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

**(11) PI 0716444-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 04/09/2007

**(45) Data de Concessão:** 07/08/2018

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE CLORETO DE VINILIDENO, PROCESSOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO E PARA PREPARAR ARTIGOS, FILME DE MÚLTIPLAS CAMADAS OU DE UMA ÚNICA CAMADA, E, EMBALAGEM OU SACO

**(51) Int.Cl.:** C08F 14/08; C08F 214/08; C08J 5/18; C08L 27/08; C08L 67/04; C08K 5/1515

**(30) Prioridade Unionista:** 05/09/2006 FR 06/07798

**(73) Titular(es):** SOLVAY

**(72) Inventor(es):** PASCAL DEWAEL; CHRISTOPHE FRINGANT; YVES VANDERVEKEN

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 03/03/2009

“COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE CLORETO DE VINILIDENO, PROCESSOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO E PARA PREPARAR ARTIGOS, FILME DE MÚLTIPLAS CAMADAS OU DE UMA ÚNICA CAMADA, E, EMBALAGEM OU SACO”

**[0001]** A presente invenção se refere a uma composição de pelo menos um polímero de vinilideno, um processo para preparação de tal composição, um processo para preparação de artigos, em particular filmes, que incluem o uso de tal composição e também o filme compreendendo tal composição e a embalagem ou saco formado a partir deste filme.

**[0002]** Polímeros de cloreto de vinilideno são conhecidos por suas propriedades notáveis com relação a permeabilidade a gases e odores. Eles são frequentemente usados para produzir artigos, em particular filmes, usados para embalagens de alimentos e médicas.

**[0003]** Uma desvantagem dos polímeros de cloreto de vinilideno é que eles têm uma tendência a se decompor sob a ação do calor. É por esse motivo necessário considerar a sua estabilidade térmica para evitar este inconveniente. O processamento deles é, além disso, facilitado se a sua lubrificação é melhorada através da adição de um aditivo adequado. Até aqui, como certos aditivos podem ter um efeito nas propriedades de barreira destes polímeros, é, todavia importante se assegurar de que, depois da aditivação, eles tenham as características exigidas em termos de permeabilidade para gases e odores, em particular para oxigênio e para dióxido de carbono.

**[0004]** É também importante se assegurar de que os aditivos usados não vão migrar através da matriz do polímero, ou no caso de filmes de múltiplas camadas dos quais uma camada é produzida usando tal filme, entre as camadas dos referidos filmes. No último caso, estes compostos poderiam então desvantajosamente alcançar a superfície do filme e desse modo entrar em contato com o alimento ou medicação embalada com este filme. Tal situação não é somente indesejável a partir do ponto de vista sanitário, mas é também contra indicada pela maioria das regulamentações no campo de embalagens de alimentos e médicas. O precedente

por esse motivo revela a dificuldade que pode ser apresentada pela seleção de aditivos a serem incorporados nos polímeros de cloreto de vinilideno.

**[0005]** Entre estes, polímeros de ε-caprolactona são conhecidos por ter um efeito de plastificação nos polímeros de cloreto de vinilideno. A patente U. S. 3762979 descreve assim composições de polímero de cloreto de vinilideno contendo de 2 a 6% em peso, com relação ao peso do polímero de cloreto de vinilideno, de um polímero de ε-caprolactona distinguido por um peso molecular variando de 11 400 a 114 000 g/mol, por esse motivo sólido em temperatura ambiente. Estas composições são caracterizadas por um processamento melhorado e resistência adesiva quando elas são usadas como materiais adesivos para plásticos tecidos ou não tecidos. As composições podem compreender outros plastificantes comuns tais como sebacato de dibutila. O último é, todavia caracterizado, de uma maneira conhecida, pela grande desvantagem de migrar para a matriz do polímero e não é realmente recomendado. Este documento não menciona em lugar algum as características das composições em termos de barreira de oxigênio e dióxido de carbono ou estabilidade térmica.

**[0006]** Por esse motivo, ainda permanece a necessidade de se obter uma composição de pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno que seja caracterizada por uma estabilidade térmica alta a qual permite que sejam produzidos filmes que estão caracterizados pelas propriedades exigidas em termos de barreira de oxigênio e dióxido de carbono, em particular, que sejam caracterizados por uma estabilidade melhor de barreira durante o tempo e que além do mais não tenham problemas com a migração de aditivos.

**[0007]** Um objetivo da presente invenção é por esse motivo uma composição de polímero de cloreto de vinilideno compreendendo:

(A) pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno;

(B) de 1 a 50% em peso, com relação ao peso total da composição, de pelo menos um polímero de ε-caprolactona, dos quais pelo menos um é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol; e

(C) de 0,1 a 7% em peso, com relação ao peso total da composição,

de óleo de soja epoxidado.

**[0008]** A expressão “pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno” é entendida como significando que a composição compreende um ou mais deles. Preferivelmente ela compreende somente um do mesmo.

**[0009]** A expressão “polímero de cloreto de vinilideno” é entendida como significando copolímeros e também homopolímeros de cloreto de vinilideno. O polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção é vantajosamente um copolímero de cloreto de vinilideno.

**[0010]** A expressão “copolímero de cloreto de vinilideno” é entendida como significando copolímeros de cloreto de vinilideno que é o monômero principal, com pelo menos um comonômero com o qual ele é copolimerizável.

**[0011]** Entre estes comonômeros que são copolimerizáveis com cloreto de vinilideno, pode ser feita a menção não limitativa de cloreto de vinila, ésteres vinílicos, tal como, por exemplo, acetato de vinila, éteres vinílicos, ésteres e amidas de ácidos acrílicos, ésteres e amidas de ácidos metacrílicos, acrilonitrila, metacrilonitrila, estireno, derivados de estireno, butadieno, olefinas tais como, por exemplo, etileno e propileno, ácido itacônico e anidrido maleico, mas também tensoativos copolimerizáveis tais como ácido 2-acrilamida-2-metilpropanossulfonico (AMPS) ou um de seus sais, por exemplo, o sal de sódio, ácido 2-sulfoetilmetacrílico (2-SEM) ou um de seus sais, por exemplo, o sal de sódio, e o éster de fosfato de polipropileno glicol terminado em metacrilato (tal como o produto SIPOMER PAM – 200 da Rhodia) ou um de seus sais, por exemplo, o sal de sódio.

**[0012]** O polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção é preferivelmente um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% em peso e pelo menos um comonômero escolhido dentre cloreto de vinila e/ou pelo menos um monômero escolhido dentre anidrido maleico, ácido itacônico e monômeros (meta)acrílicos correspondendo a formula geral:

$$CH_2 = CR_1CR_2$$

em que é $R_1$ é escolhido dentre hidrogênio e o radical metila e $R_2$ é

escolhido dentre o radical –CN e o radical –CO- $R_3$ em que $R_3$ é escolhido dentre o radical OH, os radicais –O-$R_4$ com $R_4$ escolhido dentre radicais alquila lineares ou ramificados contendo de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo um ou mais radicais –OH, os radicais epoxialquila contendo de 2 a 10 átomos de carbono e os radicais alcoxialquila contendo um total de 2 a 10 átomos de carbono e finalmente $R_4$ é escolhido também dentre os radicais -$NR_5R_6$ em que $R_5$ e $R_6$ que são o mesmo ou diferentes são escolhidos dentre hidrogênio e os radicais alquila contendo de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente contendo um ou mais radicais -OH, os tensoativos copolimerizáveis acima mencionados e o éster de fosfato de polipropileno glicol terminado em metacrilato ou um de seus sais, por exemplo, o sal de sódio.

**[0013]** O polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção é preferivelmente um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% em peso e pelo menos um comonômero escolhido dentre cloreto de vinila e/ou pelo menos um monômero escolhido dentre os monômeros (meta)acrílicos correspondendo a formula geral:

$$CH_2 = CR_1CR_2$$

em que é $R_1$ é escolhido dentre hidrogênio e o radical metila e $R_2$ é o radical –CO- $R_3$ em que $R_3$ é escolhido dentre o radical OH, os radicais -O-$R_4$ com $R_4$ escolhido dentre radicais alquila lineares ou ramificados contendo de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo um ou mais radicais –OH, radicais epoxialquila contendo de 2 a 10 átomos de carbono e radicais alcoxialquila contendo um total de 2 a 10 átomos de carbono.

**[0014]** O polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção é mais preferivelmente particularmente um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% em peso e pelo menos um comonômero escolhido dentre os monômeros (meta)acrílicos correspondendo a formula geral:

$$CH_2 = CR_1CR_2$$

em que é $R_1$ é escolhido dentre hidrogênio e o radical metila e $R_2$ é o radical –CO- $R_3$ em que $R_3$ é escolhido dentre o radical OH e os radicais -O-$R_4$ com

$R_4$ escolhido dentre radicais alquila lineares ou ramificados contendo de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo um ou mais radicais –OH, radicais epoxialquila contendo de 2 a 10 átomos de carbono e radicais alcoxialquila contendo um total de 2 a 10 átomos de carbono.

**[0015]** Entre os comonômeros correspondendo a formula geral:

$$CH_2 = CR_1CR_2$$

menção pode ser feita a acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de 2-etil-hexila, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila, ácido acrílico e ácido metacrílico.

**[0016]** O polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção é mais preferivelmente particularmente um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% em peso e pelo menos um comonômero escolhido dentre acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila e metacrilato de 2-etil-hexila.

**[0017]** Um polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção que apresenta muitos bons resultados é um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% e acrilato de metila.

**[0018]** Vantajosamente a quantidade de cloreto de vinilideno nos copolímeros de cloreto de vinilideno varia de 50 a 95% em peso, preferivelmente de 60 a 95% em peso, preferivelmente particularmente de 70 a 95% em peso, e mais preferivelmente particularmente de 80 a 95% em peso.

**[0019]** Vantajosamente a quantidade de cloreto de vinila nos copolímeros de cloreto de vinilideno varia de 0,5 a 50% em peso, preferivelmente de 5 a 40% em peso, preferivelmente particularmente de 5 a 30% em peso e mais preferivelmente particularmente de 5 a 20% em peso.

**[0020]** Vantajosamente a quantidade de acrilato de metila nos copolímeros de cloreto de vinilideno varia de 5 a 50% em peso, preferivelmente de 5 a 40% em

peso, preferivelmente particularmente de 5 a 30% em peso e mais preferivelmente particularmente de 5 a 20% em peso.

**[0021]** Além de (A), (B) e (C), a composição de acordo coma invenção pode compreender outros compostos. Entre estes, pode-se mencionar estabilizadores de calor, colorantes, estabilizadores UV, carga mineral, lubrificantes ou auxiliares do processo, antioxidantes e removedores de cloro e oxigênio comumente usados.

**[0022]** Preferivelmente, a composição de polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a invenção consiste principalmente de:

(A) pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno;

(B) de 1 a 50% em peso, com relação ao peso total da composição, de pelo menos um polímero de ε-caprolactona, dos quais pelo menos um é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol; e

(C) de 0,1 a 7% em peso, com relação ao peso total da composição, de óleo de soja epoxidado.

**[0023]** A expressão “consiste principalmente de” é entendida como significando que, além dos compostos principais (A), (B) e (C), a composição de acordo com a invenção compreende somente compostos presentes em quantidades de traço e que não tem um efeito nas propriedades da composição.

**[0024]** Neste caso, (A) é também preferivelmente composto de um único polímero de vinilideno.

**[0025]** A expressão “polímero de ε-caprolactona” é entendida para denotar ambos os polímeros de ε-caprolactona (ou 2-oxepanona) e os copolímeros dele com pelo menos um outro comonômero.

**[0026]** Os polímeros de ε-caprolactona podem ter uma estrutura diferente um do outro. Desse modo, eles podem ter uma estrutura linear ou ramificada considerando, por exemplo, seu método de preparação, em particular o iniciador de polimerização usado. Quando eles têm uma estrutura ramificada, eles podem especialmente estar na forma de uma estrutura tendo 3 ou mesmo 4 ramificações. O final de sua cadeia pode ser grupos hidroxila ou mesmo grupos carboxílicos.

**[0027]** Dependendo do seu peso molecular, os polímeros de ε-caprolactona

podem estar na forma de um sólido (como pó ou grânulos), na forma de um produto viscoso (pasta, cera, etc.) ou na forma de um líquido em temperatura ambiente.

**[0028]** Geralmente, os polímeros de ε-caprolactona cujo peso molecular é maior do que 10000 g/mol estão na forma sólida em temperatura ambiente enquanto que aqueles cujo peso molecular é menor do que ou igual a 10000 g/mol estão em vez disso na forma de um produto viscoso ou um líquido.

**[0029]** A expressão “peso molecular” é entendida como significando o peso molecular médio numérico.

**[0030]** Os polímeros de ε-caprolactona cujo peso molecular é maior do que 10000 g/mol preferivelmente estão caracterizados por um peso molecular maior do que ou igual a 15 000 g/mol, preferivelmente particularmente maior do que ou igual a 20 000 g/mol. Estes mesmos polímeros preferivelmente são caracterizados por um peso molecular menor do que ou igual a 100 000 g/mol, preferivelmente particularmente menor do que ou igual a 80 000 g/mol.

**[0031]** Na composição de acordo com a invenção, pelo menos um polímero de ε-caprolactona é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol, preferivelmente menor do que ou igual a 9000 g/mol, preferivelmente particularmente menor do que ou igual a 8500 g/mol e mais preferivelmente particularmente menor do que ou igual a 8000 g/mol. Este ou estes polímeros preferivelmente são caracterizados por um peso molecular maior do que ou igual a 150 g/mol, preferivelmente particularmente maior do que ou igual a 200 g/mol.

**[0032]** Os polímeros de ε-caprolactona cujo peso molecular é menor do que ou igual a 10000 g/mol preferivelmente são caracterizados por uma viscosidade menor do que ou igual a 9500, preferivelmente particularmente menor do que ou igual a 8000, mais preferivelmente particularmente menor do que ou igual a 7000 g/mol e o mais preferivelmente particularmente menor do que ou igual a 5000 mPa.s a 60º C.

**[0033]** Alguns polímeros de ε-caprolactona que são particularmente bem adequados para a composição de acordo com a invenção são os polímeros de ε-caprolactona vendidos pela Solvay Interox Limited sob o nome comercial de CAPA®.

**[0034]** A expressão “pelo menos um polímero de ε-caprolactona dos quais pelo

menos um é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol" é entendida como significando que a composição pode compreender um ou mais polímeros de ε-caprolactona, mas do qual pelo menos um é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol.

**[0035]** Desse modo, além de um polímero de ε-caprolactona distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol, outros polímeros de ε-caprolactona que são distinguidos ou por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol, ou por um peso molecular maior do que ou igual a 10000 g/mol, podem estar presentes na composição. No caso onde pelo menos um polímero tendo um peso molecular maior do que 10000 g/mol esta presente na composição, sua quantidade não excede vantajosamente 50% e preferivelmente não excede 45% do peso total de polímero(s) de ε-caprolactona.

**[0036]** A quantidade total de polímero(s) de ε-caprolactona na composição de acordo com a invenção é entre 1 e 50% em peso com relação ao peso total da composição.

**[0037]** A quantidade total de polímero(s) de ε-caprolactona é pelo menos 1, preferivelmente pelo menos 2, e preferivelmente particularmente pelo menos 3% em peso com relação ao peso total da composição.

**[0038]** A quantidade total de polímero(s) de ε-caprolactona é no máximo 50, preferivelmente no máximo 30, preferivelmente particularmente no máximo 20, e mais preferivelmente particularmente no máximo 15% em peso com relação ao peso total da composição.

**[0039]** A quantidade de polímero(s) de ε-caprolactona entre 3 e 15% em peso com relação ao peso total da composição é mais particularmente preferida.

**[0040]** A quantidade de óleo de soja epoxidado na composição de acordo com a invenção é entre 0,1 e 7% em peso com relação ao peso total da composição.

**[0041]** A quantidade de óleo de soja epoxidado é pelo menos 0,1, preferivelmente pelo menos 0,2, preferivelmente particularmente pelo menos 0,5, mais preferivelmente particularmente pelo menos 1 e mais preferivelmente particularmente pelo menos 1,5% em peso com relação ao peso total da

composição.

**[0042]** A quantidade de óleo de soja epoxidado é no máximo 7, preferivelmente no máximo 6, preferivelmente particularmente no máximo 5, mais preferivelmente particularmente no máximo 4 e mais preferivelmente particularmente no máximo 2,5% em peso com relação ao peso total da composição.

**[0043]** A quantidade total de óleo de soja epoxidado entre 1,5 e 2,5% em peso com relação ao peso total da composição é mais particularmente preferida.

**[0044]** A composição de acordo com a invenção pode ser preparada através de qualquer processo de preparação. Desse modo ela pode ser preparada incorporando (B) e (C) dentro de (A) durante a preparação de (A) através da polimerização dos monômeros constituintes de (A). Desse modo, durante a preparação do polímero de cloreto de vinilideno através da polimerização de cloreto de vinilideno e pelo menos um comonômero que é copolimerizável com ele, pelo menos um polímero de ε-caprolactona, preferivelmente pré-formado em um meio outro que não aquele da polimerização de cloreto de vinilideno, é vantajosamente adicionado. O polímero(s) de ε-caprolactona pode ser introduzido ou ao mesmo tempo como as matérias primas necessárias para a polimerização e opcionalmente também pelo menos um aditivo, ou quando os monômeros residuais são removidos da pasta fluida obtida depois da reação, com a adição opcional de pelo menos um aditivo. Um aditivo particularmente benéfico é óleo de soja epoxidado.

**[0045]** De acordo com uma forma de variante preferida, o(s) polímero(s) de ε-caprolactona é introduzido ao mesmo tempo como as matérias primas necessárias para a polimerização e também pelo menos um aditivo. Preferivelmente particularmente, um único polímero de ε-caprolactona é introduzido ao mesmo como as matérias primas e pelo menos um aditivo.

**[0046]** O polímero(s) de ε-caprolactona, as matérias primas e o(s) aditivo(s) são introduzidos em qualquer ordem. Desse modo, o polímero(s) de ε-caprolactona pode ser introduzido depois da água, do(s) gerador(s) de radical(s), do dispersante(s), antes do cloreto de vinilideno e do comonômero(s), com o qual ele é copolimerizável e antes, depois ou como uma mistura com aditivo(s). Eles podem, além disso, ser

introduzidos depois da água, antes do(s) gerador(s) de radical(s), do dispersante(s), e do cloreto de vinilideno e do comonômero(s), com o qual ele é copolimerizável e antes, depois ou como uma mistura com aditivo(s). Eles podem, além disso, ser introduzidos depois do(s) gerador(s) de radical(s), antes do cloreto de vinilideno e do comonômero(s), com o qual ele é copolimerizável, da água e o dispersante(s) e antes, depois ou como uma mistura com aditivo(s). Eles podem também ser introduzidos depois da água, do(s) gerador(s) de radical(s), do dispersante(s) e opcionalmente pelo menos alguns dos comonômeros copolimerizáveis com o cloreto de vinilideno e como uma pré-misturação com o(s) aditivo(s), pelo menos algum de cloreto de vinilideno e opcionalmente pelo menos algum de comonômero(s) com o qual ele é copolimerizável; o equilíbrio possível de cloreto de vinilideno sendo então introduzido depois da pré-misturação.

**[0047]** O polímero de ε-caprolactona pode desse modo ser introduzido independentemente ou como uma mistura com um ou mais dos aditivos, mas, também como uma mistura com um ou mais dos aditivos e pelo menos algum dos monômeros (cloreto de vinilideno e/ou o comonômero(s) com o qual ele seja copolimerizável). O último caso é particularmente vantajoso.

**[0048]** A composição de acordo com a invenção pode ser preparada também misturando (A), (B) e (C) através de uma pré-misturação ou misturando (A) contendo (C), e (B) através de pré-misturação. Ela pode ser preparada também misturando (A) com algum de (B), e (C) e depois adicionando o resto de (B) através da pré-mistura.

**[0049]** Outro objetivo da presente invenção é, portanto um processo para preparar uma composição de acordo coma invenção caracterizado pelo fato de que ela compreende a mistura de (A), (B) e (C) através de uma pré-misturação.

**[0050]** Outro objetivo da presente invenção é um processo para preparar uma composição de acordo coma invenção caracterizado pelo fato de que ela compreende a mistura de (A) contendo (C), e (B) através de uma pré-misturação. (C) é desse modo vantajosamente misturado com (A) antes que (B) seja adicionado a eles através de pré-misturação. (C) é preferivelmente misturado com (A) durante a preparação de (A), através da polimerização de cloreto de vinilideno e do

comonômero(s) com o qual ele é copolimerizável.

**[0051]** Outro objetivo da presente invenção é um processo para preparar uma composição de acordo coma invenção caracterizado pelo fato de que ela compreende a mistura de (A) com algum de (B), e (C) e depois a adição do equilíbrio de (B) através de uma pré-misturação. Algum de (B) e (C) são desse modo vantajosamente misturados com (A) antes que o resto de (B) seja adicionado a eles através da pré-mistura. Algum de (B), e (C) são preferivelmente misturados com (A) durante a preparação de (A) através da polimerização de cloreto de vinilideno e do comonômero(s) com o qual ele é copolimerizável, como explicado previamente.

**[0052]** O processo para preparar uma composição de acordo com a invenção caracterizada pelo fato de que ela compreende a mistura de (A) contendo (C), e (B) através de uma pré-misturação e isto caracterizado pelo fato de que ela compreende a mistura de (A) com algum de (B), e (C) e então a adição do resto de (B) através de uma pré-misturação são preferidas. O processo para preparar uma composição de acordo com a invenção caracterizada pelo fato de que ela compreende a mistura de (A) contendo (C), e (B) através de uma pré-misturação é preferido particularmente.

**[0053]** O termo “pré-misturação” é entendido como significando qualquer método que inclua o uso de um misturador e que torne possível realizar a misturação dos vários componentes da composição de acordo com a invenção.

**[0054]** Um primeiro método preferido usa um misturador rápido de câmara dupla. Desse modo, (1) todo o (A) e opcionalmente algum dos aditivos sólidos são vantajosamente introduzidos dentro de uma primeira câmara aquecida e agitada. (2) O aditivo(s) líquido e/ou polímero(s) de ε-caprolactona, condicionado em temperatura em um reservatório subsidiário, são então vantajosamente introduzidos quando a temperatura na câmara quente alcança o valor alvo. O aditivo(s) sólido pode ser também introduzido durante esta etapa. (3) Uma vez que a temperatura é alcançada, a mistura é então vantajosamente transferida para uma segunda câmara fria, também com agitação e que tem uma camisa em que água em temperatura baixa circula. (4) A mistura vantajosamente continua a ser agitada para uma temperatura estabelecida. Durante esta fase, um ou algum dos aditivos sólidos e/ou

polímero(s) de ε-caprolactona podem ser também adicionados, preferivelmente no início da etapa (4). (5) Uma vez que os conteúdos da câmara estejam frios, a câmara é esvaziada.

**[0055]** Um segundo método usa vantajosamente um misturador lento do tipo CONAFORM® Patterson, composto de uma única câmara com camisa, dentro da qual vapor pode ser injetado, tendo uma rotação lenta e possivelmente sendo a vácuo. As etapas são muito similares aquelas do primeiro método, com a introdução de (A) e opcionalmente alguns dos aditivos sólidos antes de aquecer a câmara, a adição de aditivo(s) líquido(s) pré-aquecido(s), quando uma certa temperatura é alcançada e depois da homogeneização com uma temperatura definida e por um período certo de tempo, e finalmente o início da fase de resfriamento durante a qual ainda é possível introduzir algum aditivo(s) sólido.

**[0056]** Uma forma de variante preferida do processo preferido para preparação de uma composição de polímero de cloreto de vinilideno de acordo coma invenção compreendendo a mistura de (A) contendo (C), preferivelmente misturado com (A) durante a preparação de (A) através da polimerização de cloreto de vinilideno e do comonômero(s) com o qual ele é copolimerizável, e (B) através de uma pré-misturação, preferivelmente consiste de:

(1) introduzir todo (A) contendo (C) dentro de uma primeira câmara aquecida e agitada;

(2) introduzir o polímero(s) de ε-caprolactona distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol constituindo (B), condicionado em temperatura em um reservatório subsidiário, quando a temperatura na câmara quente tenha alcançado o valor alvo;

(3) uma vez que a temperatura é alcançada, transferir a mistura para uma segunda câmara fria, com agitação e que tem uma camisa na qual água com baixa temperatura circula;

(4) opcionalmente introduzir o outro polímero(s) de ε-caprolactona constituindo (B) e continuando a agitar a mistura para uma temperatura estabelecida; e

(5) uma vez que os conteúdos da câmara estejam resfriados, descarregá-los.

**[0057]** Outro objetivo da presente invenção é um processo para preparar artigos que incluem o uso de uma composição de acordo com a invenção.

**[0058]** Os artigos podem ser filmes, laminados, folhas, filmes de múltiplas camadas ou de uma única camada ou objetos moldados. Preferivelmente, os artigos são filmes de múltiplas camadas ou de uma única camada. Eles podem ou não podem ser retratáveis.

**[0059]** Outro objetivo da presente invenção é um filme de múltiplas camadas ou de uma única camada que compreenda a composição de acordo com a invenção.

**[0060]** O filme de múltiplas camadas ou de uma única camada preferivelmente compreende uma camada de barreira compreendendo a composição de acordo coma invenção.

**[0061]** O filme de acordo com a invenção pode ser um filme moldado ou um filme moldado a sopro. Ele pode ou não pode ser retratável.

**[0062]** Finalmente, um objetivo da presente invenção é uma embalagem ou saco formado a partir de um filme de acordo com a invenção.

**[0063]** A embalagem ou saco pode ser planejado para qualquer uso. Preferivelmente, ele é planejado para embalagem de alimentos ou de uso médico.

**[0064]** Quando ele é planejado para embalagem de alimentos, ele é preferivelmente planejado para embalar queijos ou outros alimentos.

**[0065]** Quando ele é planejado para uso médico, ele é preferivelmente planejado para produzir bolsas para ostomia.

**[0066]** Preferivelmente particularmente, ele é planejado para embalagens de alimentos. Mais preferivelmente particularmente, ele é planejado para embalagens de queijo.

**[0067]** A composição de polímero de cloreto de vinilideno de acordo coma invenção tem a vantagem de estar sendo caracterizada pelas propriedades exigidas em termos de estabilidade térmica e de dar melhoria para a formação de filmes que são caracterizados pelas propriedades exigidas em termos de barreira de oxigênio e

dióxido de carbono, em particular que são caracterizados por um bom compromisso entre a barreira de dióxido de carbono e aquela de oxigênio e também uma estabilidade melhor de barreira de oxigênio durante o tempo.

**[0068]** Os exemplos seguintes são planejados para ilustrar a invenção sem, entretanto limitar o escopo da mesma.

**[0069]** Determinação da quantidade de polímero(s) de ε-caprolactona

**[0070]** A quantidade de polímero(s) de ε-caprolactona na composição de um polímero de cloreto de vinilideno foi determinada pelo resto de massa ou pela integração de espectro de NMR de prótons da composição dissolvida em triclorobenzeno e usando octametilciclotetrassiloxano como um padrão interno.

**[0071]** Determinação da quantidade de óleo de soja epoxidado

**[0072]** A quantidade de óleo de soja epoxidado na composição de polímero de cloreto de vinilideno foi determinada pelo resto de massa ou por cromatografia de camada fina usando um óleo de soja epoxidado padrão. A amostra submetida a cromatografia foi obtida dissolvendo a composição de um polímero de cloreto de vinilideno em tetraidrofurano; uma operação seguida pela precipitação em metanol. A parte precipitada foi então filtrada e colocada de volta dentro da solução em tetraidrofurano antes de ser submetida a uma segunda precipitação. As duas frações solúveis foram então reunidas e concentradas usando um evaporador. O concentrado obtido foi submetido a cromatografia de camada fina. Depois da migração, um agente de desenvolvimento foi usado e uma medição de densitometria foi realizada.

**[0073]** Medição da estabilidade térmica de uma composição de polímero de cloreto de vinilideno

**[0074]** O princípio da medição da estabilidade térmica consiste em processar a composição de polímero de cloreto de vinilideno em uma câmara de misturação a fim de analisar o seu comportamento sob estresse e em concluir a sua habilidade para ser capaz de ser usada em uma máquina de extrusão.

**[0075]** A máquina usada para a medição foi uma máquina Plasti-Corder PL2100 Brabender.

**[0076]** A fim de realizar a medição, a tremonha posicionada acima da câmara de misturação da máquina foi abastecida com 95 g da amostra. Uma pressão foi exercida sobre a tremonha usando um calibrador, de modo que toda a amostra foi introduzida dentro da câmara de misturação. A identificação do torque (Nm) na escala força poderia ser realizada para parar a pressão no calibrador. O calibrador e a tremonha foram então removidos. A introdução da amostra dentro câmara de misturação constituiu o ponto da partida automática do teste e do tempo de contagem. A variação do torque e a temperatura do material (+/- 5º C com relação ao ponto de ajuste) foram monitoradas completamente durante a duração do teste.

**[0077]** Uma amostra foi removida no 6$^{o}$ minuto e a cada 3 minutos depois da duração completa do teste e isto sendo feito até de 5 a 10 minutos depois da mudança na inclinação do torque. O material removido foi então fabricado em uma forma esférica e colocado em uma prensa por um minuto. As pelotas obtidas assim foram então cortadas ao longo do diâmetro ad hoc usando um perfurador com calibre e ligados a folha de processamento do teste. O estágio de decomposição foi visualizado ou por uma coloração marrom escura da pelota ou por uma mudança na inclinação da curva de torque. A continuação do teste por de 5 a 10 minutos permitiu uma determinação mais fácil e mais precisa do ponto de decomposição e da temperatura correspondente. A estabilidade térmica como determinada é por esse motivo o tempo, expresso em minutos, correspondendo ao ponto de decomposição.

**[0078]** Produção de filmes a partir da composição de polímero de cloreto de vinilideno

**[0079]** Filmes foram preparados a partir das composições de polímero de cloreto de vinilideno em questão através dos exemplos que seguem.

**[0080]** Para isto, um filme de três camadas A/B/A (A = polímero de acetato de vinila/etileno ESCORENE UL 2020 da Exxon Móbile, B = composição de polímero de cloreto de vinilideno) foi produzido por co-extrusão usando duas extrusoras, um bloco de alimentação com quatro zonas de temperatura e um molde com folha de 200 x 0,6 mm. Ao sair do molde o filme foi resfriado e estirado, para uma extensão maior ou menor, na direção da máquina por uma calandra com 3 rolos.

**[0081]** Para cada composição de polímero de cloreto de vinilideno testada, sete filmes com espessuras variando de 10 a 60 µm foram produzidos variando a taxa de estiramento do filme.

**[0082]** Metade de cada destes sete filmes foram armazenados abaixo de 10º C na geladeira (daqui para a frente chamados filmes frescos) e a outra metade foi tratada por 2 dias a 40º C em um forno e depois armazenada a 23º C e com 50% de umidade relativa (daqui para a frente chamados filmes envelhecidos).

**[0083]** Determinação do nível de olhos de peixe nos filmes

**[0084]** O princípio do método consiste em classificar os filmes com relação a uma escala interna de filme tendo vários níveis de olhos de peixe, nomeados de 1 (sem olho de peixe) a 5 (muitos, muitos olhos de peixe).

**[0085]** Para isto, o operador examinou cada filme e os comparou com os cinco filmes de referência. Desse modo, foi dado a cada filme uma relação de 1 a 5.

**[0086]** Medição da taxa de transmissão de oxigênio dos filmes

**[0087]** O princípio do método consiste em determinar a quantidade de oxigênio que passa através do filme de uma composição de polímero de cloreto de vinilideno, por tempo de unidade e área de unidade, para uma temperatura e umidade relativa definida.

**[0088]** Para isto, o filme foi colocado em uma célula de modo que a célula fica dividida em duas partes. A primeira parte foi abastecida com oxigênio e a segunda lavada com nitrogênio. O oxigênio que passou através do filme foi transportado pelo nitrogênio para o detector coulométrico. O último, desse modo, determinou a quantidade de oxigênio por unidade de tempo. Conhecendo a área de superfície da célula, a quantidade de oxigênio em $cm^3$ por dia e por $m^2$ foi determinada.

**[0089]** A máquina usada foi uma máquina OX-TRAN 1000 - H HUMIDICON (Mocon), condicionada a 250º C e 85% de umidade relativa.

**[0090]** Os filmes frescos foram removidos da geladeira e colocados a 23º C e 50% de umidade relativa por 24 h antes de serem colocados nas várias células de medição da máquina.

**[0091]** A medição dos filmes envelhecidos armazenados a 23º C e 50% de

umidade relativa foi realizada como a dos filmes frescos.

**[0092]** A espessura da camada B do filme foi medida antes de realizar a medição da taxa de transmissão de oxigênio.

**[0093]** A taxa de transmissão de oxigênio foi medida para os sete filmes com espessuras diferentes, produzidos para cada composição de polímero de cloreto de vinilideno, desse modo apresentando 7 medições de permeabilidade de oxigênio.

**[0094]** Uma regressão logarítmica da taxa de transmissão como uma função da espessura foi então realizada a fim de calcular a taxa de transmissão para uma espessura padrão da camada B de 10 µm.

**[0095]** O valor da taxa de transmissão para filmes frescos ($PO2_{fresco}$) e aqueles para os filmes envelhecidos ($PO2_{40^o,\ 2_d}$) foram assim determinados. A taxa de transmissão de oxigênio é por esse motivo expressa em $cm^3/m^2$.day.atm para uma espessura de 10 µm a 25º C.

**[0096]** A relação [($PO2_{fresco}$ - $PO2_{40^o,2d}$)/ $PO2_{fresco}$] x 100 (em %) (chamada PO2 delta) foi também determinada.

**[0097]** Extrusão reológica

**[0098]** O princípio do método consiste em passar PVDC, previamente fundido por uma extrusora, através de um molde de reologia a fim de medir a pressão do material antes e depois de uma área de fluxo definida de 20 x 2mm. Estas pressões e também o torque podem desse modo ser medidos para uma temperatura e velocidade de parafuso ajustadas. A produtividade do material é ela mesma medida por pesagem. Com base nestes dados, a viscosidade em fusão pode ser calculada para uma gradiente de taxa de cisalhamento dada.

**[0099]** O equipamento usado consistindo de uma máquina Plastic-Corder PL2100 Brabender, uma extrusora com parafuso único D30/L20 com um perfil de parafuso único adequado para o PVDC e um molde de reologia Brabender 20 x 2.

**[00100]** As condições de medição foram como se segue:

- perfil de temperatura do tambor da extrusora: 148 - 149 - 155º C;
- perfil de temperatura do adaptador colocado entre a extrusora e o molde: 151º C;

- perfil de temperatura do molde: 152º C;
- temperatura do material no final do parafuso da extrusora: 165º C; e
- velocidade do parafuso da extrusora: 55 rpm;

**[00101]** O torque expresso em Nm, a produtividade do material expressa em g/min., a pressão do material entrando no molde e a pressão do material saindo do molde foram desse modo registradas e medidas.

**[00102]** A gradiente da taxa de cisalhamento no molde expressa em $s^{-1}$, poderia ser calculada aplicando a formula: produtividade (g/min.) x 0,74 (0,74 sendo o fator do molde fornecido pelo fabricante).

**[00103]** A viscosidade em fusão, expressa em Pa.s, poderia ser calculada também aplicando a formula: [(pressão do material entrando no molde - pressão do material saindo do molde) x 1000] / produtividade.

**[00104]** Polímeros de ε-caprolactona

**[00105]** Os polímeros de ε-caprolactona que foram usados eram:

- o polímero CAPA® PL 1000 que esta na forma de uma cera em temperatura ambiente (que se torna clara quando ela é levemente aquecida) e que é caracterizado por uma estrutura linear, um peso molecular de 1000 g/mol, uma viscosidade de 150 mPa.s a 60º C e um ponto de fusão entre 30 e 40º C.

- o polímero CAPA® 2403 que esta na forma de uma cera em temperatura ambiente e que é caracterizado por uma estrutura linear, um peso molecular de 4000 g/mol, uma viscosidade de 1670 mPa.s a 60º C e um ponto de fusão entre 55 e 60º C. Para facilitar a sua incorporação durante a polimerização do cloreto de vinilideno, o polímero CAPA® 2403 foi criogenicamente moído anteriormente, primeiro imergindo-o em nitrogênio líquido, depois de ter sido cortado em pedaços de aproximadamente 3 mm, e antes disso injetando-o dentro de um moinho rotativo (estator/rotor) para obter um pó do qual as partículas são caracterizadas por um diâmetro médio de partícula entre 100 e 700 µm (média ao redor de 500 µm) polímero CAPA® 2403D).

- o polímero CAPA® 4801que esta na forma de uma cera em temperatura ambiente e que é caracterizado por uma estrutura estrela (4 ramificações), um peso

molecular de 8000 g/mol, uma viscosidade de 4700 mPa.s a 60º C e um ponto de fusão entre 40 e 50º C; e

- o polímero CAPA® 6503 que esta na forma de um pó sólido em temperatura ambiente e que é caracterizado por uma estrutura linear, um peso molecular de 50 000 g/mol, um ponto de fusão entre 58 e 60º C e um diâmetro médio de partícula de menos do que 300 µm.

**[00106]** Exemplos de 1 a 2 (de acordo coma invenção)

**[00107]** Um polímero de cloreto de vinilideno, previamente aditivado com óleo de soja epoxidado durante a sua preparação através de polimerização, foi misturado através de uma pré-misturação com o polímero CAPA® 1000 da maneira descrita acima. Composições caracterizadas por quantidades diferentes de óleo de soja epoxidado e polímero CAPA® PL 1000 foram assim produzidas.

**[00108]** Para isto, o polímero de cloreto de vinilideno foi colocado em uma câmara em temperatura ambiente, agitada a 600 rpm. A temperatura da câmara foi então aumentada para 35º C. Quando a temperatura de 35º C foi alcançada, o polímero CAPA® PL 1000, pré-aquecido a 55º C, foi introduzido dentro da câmara. A temperatura foi então aumentada para 50º C. Quando esta temperatura foi alcançada, o conteúdo da câmara foi descarregado para outra câmara agitada a 170 rpm e equipada com uma camisa na qual circulava água permitindo que os conteúdos da câmara fossem resfriados. A temperatura da composição foi desse modo, por esse motivo diminuída, até que ela estivesse abaixo de 30º C. A composição foi então recuperada.

**[00109]** Vários filmes foram produzidos depois a partir de cada destas composições de polímeros de cloreto de vinilideno obtidas nos Exemplos de 1 a 2 da maneira descrita previamente.

**[00110]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO) e a quantidade de polímero de ε-caprolactona (PCL) na composição é expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima, são dadas nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 apresenta também os dados de estabilidade térmica medidos nas composições obtidas nos Exemplos de 1 a 2 e são

determinados com previamente descrito.

**[00111]** A Tabela 2 ela mesma apresenta o nível de olhos de peixe, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{fresco}$, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{40^{o},\ 2d}$, e a relação $[(PO2_{fresco} - PO2_{40^{o},\ 2d})/\ PO2_{fresco}] \times 100$ (chamada PO2 delta) medida nos filmes da maneira descrita acima.

**[00112]** Exemplo 3 (de acordo coma invenção)

**[00113]** Um polímero de cloreto de vinilideno, previamente aditivado com óleo de soja epoxidado durante a sua preparação através de polimerização, foi misturado através de uma pré-misturação com o polímero CAPA® PL1000 e com CAPA® 6503 da maneira descrita acima. A composição foi assim produzida.

**[00114]** O polímero de cloreto de vinilideno foi colocado em uma câmara em temperatura ambiente, agitada a 600 rpm. A temperatura da câmara foi então aumentada para 35º C. Quando a temperatura de 35º C foi alcançada, o polímero CAPA® PL 1000, pré-aquecido a 55º C, foi introduzido dentro da câmara. A temperatura foi então aumentada para 50º C. Quando esta temperatura foi alcançada, os conteúdos da câmara foram descarregados para outra câmara agitada a 170 rpm e equipada com uma camisa na qual circulava água permitindo que os conteúdos da câmara fossem resfriados. A temperatura da composição foi assim, por esse motivo, diminuída, até que ela estivesse abaixo de 30º C. Naquele momento, o polímero CAPA® 6503 foi então adicionado. Depois da agitação em torno de poucos minutos, a composição foi então recuperada.

**[00115]** Vários filmes foram depois produzidos a partir da composição de polímero de cloreto de vinilideno obtida no Exemplo 3 da maneira descrita previamente.

**[00116]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO) e a quantidade de polímero de ε-caprolactona (PCL) na composição, expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima são dadas nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 apresenta também os dados de estabilidade térmica medidos na composição obtida no Exemplo 3 e é determinado com previamente descrito.

**[00117]** A Tabela 2 ela mesma apresenta o nível de olhos de peixe, a taxa de

transmissão de oxigênio $PO2_{fresco}$, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{40^o,\ 2d}$, e a relação $[(PO2_{fresco} - PO2_{40^o,\ 2d})/\ PO2_{fresco}]$ x 100 (chamada PO2 delta) medida nos filmes da maneira descrita acima.

**[00118]** Exemplo 4 (comparativo)

**[00119]** Como um meio de comparação, filmes de uma composição de polímero de cloreto de vinilideno, previamente aditivados com óleo de soja epoxidado durante a sua preparação através de polimerização, mas aos quais nenhum polímero de ε-caprolactona tinha sido adicionado, foram produzidos da maneira descrita previamente.

**[00120]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO) na composição, expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima são dadas nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 apresenta também os dados de estabilidade térmica medidos na composição obtida no Exemplo 4 e é determinado com previamente descrito.

**[00121]** A Tabela 2 ela mesma apresenta o nível de olhos de peixe, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{fresco}$, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{40^o,\ 2d}$, e a relação $[(PO2_{fresco} - PO2_{40^o,\ 2d})/\ PO2_{fresco}]$ x 100 (chamada PO2 delta) medida nos filmes da maneira descrita acima.

**[00122]** Exemplo 5 (comparativo)

**[00123]** Como um meio de comparação, a composição de polímero de cloreto de vinilideno obtida no Exemplo 4 foi aditivada com uma quantidade de óleo de soja epoxidado de modo que a quantidade total do mesmo era 8% em peso com relação ao peso total da composição. A aditivação foi realizada através de pré-misturação.

**[00124]** Para isto, a composição foi colocada em uma câmara em temperatura ambiente, agitada a 600 rpm. A temperatura da câmara foi então aumentada para 35º C. Quando a temperatura de 35º C foi alcançada, o óleo de soja epoxidado, pré-aquecido a 55º C, foi introduzido dentro da câmara. A temperatura foi então aumentada para 70º C. Quando esta temperatura foi alcançada, os conteúdos da câmara foram descarregados para outra câmara agitada a 170 rpm e equipada com uma camisa na qual circulava água permitindo que os conteúdos da câmara fossem

resfriados. A temperatura da composição foi desse modo, por esse motivo, diminuída, até que ela estivesse abaixo de 30º C. A composição obtida foi então recuperada.

**[00125]** Vários filmes foram então produzidos usando a composição de polímero de cloreto de vinilideno obtida no Exemplo 5 da maneira descrita previamente.

**[00126]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO) na composição, expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima, é dada nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 apresenta também os dados de estabilidade térmica medidos na composição obtida no Exemplo 5 e determinado com previamente descrito.

**[00127]** A Tabela 2 ela mesma apresenta o nível de olhos de peixe, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{fresco}$, a taxa de transmissão de oxigênio $PO2_{40^{o},\ 2d}$, e a relação $[(PO2_{fresco} - PO2_{40^{o},\ 2d})/\ PO2_{fresco}] \times 100$ (chamada PO2 delta) medida nos filmes da maneira descrita acima.

**[00128]** Tabela 1

| | ESO | PCL CAPA® PL1000 | PCL CAPA® 6503 | Estabilidade térmica |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 6 | 0 | 18 |
| 2 | 2 | 7 | 0 | 17 |
| 3 | 2 | 7 | 5 | 19 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 13 |
| 5 | 8 | 0 | 0 | 15 |

**[00129]** Pode ser observado que a estabilidade térmica medida nas composições obtidas nos Exemplos 1 e 2 de acordo coma invenção é maior do que aquela medida para a composição obtida no Exemplo comparativo 5 embora a quantidade de ESO + PCL dos Exemplos 1 e 2 seja equivalente aquela de ESO do Exemplo 5. A comparação dos Exemplos comparativos 4 e 5 revela que um aumento na quantidade de ESO torna possível melhorar a estabilidade térmica da composição obtida sem entretanto alcançar os valores medidos para as composições compreendendo PCL.

**[00130]** Tabela 2

| | ESO | PCL CAPA PL® 1000 | PCL CAPA® 6503 | Nível de olhos de peixe | $PO2_{fresco}$ | $PO2_{40^{o}, 2_d}$ | PO2 delta |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 6 | 0 | 1 | 91 | 79 | 13 |
| 2 | 2 | 7 | 0 | 2 | 108 | 94 | 13 |
| 3 | 2 | 7 | 5 | 2 | 309 | 304 | 2 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 1 | 16 | 11 | 31 |
| 5 | 8 | 0 | 0 | 2 | 78 | 55 | 29 |

**[00131]** Pode por esse motivo ser observado que os filmes obtidos de acordo com os exemplos de acordo com a invenção são caracterizados por um PO2 delta abaixo de 25% enquanto os filmes obtidos de acordo com os exemplos comparativos são caracterizados por um PO2 delta acima deste valor. Eles são, por esse motivo, caracterizados por uma estabilidade térmica melhor da barreira de oxigênio durante o tempo em que os filmes são obtidos de acordo com os exemplos comparativos a partir da composição que não continha qualquer polímero de ε-caprolactona.

**[00132]** Exemplo 6 (de acordo com a invenção)

**[00133]** Um polímero de cloreto de vinilideno, previamente aditivado com óleo de soja epoxidado durante a sua preparação através de polimerização, foi misturado através de uma pré-misturação com o polímero CAPA® 4801 da mesma forma como no Exemplo1 de acordo com o qual o polímero de cloreto de vinilideno foi misturado com polímero CAPA® PL1000 embora somente o polímero CAPA® 4801 tenha sido pré-aquecido a 95º C. A composição foi assim produzida.

**[00134]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO), e a quantidade de polímero de ε-caprolactona (PCL) na composição, expressas em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima, são dadas na Tabela 3. A Tabela 3 apresenta também os dados de reologia medidos na composição obtida no Exemplo 6 e determinado como descrito previamente.

**[00135]** Exemplo 7 (comparativo)

**[00136]** Um polímero de cloreto de vinilideno foi misturado através de uma pré-

misturação com óleo de soja epoxidado, e com o polímero CAPA® 6503 da seguinte maneira. A composição foi produzida assim.

**[00137]** O polímero de cloreto de vinilideno foi colocado em uma câmara em temperatura ambiente, agitada a 600 rpm. A temperatura da câmara foi então aumentada para 35º C. Quando a temperatura de 35º C foi alcançada, o óleo de soja epoxidado, pré-aquecido a 55º C, foi introduzido dentro da câmara. A temperatura foi então aumentada para 70º C. Quando esta temperatura foi alcançada, os conteúdos da câmara foram descarregados para outra câmara agitada a 170 rpm e equipada com uma camisa na qual circulava água permitindo que os conteúdos da câmara fossem resfriados. A temperatura da composição foi desse modo, por esse motivo, diminuída, até que ela estivesse abaixo de 30º C. Naquele momento, o polímero CAPA® 6503 foi então adicionado. Depois da agitação em torno de poucos minutos, a composição foi então recuperada.

**[00138]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO), e a quantidade de polímero de ε-proclactona (PCL) na composição, expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima, são dadas na Tabelas 3. A Tabela 3 apresenta também os dados de reologia medidos na composição obtida no Exemplo 7 e determinado com previamente descrito.

**[00139]** A Tabela 3, além disso, apresenta os dados de reologia medidos para as composições obtidas no Exemplo 1 e 4.

**[00140]** Tabela 3

| | ESO | PCL | Torque (Nm) | Produtividade (kg/h) | Taxa de cisalhamento ($s^{-1}$) | Viscosidade em fusão (Pa.s.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 2 | 6[(1)] | 80 | 7,3 | 90 | 1216 |
| 7 | 2 | 6[(2)] | 96 | 7,2 | 88 | 1697 |
| 1 | 2 | 6[(3)] | 73 | 7,1 | 87 | 1132 |
| 4 | 2 | 0 | 101 | 7,3 | 89 | 1784 |

[(1)]PCL CAPA® 4801

[(2)]PCL CAPA® 6503

(3)PCL CAPA® PL1000

**[00141]** Pode por esse motivo ser observado que as composições de acordo com a invenção compreendendo pelo menos um polímero de ε-proclactona distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol (Exemplos de 1 a 6) são caracterizadas por um torque e uma viscosidade em fusão que são significativamente menores do que as composições de acordo com a técnica antecedente compreendendo um polímero de ε-proclactona distinguido por um peso molecular maior do que 10000 g/mol (Exemplo 7) ou que não compreendem um polímero de ε-proclactona (Exemplo 4).

**[00142]** Exemplo 8 (de acordo com a invenção)

**[00143]** Foram introduzidas dentro de um garrafão 9600 g de cloreto de vinilideno, 320 g de óleo de soja epoxidado DRAPEX 392 e 1232 g de polímero CAPA® 2403D. A pré-misturação foi então agitada e deixada em temperatura ambiente por cerca de 1 h e 30 minutos para permitir que o óleo de soja epoxidado e o polímero CAPA® 2403D se dissolvessem completamente, o que foi alcançado quando as partículas não puderam mais ser vistas na dispersão da mistura que foi então caracterizada por uma aparência clara.

**[00144]** Foram introduzidas 21 760 g de água desmineralizada dentro de uma autoclave de 40 litros com agitação mecânica a 160 rpm e equipada com uma camisa, a temperatura da qual foi ajustada a 15º C. Foram introduzidas depois 160 g de peróxido de dilauroila e 2800 $cm^3$ de uma solução de metil hidroxipropil celulose. A autoclave foi então desaerada. 1339 g de acrilato de metila foram então introduzidas dentro da autoclave, seguido pela pré-misturação de cloreto de vinilideno/óleo de soja epoxidado/ polímero CAPA® 2403D e finalmente 5061 g de cloreto de vinilideno.

**[00145]** Depois de introduzir os monômeros a autoclave foi aquecida a 72º C. A reação de polimerização foi continuada até que um grau desejado de conversão foi alcançado, como indicado pela queda de pressão na autoclave.

**[00146]** Antes de abrir o reator, os monômeros residuais foram removidos através da extração da pasta fluida formada. Assim, a extração foi realizada a vácuo (-0.8

bar) com uma temperatura de 75º C por 5 horas. A autoclave foi então resfriada e drenada.

**[00147]** A pasta fluida purificada dos monômeros residuais foi recuperada, a qual foi então filtrada. O bolo obtido foi então lavado por pulverização com água e finalmente seco sob um leito fluidizado para obter um polímero de cloreto de vinilideno. O rendimento foi 99,7% em peso.

**[00148]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO) e a quantidade de polímero de ε-proclactona (PCL) na composição, expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima, é apresentada na Tabela 4. A Tabela 4 apresenta também os dados de estabilidade térmica medidos na composição obtida no Exemplo 8 e determinados como previamente descrito.

**[00149]** Exemplo 9 (comparativo)

**[00150]** Um polímero de cloreto de vinilideno, previamente aditivado com óleo de soja epoxidado durante a sua preparação através de polimerização, foi misturado através de uma pré-misturação com o polímero CAPA® 6503 da maneira descrita abaixo. A composição foi produzida assim.

**[00151]** Para isto, o polímero de cloreto de vinilideno foi colocado em uma câmara em temperatura ambiente, agitada a 170 rpm e equipada com uma camisa na qual água circulava permitindo que os conteúdos da câmara fossem resfriados abaixo de 30º C. O polímero CAPA® 6503 foi então adicionado. Depois da agitação por cerca de poucos minutos, a composição foi então recuperada.

**[00152]** A quantidade de óleo de soja epoxidado (ESO) e a quantidade de polímero de ε-proclactona (PCL) na composição, expressa em % em peso com relação ao peso total da composição, e determinada como explicado acima, é apresentada na Tabela 4. A Tabela 4 apresenta também os dados de estabilidade térmica medidos na composição obtida no Exemplo 9 e determinados como previamente descrito.

**[00153]** Tabela 4

| | ESO | PCL | Estabilidade térmica |
|---|---|---|---|

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | 2 | 7[4] | 15 |
| 9 | 2 | 7[2] | < 7 |

[4] PCL CAPA® 2403D

[2] PCL CAPA® 6503

**[00154]** Pode ser por esse motivo observado que as composições de acordo com a invenção compreendendo pelo menos um polímero de ε-caprolactona distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol (Exemplo 8) são caracterizadas por uma estabilidade térmica melhor do que as composições de acordo com a técnica antecedente compreendendo um polímero de ε-caprolactona distinguido por um peso molecular maior do que 10000 g/mol (Exemplo 9).

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero de cloreto de vinilideno, caracterizada pelo fato de que compreende:

(A) pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno;

(B) de 1 a 50% em peso, com relação ao peso total da composição, de pelo menos um polímero de ε-caprolactona, dos quais pelo menos um é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol; e

(C) de 0,1 a 7% em peso, com relação ao peso total da composição, de óleo de soja epoxidado.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um único polímero de cloreto de vinilideno.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o polímero de cloreto de vinilideno é um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% em peso e pelo menos um comonômero escolhido dentre monômeros (meta)acrílicos correspondendo a formula geral:

$$CH_2 = CR_1CR_2$$

em que é $R_1$ é escolhido dentre hidrogênio e o radical metila e $R_2$ é o radical –CO- $R_3$ em que $R_3$ é escolhido dentre o radical -OH e os radicais -O-$R_4$ com $R_4$ escolhido dentre radicais alquila lineares ou ramificados contendo de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo um ou mais radicais –OH, radicais epoxialquila contendo de 2 a 10 átomos de carbono e radicais alcoxialquila contendo um total de 2 a 10 átomos de carbono.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o polímero de cloreto de vinilideno é um copolímero composto de cloreto de vinilideno em uma quantidade de pelo menos 50% em peso e acrilato de metila.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que consiste, principalmente, de:

(A) pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno;

(B) de 1 a 50% em peso, com relação ao peso total da composição, de

pelo menos um polímero de ε-caprolactona, dos quais pelo menos um é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 10000 g/mol; e

(C) de 0,1 a 7% em peso, com relação ao peso total da composição, de óleo de soja epoxidado.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que pelo menos um polímero de ε-caprolactona é distinguido por um peso molecular menor do que ou igual a 8500 g/mol.

7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a quantidade total de polímero(s) de ε-caprolactona é entre 3 e 15% em peso com relação ao peso total da composição.

8. Processo para preparar uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende a mistura de (A), (B), e (C) através de uma pré-misturação.

9. Processo para preparar uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de que ela compreende a mistura de (A), contendo (C), e (B) através de uma pré-misturação.

10. Processo para preparar artigos, caracterizado pelo fato de que incluem o uso de uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que os artigos são filmes de múltiplas camadas ou de uma única camada.

12. Filme de múltiplas camadas ou de uma única camada, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7.

13. Filme de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada de barreira compreendendo uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7.

14. Embalagem ou saco, caracterizada(o) pelo fato de que são formados a partir de um filme como definido na reivindicação 12 ou na 13.

15. Embalagem ou saco de acordo com a reivindicação 14,

caracterizada(o) pelo fato de que são planejados para embalagens de alimentos ou uso médico.

16. Embalagem ou saco de acordo com a reivindicação 15, caracterizada(o) pelo fato de que são planejados para embalagens de queijos.