alguns adjuvantes úteis incluem, mas não se limitam aos seguintes: lubrificantes, estabilizadores por

radiação gama, antioxidantes, pigmentos e corantes. Um lubrificante útil é álcool estearílico, o qual, em uma forma de realização, é usado a um nível de 0,5 porcento em peso. Estabilizadores por radiação gama, como é conhecido na área, podem ser usados para decrescer o efeito de radiação de esterilização no amarelecimento, e recuperação da composição de liga do estado amarelecido. Por exemplo, em uma forma de realização, é usado lactato de butila a um nível de 0,5 a 1 porcento em peso. Também podem estar presentes antioxidantes, como Irganox 126, para reduzir o amarelecimento da composição em condições de processamento da massa em fusão.

[0029] Os diferentes componentes da composição de liga podem ser combinados por qualquer meio conhecido na área. É especialmente preferida combinação da massa em fusão, incluindo combinação por extrusão. Os componentes podem ser combinados em qualquer ordem.

[0030] A composição de liga acrílica transparente da invenção oferece resistência química excepcional retendo as propriedades desejáveis, como névoa mais baixa, maior transmitância da luz, menor birrefringência, boas propriedades mecânicas, e outros benefícios relativamente a acrílicos da área de qualidade médica com base em acrílico/estireno. A transmitância da luz da liga da invenção é maior do que 80 porcento, de preferência maior do que 85 porcento, determinada com um colorímetro Hunterlab modelo D25 usando ASTM E1331 e ASTM E1164. O nível de névoa é menor do que 10 porcento, de preferência menor do que 5 porcento, determinado por ASTM D1003. Para além de menor névoa, estes polímeros de liga acrílica demonstram características superiores de resistência ao desgaste atmosférico e ausência de amarelecimento sob UV e iluminação de interiores, para além de capacidade de esterilização por irradiação gama ou óxido de etileno gasoso. Este material também demonstra resistência química melhorada sob deformação versus polímeros competitivos de impacto P(MMA/S)/MBS.

[0031] A liga acrílica transparente da invenção pode ser usada em muitas aplicações. Devido à transparência e resistência da liga a solventes (álcool isopropílico) e lipídeos, é especialmente útil em aplicações médicas e

biofarmacêuticas. Para além de utilizações médicas, a composição de liga acrílica com resistência química e ao impacto melhorada pode ser usada em outras aplicações onde a claridade e resistência química são importantes, tais como mas não se limitando a utensílios, gavetas e prateleiras de frigoríficos, artigos aptos a serem lavados na máquina da louça, brinquedos, piscinas e spas, etc.

[0032] Exemplos:

[0033] Os ingredientes na Tabela 1 (matriz acrílica, PVDF, modificador de impacto, lubrificante, antioxidante e quaisquer outros ingredientes) foram combinados por extrusão em uma extrusora de dupla rosca American Leistritz, com as seguintes condições de extrusão: T = 220 – 235ºC, pressão média na fieira cerca de 400 psi, velocidade da rosca cerca de 300 rpm. A taxa de produção da extrusora laboratorial é cerca de 5 libras (2,27 kg) por hora.

[0034] TABELA 1

Ingrediente	Intervalo de Percentagens em peso
PLEXIGLAS Q-clean	35-45
KYNAR 710	2-5
Modificador de impacto, com base em BA de 4 estágios (Arkema Inc.)	40-50
Paraloid B60 (Rohm and Haas)	5-15
PEG3350	0-2
Álcool estearílico	0,5
Lactato de Butila	0.9

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de liga acrílica transparente, caracterizada pelo fato de compreender:

a) de 80 a 96 porcento em peso de uma matriz de composição de copolímero acrílico compreendendo um copolímero acrílico com um peso molecular médio ponderal maior do que 100.000 g/mol, em que o referido copolímero acrílico compreende de 90 a 99,5 porcento em peso de unidades de monômero de metacrilato de metila e de 0,5 a 10 porcento em peso de unidades de monômero de acrilato de C1-4 alquila ou metacrilato de alquila;

b) de 3 a 15 porcento em peso de um auxiliar de processamento de (met)acrilato de polialquila de baixo peso molecular;

c) de 0 a 3 porcento em peso de polietileno glicol;

d) de 1 a 5 porcento em peso de fluoreto de polivinilideno,

em que o total completa 100 porcento.

2. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a referida matriz da composição de copolímero acrílico ser um acrílico de impacto modificado, em que a composição de copolímero acrílico compreende de 30 a 70 porcento em peso do referido copolímero acrílico e de 10 a 66 porcento em peso de um ou mais modificadores de impacto.

3. Composição de liga de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de compreender 35 a 45 porcento em peso do referido copolímero acrílico.

4. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o referido copolímero acrílico ter um peso molecular médio maior do que 125.000 g/mol.

5. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o referido copolímero acrílico compreender 95 a 99,5 porcento em peso de unidades de monômero metacrilato de metila e 0,5 a 5 porcento em peso de unidades de monômero acrilato de etila.

6. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender 40 a 50 porcento em peso do referido modificador de

impacto.

7. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o referido modificador de impacto ser um modificador de impacto núcleo-casca.

8. Composição de liga de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o núcleo do referido modificador de impacto compreender um polímero de acrilato de butila.

9. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o referido modificador de impacto compreender um copolímero acrílico em bloco formado por um processo de polimerização por radicais controlado.

10. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender 2 a 5 porcento em peso do referido fluoreto de polivinilideno.

11. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o referido fluoreto de polivinilideno ser um homopolímero.

12. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o referido fluoreto de polivinilideno ser um copolímero.

13. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a referida composição ter uma transmissão de luz maior do que 80 porcento, determinada com um colorímetro Hunterlab modelo D25 usando ASTM E1331 e ASTM E1164.

14. Composição de liga de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a referida composição ter um nível de névoa menor do que 10 porcento, determinado usando ASTM D1003.

15. Composição de liga de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a referida composição ter uma resistência química que é pelo menos dez vezes maior, mensurada ao longo do tempo sob deformação e exposição química, do que a mesma composição de impacto modificado sem fluoreto de polivinilideno (d) e o auxiliar de processamento (b).

16. Composição de liga da liga de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de a referida composição não conter polietileno glicol.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE LIGA ACRÍLICA TRANSPARENTE"

A invenção refere-se a composições de liga acrílica que são transparentes e têm excelente resistência química e ao impacto. A liga acrílica é especialmente útil em aplicações biofarmacêuticas e médicas nas quais a composição requer resistência ao álcool isopropílico, lipídeos e impacto. O conteúdo da liga acrílica consiste em uma combinação fundida de um copolímero acrílico de alto peso molecular, fluoreto de polivinilideno, modificador de impacto opcional e outros aditivos.