

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

(11) **PI0109072-0 B1**

(22) Data de Depósito: 06/03/2001
(45) Data da Concessão: 30/11/2010
(RPI 2082)



* B R P I 0 1 0 9 0 7 2 B 1 *

(51) *Int.Cl.:*
C08K 5/101
C08L 67/02
C08L 67/04
B05D 5/00
C08J 7/04

(54) Título: **FILME OU REVESTIMENTO, PROCESSO PARA A REDUÇÃO DA PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA DE FILMES OU REVESTIMENTOS, COMPOSIÇÃO INTERMEDIÁRIA, USO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO, E, USO DE AMIDO, CELULOSE OU MISTURAS DESTES.**

(30) Prioridade Unionista: 08/03/2000 DE 100 10 826 . 1

(73) Titular(es): BASF Aktiengesellschaft

(72) Inventor(es): Gabriel Skupin, Uwe Witt

“FILME OU REVESTIMENTO, PROCESSO PARA A REDUÇÃO DA PERMEABILIDADE AO VAPOR D’ÁGUA DE FILMES OU REVESTIMENTOS, COMPOSIÇÃO INTERMEDIÁRIA, USO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO, E, USO DE AMIDO, CELULOSE, OU MISTURAS DESTES”.

A presente invenção se refere a um processo para a redução da permeabilidade ao vapor d’água de filmes ou revestimentos produzidos a partir de composições poliméricas (Q), contendo cera de abelha ou cera de éster de montana ou suas misturas. A presente invenção se refere, portanto, a filmes ou revestimentos produzidos a partir de composições poliméricas (Q), contendo cera de abelha ou cera de éster de montana ou suas misturas. A presente invenção se refere ainda a composições que contêm Z_1) de 40 a 98,5%, em peso, de pelo menos um poliéster parcialmente aromático, Z_2) de 0,5 a 20%, em peso, de amido, celulose ou suas misturas, Z_3) de 1 a 20%, em peso, de cera de abelha ou cera de éster de montana ou suas misturas, e Z_4) de 0 a 20%, em peso, de pelo menos um aditivo, e também ao uso destes como pré-misturas e para a redução da permeabilidade ao vapor d’água.

Composições poliméricas para a produção de filmes ou revestimentos já são conhecidas. Muitos filmes ou revestimentos para vários fins, por exemplo, para a sua aplicação no setor de alimentos e bebidas, não são suficientemente impermeáveis em relação ao vapor d’água. Sabe-se também que composições poliméricas, em sua forma pura, em regra, não satisfazem a todos os requerimentos tecnológicos. Elas apenas se tornam úteis tecnologicamente e economicamente através da adição de substâncias suplementares, os assim denominados aditivos. Como os aditivos são necessários apenas em pequenas quantidades nas massas poliméricas, e como a incorporação e a distribuição homogênea de quantidades tão pequenas de aditivos são frequentemente, tecnicamente difíceis, os aditivos são adicionados às composições poliméricas sob a forma de pré-misturas, as

assim denominadas misturas padrões, nas quais os aditivos estão em concentrações mais altas.

Se lubrificantes, tais que ceras, forem usados como aditivos, ocorre na prática o problema de que, frequentemente, o lubrificante não se mistura bem à matriz polimérica, mas se aglomera na mesma e permanece em sua superfície. Isto conduz, primeiramente, a depósitos de lubrificante sobre as paredes da respectiva unidade de mistura empregada, por exemplo, da extrusora. Por outro lado, devido à mistura externa, os aditivos a serem acrescentados subsequentemente também se misturam de modo difícil. Este comportamento do lubrificante, quando da produção de mistura padrão, é especialmente prejudicial, pois as pré-misturas são difíceis de serem preparadas com as altas concentrações de cera e de aditivo requeridas.

Composições à base de polímeros biodegradáveis, amidos ou celulose e ceras já são conhecidas, (Veja o pedido de patente DE-A1 44 40 858.)

Por exemplo, o pedido de patente WO 98/14326 mostra composições que podem conter poliésteres, tais como poli-hidróxi-alcanoatos, e de 2 a 30 partes, em peso, de cera, como aditivo, com base em 100 partes em peso da composição. Em geral, é também mencionado, que as composições podem também conter cargas fibrosas ou lamelares ou materiais de reforço.

Os laminados biodegradáveis já são também conhecidos, os quais compreendem uma camada tipo cerosa, que é constituída de uma cera, como componente principal, e de um polímero, tal como poli(álcool vinílico) ou a partir de acetato ou acrilato. Esta camada cerosa pode, além disso, conter agentes de espessamento, por exemplo, amidos, metil-celulose ou hidróxi-metil-celulose. (Veja o pedido de patente EP-B1 616 569.)

O pedido de patente WO 98/20073 se refere a composições contendo amido, à base de polímeros biodegradáveis, por exemplo,

copoliésteres alifáticos-aromáticos. Estas compreendem, como compatibilizadores entre a matriz polimérica e a carga dispersa na mesma, polióis esterificados, isto é, gorduras ou óleos, em quantidades de 0,5 a 20%, em peso. As quantidades de amido podem, por exemplo, variar de 20 a 95%, em peso, e preferivelmente de 30 a 75%, em peso. As ceras são mencionadas como aditivos.

O pedido de patente WO 94/3543 descreve composições biodegradáveis, que podem conter, como melhoradores de fluxo, entre outros, de 5 a 70%, em peso, de ceras de poliolefinas, com base no peso total da respectiva composição. De acordo com a descrição, os melhoradores de fluxo são, especialmente, úteis para a produção de composições com alto teor de carga. As composições, cujas propriedades mecânicas são estudadas e exemplificadas, são à base de poli(etileno-álcool vinílico), poli(etileno-ácido acrílico), 40 ou 25% de serragem e 7 ou, respectivamente, 5% de cera de polietileno.

Um dos objetos da presente invenção é prover um processo para a redução da permeabilidade ao vapor d'água de filmes ou revestimentos. Em particular, deve ser fornecido um processo, no qual os filmes ou os revestimentos obtidos sejam compatíveis com o meio ambiente. Um outro objeto consiste em prover filmes ou revestimentos com permeabilidade ao vapor d'água reduzida, e que possam ser empregados no setor de alimentos e bebidas. Finalmente, devem ser fornecidos filmes ou revestimentos que apresentem uma boa superfície.

Surpreendentemente, verificou-se que o emprego de cera de abelha ou de cera de éster de montana, ou suas misturas, em composições poliméricas reduz a permeabilidade ao vapor d'água dos filmes ou revestimentos produzidos a partir delas. De modo surpreendente, verificou-se ainda, que amidos ou celulosas são adequados como mediadores de fase para a ligação da cera de abelha ou cera de éster de montana, ou suas misturas, em

uma matriz polimérica, de tal modo que o objetivo da presente invenção seja, portanto, alcançado através de um processo para a redução da permeabilidade ao vapor d'água de filmes ou revestimentos produzidos a partir de composições poliméricas (Q), contendo cera de abelha ou cera de éster de montana, ou suas misturas, sendo que, em um primeiro estágio, prepara-se uma composição (Z), contendo Z₁) de 40 a 98,5%, em peso, de pelo menos um polímero compatível com o polímero (Q1), que constitui a base de Q, Z₂) de 0,5 a 20%, em peso, de amido ou celulose, ou de uma mistura destes, como compatibilizador, Z₃) de 1 a 20%, em peso, de cera de abelha ou de cera de Montana éster, ou uma mistura destas, e Z₄) de 0 a 20%, em peso, de pelo menos um aditivo, em que os percentuais em peso são baseados no peso total de Z; e, em segundo estágio, combina-se a composição Z com o polímero Q1, que serve de base a Q.

As composições Z preferidas, que, de acordo com a invenção, podem ser empregadas como pré-misturas, compreendem de 60 a 97%, em peso, de Z₁, de 1 a 15%, em peso, de Z₂, de 2 a 15%, em peso, de Z₃, e de 0 a 10%, em peso, de Z₄. Em outra modalidade preferida, as composições Z contêm de 70 a 95,9%, em peso, de Z₁, de 1 a 10%, em peso, de Z₂, de 3 a 10%, em peso, de Z₃, e de 0,1 a 10%, em peso, de Z₄.

Não há, a princípio, nenhuma restrição aos polímeros Z₁, mas os polímeros termoplásticos processáveis são os preferidos. Os polímeros preferidos incluem os polímeros biodegradáveis. Estes incluem polímeros de estruturas muito diferentes, assim como misturas de diferentes polímeros biodegradáveis.

Os produtos de reação polimérica do ácido láctico podem ser usados, como polímeros biodegradáveis, no processo de acordo com a invenção. Estes já são conhecidos ou podem ser produzidos segundo um processo conhecido. Além de polilactídeos, podem ser também usados copolímeros ou copolímeros em bloco, à base de ácido láctico e outros

monômeros. Os polilactídeos lineares são os mais usados. Podem ser também empregados polímeros de ácido láctico ramificados. Exemplos de agentes de ramificação podem ser, por exemplo, ácidos polifuncionais ou alcoóis. Por exemplo, podem ser mencionados polilactídeos, que são obtidos, essencialmente, a partir de ácido láctico ou de seus ésteres alquílicos C_1 - C_4 ou de suas misturas, assim como pelo menos um ácido dicarboxílico alifático C_4 - C_{10} , e pelo menos um álcool C_3 - C_{10} tendo três a cinco grupos hidroxila.

Outros exemplos de polímeros biodegradáveis são, portanto, os poliésteres alifáticos. Estes incluem homopolímeros de ácidos hidróxi-carboxílicos ou lactonas, assim como copolímeros ou copolímeros em bloco de diferentes ácidos hidróxi-carboxílicos ou lactonas ou suas misturas. Estes poliésteres alifáticos podem, além disso, conter unidades de dióis e/ou de isocianatos. Os poliésteres alifáticos podem também conter unidades, que derivam de compostos tri- ou poli-funcionais, tais como epóxidos, ácidos ou trióis. Os poliésteres alifáticos podem também conter estas unidades como unidades individuais, ou como uma série destas unidades, possivelmente juntas com os dióis e/ou isocianatos.

Processos para a preparação de poliésteres alifáticos já são conhecidos dos especialistas. Os poliésteres alifáticos apresentam, em geral, pesos moleculares (número médio) na faixa de 10.000 a 100.000 g/mol.

Poliésteres alifáticos especialmente preferidos incluem policaprolactona.

Poliésteres alifáticos, particularmente, preferidos são poli-3-hidróxi-butanatos e copolímeros de ácido 3-hidróxi-butanóico, ou misturas dos mesmos, com ácido 4-hidróxi-butanóico e ácido 3-hidróxi-valérico, em particular, com uma proporção, em peso, de até 30%, e preferivelmente de até 20%, do ácido mencionado. Polímeros adequados deste tipo também incluem aqueles com configuração R-estereoespecífica, por exemplo aqueles descritos no pedido de patente WO 96/09402. Poli-hidróxi-butanatos ou copolímeros

destes podem ser preparados microbiologicamente. Processos para a preparação de várias bactérias e fungos podem ser encontrados em Nachr. Chem Tech. Lab. 39, 1112-1124 (1991), por exemplo, e, um processo para a preparação de polímeros estereoespecíficos é também mostrado em WO 5 96/09402.

É também possível usar copolímeros em bloco dos ácidos hidróxi-carboxílicos ou lactonas mencionados, suas misturas, oligômeros ou polímeros.

Outros poliésteres alifáticos são aqueles que são compostos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos, ou suas misturas, e de dióis alifáticos ou cicloalifáticos, ou suas misturas. De acordo com a invenção, são usados tanto copolímeros aleatórios, como copolímeros em bloco.

Ácidos dicarboxílicos alifático apropriados de acordo com a invenção possuem, geralmente, de 2 a 10 átomos de carbono, e preferivelmente de 4 a 6 átomos de carbono. Eles podem tanto ser lineares, como também ramificados. Os ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos no âmbito da presente invenção são, em regra, aqueles tendo de 7 a 10 átomos de carbono e, em especial, aqueles tendo 8 átomos de carbono. Em princípio, 15 podem, no entanto, ser aplicados ácidos dicarboxílicos com um grande número de átomos de carbono, por exemplo, com até 30 átomos de carbono.

Exemplos, que podem ser mencionados, são: ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetil-glutárico, ácido subérico, 25 ácido 1,3-ciclopentano-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido 1,3-ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacônico, ácido maléico, e ácido 2,5-norbornano-dicarboxílico, entre os quais o ácido adípico é o preferido.

Como derivados formadores de éster dos ácidos dicarboxílicos

alifáticos ou cicloalifáticos acima mencionados, que são igualmente aplicáveis, devem ser, em especial, mencionados os ésteres de dialquila C₁-C₆, tais como os ésteres de dimetila, dietila, di-n-propila, di-isopropila, di-n-butila, di-isobutila, di-terc-butila, di-n-pentila, di-isopentila e di-n-hexila.

5 Anidridos dos ácidos dicarboxílicos podem ser igualmente usados.

Os ácidos dicarboxílicos ou os derivados formadores de éster destes podem ser usados individualmente ou como uma mistura destes.

Exemplos dos poliésteres alifáticos, que podem ser considerados, são os copoliésteres alifáticos, como aqueles que estão descritos
10 em WO 94/14870, e em especial os copolímeros alifáticos do ácido succínico, cujos diésteres ou suas misturas com outros ácidos alifáticos ou diésteres, como ácido glutárico e butanodiol, ou misturas destes, dióis com etileno glicol, propanodiol, ou hexanodiol ou suas misturas.

Poliésteres alifáticos deste tipo possuem, geralmente, massas
15 molares (média numérica) de 10.000 a 100.000 g/mol.

Os poliésteres alifáticos podem, igualmente, ser copoliésteres aleatórios ou em bloco, que contêm monômeros adicionais. A proporção de monômeros adicionais é, em regra, de até 10%, em peso. Comonômeros preferidos são os ácidos hidróxi-carboxílicos ou lactonas ou suas misturas.

20 Na preparação de poliésteres alifáticos é, naturalmente, ainda possível usar misturas de dois ou mais comonômeros e ou unidades adicionais, como epóxidos ou ácidos aromáticos ou alifáticos polifuncionais ou alcoóis polifuncionais.

Além disso, as composições poliméricas podem ser à base de
25 poliésteres semi-aromáticos. Entre estes devem, de acordo com a invenção, ser também compreendidos os derivados de poliéster, tais como poli(éter-ésteres), poli(éster-amidas) ou poli(éter-éster-amidas). Os poliésteres biodegradáveis adequados incluem os poliésteres de cadeia não estendida lineares. (Veja o pedido de patente WO 92/09654.) É dada preferência a

poliésteres semiaromáticos de cadeia estendida e/ou ramificada. Estes últimos são conhecidos a partir das publicações mencionadas acima: WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 ou WO 98/12242, que são aqui expressamente incorporadas a título referencial. Misturas de diferentes poliésteres semiaromáticos são também usadas e consideradas como misturas de poliésteres semiaromáticos com polilactídeo.

Os poliésteres semiaromáticos preferidos incluem poliésteres, que contêm, como componentes essenciais:

A) um componente ácido de:

10 a1) de 30 a 95%, em mol, de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou cicloalifático ou dos seus derivados formadores de éster ou de misturas dos mesmos,

15 a2) de 5 a 70%, em mol, de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático ou de um derivado formador de éster ou de misturas dos mesmos, e

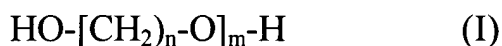
a3) de 0 a 5%, em mol, de um composto contendo grupos de sulfonato; e

20 B) pelo menos um componente diol selecionado dentre pelo menos um alcanodiol C₂-C₁₂ ou um cicloalcanodiol C₅-C₁₀, ou misturas dos mesmos,

e, se desejado também, um ou mais componentes selecionados dentre:

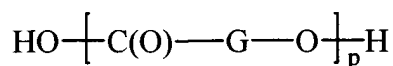
C) um componente selecionado dentre:

25 c1) pelo menos um composto di-hidróxi contendo funções éter e tendo a fórmula I:

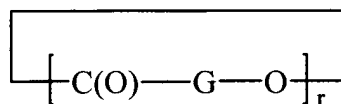


Em que n é 2, 3 ou 4 e m é um número inteiro de 2 a 250,

c2) pelo menos um ácido hidrocarboxílico da fórmula IIa ou IIb:



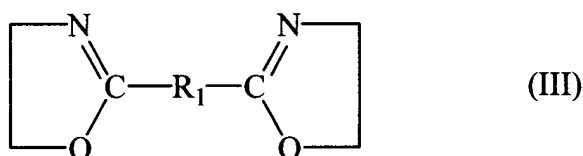
(IIa)



(IIb)

em que p é um número inteiro de 1 a 1500, e r é um número inteiro de 1 a 4, e G é um radical selecionado do grupo que consiste em fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$, em que q é um número inteiro de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$, em que R é metila ou etila,

- 5 c3) pelo menos um amino-alcanol C_2-C_{12} ou pelo menos um amino-cicloalcanol C_5-C_{10} , ou uma mistura destes,
 c4) pelo menos um diamino-alcano C_1-C_8 ,
 c5) pelo menos um 2,2'-bisoxazolina da fórmula III:

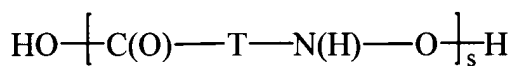


em que R^1 é uma ligação simples, $(\text{CH}_2)_z$ alquilenos, em que $z = 2, 3$ ou 4 , ou fenileno, e

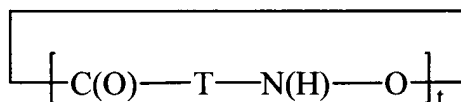
10

- c6) pelo menos um ácido aminocarboxílico, selecionado do grupo que é composto de aminoácidos naturais, poliamidas com uma massa molar de não mais do que 18,000 g/mol, obtidos por policondensação de um ácido dicarboxílico com 4 a 6 átomos de carbono, e uma diamina com 4 a 10 átomos de carbono, compostos das fórmulas IVa, e IVb:

15



(IVa)

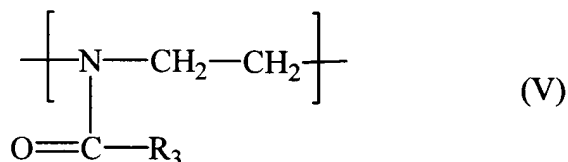


(IVb)

em que s é um número inteiro de 1 a 1500, e t é um número inteiro de 1 a 4, e T é um radical selecionado do grupo que consiste em fenileno, $-(\text{CH}_2)_n-$, em que n é um número inteiro de 1 a 12, $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$, em que R^2 é metila ou etila,

20

e polioxazolininas tendo a unidade de repetição V:



em que R^3 é hidrogênio, alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, cicloalquila $\text{C}_5\text{-C}_8$, e fenila não-substituídas ou substituídas com até três substituintes alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou tetra-hidrofurila,

ou misturas produzidas a partir de c1 a c6, e de

- 5 D) um componente selecionado do grupo que consiste em:
- d1) pelo menos um composto tendo pelo três grupos capazes de formação de éster,
 - d2) pelo menos um isocianato, e
 - d3) pelo menos um éter divinílico,
- 10 ou misturas produzidas a partir de d1) a d3).

O componente ácido A no poliéster semiaromático preferido compreende de 30 a 70%, em mol, e em particular de 40 a 60%, em mol, de a1, e de 30 a 70%, em mol, e em particular de 40 a 60%, em mol, de a2.

15 Os ácidos alifáticos e, respectivamente, os ácidos cicloalifáticos e os derivados correspondentes a1 usados podem ser aqueles acima mencionados. De modo especialmente preferido, são usados o ácido adípico ou o ácido sebácico, os seus respectivos derivados formadores de éster, ou misturas dos mesmos. É, particularmente, preferível usar ácidos adípicos ou os seus derivados formadores de éster, tais como os seus ésteres

20 alquílicos ou suas misturas.

Os ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 são, em geral, aqueles com 8 a 12 átomos de carbono, e preferivelmente aqueles com 8 átomos de carbono. São citados, por exemplo, o ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftóico e ácido 1,5 naftóico, assim como derivados formadores de ésteres

25 dos mesmos. Neste caso, devem ser mencionados, em especial, os ésteres de alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, por exemplo, ésteres de dimetila, dietila, di-n-propila, di-isopropila, di-n-butila, di-isobutyla, di-terc-butyla, di-n-pentila, di-isopentila

ou di-n-hexila. Os anidridos dos ácidos dicarboxílicos a2 são também derivados formadores de éster adequados.

Entretanto, é também possível, em princípio, usar ácidos dicarboxílicos a2 com um grande número de átomos de carbono, por exemplo, até 20 átomos de carbono.

Os ácidos dicarboxílicos aromáticos ou os seus derivados formadores de éster a2 podem ser empregados isoladamente ou como uma mistura de dois ou mais destes. De modo especialmente preferido, são empregados o ácido tereftálico ou os seus derivados formadores de éster, tal como o tereftalato de dimetila.

Como o composto usado contendo grupos sulfonato, empregase usualmente um sal de metal alcalino ou alcalino terroso, ou um ácido dicarboxílico contendo grupos sulfonatos ou os seus derivados formadores de éster, e de modo preferível são usados os sais de metal alcalino do ácido 5-sulfoisoftálico ou suas misturas, e de modo especialmente preferido, é usado o seu sal de sódio.

Em uma das modalidades preferidas, o componente ácido A compreende de 40 a 60%, em mol, de A1, de 40 a 60%, em mol, de a2, e de 0 a 2%, em mol, de a3. Segundo uma outra modalidade preferida, o componente ácido A contém de 40 a 59,9%, em mol de a1, de 40 a 59,9%, em mol, de a2, e de 0,1 a 1%, em mol, de a3, e em especial de 40 a 59,9%, em mol, de a1, de 40 a 59,8%, em mol, de a2, e de 0,2 a 0,5%, em mol, de a3.

Em geral, os dióis B são selecionados dentre alcanodióis lineares com 2 a 12 átomos de carbono, e preferivelmente com 4 a 6 átomos de carbono, ou de cicloalcanodióis com 5 a 10 átomos de carbono.

Exemplos de alcanodióis adequados são etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, e 2,2,4-

trimetil-1,6-hexanodiol, e em particular etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol ou 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol); ciclopentanodiol, 1,4-ciclo-hexano-diol, 1,2-ciclo-hexano-dimetanol, 1,3-ciclo-hexano-dimetanol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol ou 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. É também possível usar misturas de diferentes alcanodióis.

Caso um excesso de grupos ácidos ou de grupos terminais OH seja desejado, o componente A ou o componente B pode ser usado em excesso. Segundo uma modalidade preferida, a relação molar do componente A ou B empregada está situada na faixa de 0,4:1 a 1,5:1, e de modo preferido na faixa de 0,6:1 a 1,1:1.

Além dos componentes A e B, os poliésteres, nos quais os filmes ou revestimentos são baseados e que podem ser usados no novo processo, podem conter outros componentes.

Como compostos di-hidróxi c1, são, preferivelmente, usados dietilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicol, polipropilenoglicol e politetra-hidrofurano (poli-THF), e de modo especialmente preferido dietilenoglicol, trietilenoglicol e polietilenoglicol, sendo que poderão ser também usadas misturas destes ou compostos que tenham a variável n diferente (vide Fórmula I), por exemplo, polietilenoglicol, que contém unidades propileno ($n=3$), por exemplo, obtido através de polimerização, de acordo com métodos conhecidos, primeiramente a partir de óxido de etileno e subsequentemente de óxido de propileno, e de modo especialmente preferível um polímero à base de polietilenoglicol com variáveis n diferentes, em que são preponderantes as unidades formadas a partir de óxido de etileno. O peso molecular (M_n) é selecionado, em regra, na faixa de 250 a 8000, e de modo preferível de 600 a 3000 g/mol.

Para preparar os poliésteres semiaromáticos, em uma das modalidades preferidas, por exemplo, podem ser usados de 15 a 98%, em

molde, e preferivelmente de 60 a 99,5%, em mol, de dióis B, e de 0,2 a 85%, em mol, e preferivelmente de 60 a 99,5%, em mol, de dióis B, e de 0,2 a 85%, em mol, e preferivelmente de 0,5 a 30%, em mol, dos compostos di-hidróxi c1, com base na quantidade molar de B e c1.

5 Em uma modalidade preferida, emprega-se como o ácido hidróxi-carboxílico c2): ácido glicólico, D-, L-, ou D,L-ácido láctico, ácido 6-hidróxi-hexanóico, os seus derivados cíclicos, tal como glicolídeo (1,4-dioxano-2,4-diona), D- ou L-, dilactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), ácido p-hidróxi-benzóico, os seus oligômeros, e polímeros, tais como o ácido
10 3-poli-hidróxi-butírico, ácido poli-hidróxi-valérico, polilactídeo (por exemplo, tal como EcoPLA^{MR} (fornecido pela Cargill), assim como uma mistura de ácido 3-poli-hidróxi-butírico e ácido poli-hidróxi-valérico (este último sendo obtido sob a marca Biopol^{MR}, produzida pela Zeneca), e de modo especialmente preferido para preparação de poliésteres semiaromáticos, e os
15 derivados cíclicos e de baixo peso molecular dos mesmos.

Os ácidos hidróxi-carboxílicos podem, por exemplo, ser usados em quantidades de 0,01 e 50%, e preferivelmente de 0,1 a 40%, em peso, em relação às quantidades de A e B empregadas.

20 Como amino-alcanol C₂-C₁₂ ou amino-cicloalcanol C₅-C₁₀ (componente c3), que, no escopo da presente invenção, podem incluir também 4-amino-metil-ciclo-hexano-metanol, são preferivelmente usados amino-alcanóis C₂-C₆, tais como 2-amino-etanol, 3-amino-propanol, 4-amino-butanol, 5-amino-pentanol ou 6-amino-hexano, ou ainda amino-cicloalcanóis C₅-C₆, tais como amino-ciclopentanol e amino-ciclo-hexanol, ou misturas
25 destes.

Como diamino-alcanos C₁-C₈ (componente c4) são preferivelmente usados diamino-alcanos C₄-C₆, tais como 1,4-diamino-butano, 1,5-diamino-pentano ou 1,6-diamino-hexano (hexametileno-diamina, HMD).

Para preparar os poliésteres semiaromáticos em uma modalidade preferida, pode-se usar de 0,5 a 99,5%, em mol, e preferivelmente de 70 a 98,0%, em mol, do componente diol B, de 0,5 a 99,5%, em mol, e preferivelmente de 0,5 a 50%, em mol, de c3 e de 0 a 50%, em mol, e preferivelmente de 0 a 35%, em mol, de c4, com base na quantidade molar de B, c3 e c4.

As 2,2'-bisoxazolininas c5 da fórmula III são geralmente obtidas através do processo descrito em *Angew. Chem. Int. Edit.*, Vol. 11 (1972), pp. 287-288. São particularmente preferidas as bisoxazolininas, em que R¹ é uma ligação simples, alquilenos (CH₂)_q, em que q = 2, 3 ou 4, por exemplo, metileno, etano-1,2-diila, propano-1,3-diila ou propano-1,2-diila, ou um grupo fenileno. Como as bisoxazolininas especialmente preferidas, podem ser mencionadas as seguintes: 2,2'-bis(2-oxazolinil) metano, 1,2-bis(2-oxazolinil) etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano e 1,4-bis(2-oxazolinil) butano, e em particular 1,4-bis(2-oxazolinil) benzeno, 1,2-bis(2-oxazolinil) benzeno ou 1,3-bis(2-oxazolinil) benzeno.

Para a preparação dos poliésteres semiaromáticos podem ser empregados, por exemplo, de 70 a 98%, em mol, de B1, até 30%, em mol, de c3 e de 0,5 a 30%, em mol, de c4, e de 0,5 a 30%, em mol, de c5, com base, em cada caso, na soma das quantidades molares dos componentes B1, c3, c4 e c5. Em outra modalidade preferida, pode ser feito uso de 0,1 a 5%, em peso, e preferivelmente de 0,2 a 4%, em peso, de c5, com base no peso total de A e B.

Como o componente c6, podem ser empregados ácidos aminocarboxílicos de ocorrência natural. Estes incluem valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina, fenilalanina, triptofano, lisina, alanina, arginina, ácido aspartâmico, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, prolina, serina, tirosina, asparagina e glutamina.

Os ácidos aminocarboxílicos preferidos das Fórmulas Gerais IVa e IVb são aqueles, em que s é um número inteiro de 1 a 1000, e t é um

número inteiro de 1 a 4, e é preferivelmente 1 ou 2, e T é selecionado do grupo fenileno, e $-(CH_2)_n-$, em que n é 1, 5 ou 12.

Além disso, c6 pode ser também uma polioxazolina da fórmula geral V. O c6 pode ser também uma mistura de diferentes ácidos aminocarboxílicos e/ou polioxazolina.

Em uma modalidade preferida, o c6 pode ser empregado em quantidades de 0,01 a 50, e preferivelmente de 0,1 a 40%, em peso, em relação à quantidade total dos componentes A e B.

Outros componentes que podem ser, opcionalmente, usados para a preparação de poliésteres semiaromáticos, são os componentes d1, que contêm pelo menos três grupos capazes de formação de éster.

Os compostos d1 contêm, preferivelmente, de três a dez grupos funcionais, os quais são capazes de formar ligações de éster. Os compostos d1 especialmente preferidos têm de três a seis grupos funcionais deste tipo na molécula, e em especial de três a seis grupos hidroxila e/ou grupos carboxila. A título exemplificativo, são mencionados os seguintes:

Ácido tartárico, ácido cítrico, ácido maléico;

Trimetilol-propano, trimetilol-etano;

pentaeritritol;

poliéster-trióis;

glicerol;

ácido trimésico;

ácido trimetílico, anidrido trimetílico;

ácido pirometílico, dianidrido pirometílico, e

ácido hidróxi-isoftálico.

Os compostos d1 são, em regra, empregados em quantidades de 0,01 a 5, e preferivelmente de 0,05 a 4%, em mol, em relação ao componente A.

Os componentes d2 são um isocianato ou uma mistura de

diferentes isocianatos. Assim, podem ser empregados di-isocianatos alifáticos ou aromáticos. Podem ser também empregados isocianatos de funcionalidade mais alta.

5 Para os propósitos da presente invenção, o di-isocianato aromático d2 compreende, especialmente, 2,4-di-isocianato de tolileno, 2,6-di-isocianato de tolileno, 2,2'-di-isocianato de difenil-metano, 2,4'-di-isocianato de difenil-metano, 4,4'-di-isocianato de difenil-metano, 1,5-di-isocianato de naftileno- ou di-isocianato de xilileno.

10 Dentre estes, é dada preferência, em particular, ao 2,2'-, 2,4'- e 4,4'-di-isocianato de difenil-metano, como o componente d2. Estes últimos di-isocianatos são, geralmente, usados como uma mistura.

15 Um isocianato de três anéis d2, que pode ser também usado, é o tri(4-isociano-fenil)metano. Di-isocianatos aromáticos de vários anéis ocorrem, por exemplo, durante a preparação de di-isocianatos de um único anel ou de dois anéis.

O componente d2 pode também conter quantidades subordinadas, por exemplo até 5%, em peso, em relação ao peso total do componente d2, de grupos uretiona, por exemplo, para o capeamento de grupos isocianato.

20 Os isocianuratos preferidos incluem os isocianuratos alifáticos, tais como os isocianuratos que derivam de di-isocianatos de alquileno ou de di-isocianatos de cicloalquileno com 2 a 20 átomos de carbono, e preferivelmente de 3 a 12 átomos de carbono, por exemplo, di-isocianato de isoforona. Neste caso, os di-isocianatos de alquileno podem ser tanto lineares
25 como também ramificados. São especialmente preferidos os di-isocianuratos, que são à base de di-isocianato de n-hexametileno.

As quantidades do componente d2 geralmente usadas são de 0,01 a 5%, em mol, e preferivelmente de 0,05 a 4%, em mol, com base no total das quantidades molares de A e B.

Éteres divinílicos d3, que podem ser usados, são geralmente quaisquer éteres divinílicos usuais e comercialmente disponíveis. É dada preferência ao uso de éteres divinílicos de 1,4-butanodiol, éteres divinílicos de 1,6-hexano-diol ou éteres divinílicos de 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, ou misturas dos mesmos.

As quantidades dos éteres divinílicos preferivelmente usadas são de 0,01 a 5%, em peso, e preferivelmente de 0,2 a 4%, em peso, com base no peso total de A e B.

Exemplos de poliésteres semiaromáticos preferidos baseiam-se nos seguintes componentes:

A, B, d1

A, B, d2

A, B, d1, d2

A, B, d3

15 A, B, c1

A, B, c1, d3

A, B, c3, c4

A, B, c3, c4, c5

A, B, d1, c3, c5

20 A, B, c3, d3

A, B, c3, d1

A, B, c1, c3, d3

A, B, c2.

Dentre estes, é dada preferência particular a poliésteres semiaromáticos à base de A, B e d1, ou A, B e d2, ou A, B, d1 e d2. Em outra modalidade preferida, os poliésteres semiaromáticos são à base de A, B, c3, c4 e c5, ou A, B, d1, c3 e c5.

A preparação do poliéster semiaromático é conhecida ou pode ocorrer segundo métodos conhecidos, como, por exemplo, segundo a matéria

descrita em WO 96/15173.

Os poliésteres semiaromáticos preferidos são caracterizados por um peso molecular (M_n) na faixa de 5000 a 50.000 g/mol, e em particular de 10.000 a 40.000 g/mol, com um valor de viscosidade de 50 a 400 ml/g, e em particular de 100 a 300 ml/g (medido em o-diclorobenzeno/fenol; razão em peso de 50/50, em uma concentração de 0,5%, em peso, de polímero, a 25°C), e com um ponto de fusão de 60 a 170°C, e preferivelmente na faixa de 80 a 150°C.

De acordo com a invenção, os polímeros, que são usados como o componente Z_1 nas composições Z são compatíveis com Q1, que servem de base para as composições poliméricas Q. Por compatibilidade de dois componentes poliméricos, deve-se entender, em geral, a miscibilidade dos componentes ou a tendência de um polímero para se dissolver no outro polímero (ver B. Vollmert, Grundriß der makromolekulen Chemie, Vol. IV, pp. 222 et seq., E. Vollmert Verlag 1979). A compatibilidade pode ser determinada, por exemplo, através da diferença de seus parâmetros de solubilidade, da claridade ótica, da temperatura de transição vítrea, ou por um método espectroscópico, por exemplo, através de medições de RMN, IR ou de fluorescência, mas também por meio de medições de turvação ou de métodos de dispersão (ver L.A. Utracki "Polymer Alloys and Blends" pp. 34-42, New York 1989, por exemplo).

É especialmente preferível que sejam empregados como polímeros Z_1 os mesmos que são usados nas composições poliméricas Q. As composições poliméricas Q podem ser à base de um polímero Q1, ou de uma mistura de diferentes polímeros Q1. Os polímeros Q1 são, preferivelmente, aqueles mencionados para Z_1 .

No processo de acordo com a invenção, a origem e a composição do amido usado podem variar amplamente. Exemplos de materiais incluídos no termo amido na presente invenção são os

polissacarídeos de origem natural ou vegetal, formados primariamente a partir de amilose e/ou de amilopectina. O amido pode ser obtido a partir de várias plantas, por exemplo, tais como batatas, arroz, tapioca, milho, ervilhas ou cereais, tais como trigo, aveia ou centeio. É dada preferência a amidos, que são preparados a partir de batatas, milho, trigo ou arroz. É também possível usar misturas de amidos de diferentes origens. Os amidos particularmente preferidos incluem amidos de batata. No entanto, podem ser também empregados amidos termoplasticamente processáveis. Estes incluem amidos que apresentam cadeias laterais, por exemplo, as que estão ligadas ao amido por meio de grupos de éter ou grupos de éster.

É especialmente preferível usar amido em forma pulverizada. São apropriados, por exemplo, os pós com densidades mássicas na faixa de 300 a 900 kg/m³. Os pós preferidos possuem densidades mássica de 600 a 800 kg/m³. O pó compreende, geralmente, de 2 a 20%, em peso, de água, com base no pó.

Como celulose, podem ser empregadas aquelas de diversas origens. Por exemplo, pode ser feito uso de celulose a partir de fontes, tais como algodões, que não compreendem lignina, ou a partir de outras fontes, tais como madeiras, que compreendem lignina, em que a celulose empregada, por exemplo, celulose de madeira, deve estar substancialmente livre de lignina.

No processo de acordo com a invenção, podem ser também empregadas celulosas, que tenham sido modificadas. Neste caso, estão compreendidos ésteres de celulose ou éteres de celulose. Dentre estes, são preferidos aqueles com um grau de substituição de até 2,5. Radicais de substituintes preferíveis são os radicais alcanoíla com de 2 a 10 átomos de carbono. Exemplos de ésteres de celulose preferidos são o acetato de celulose, o propionato de celulose, o butirato de celulose, o propionato de acetato de celulose, ou o butirato de acetato de celulose.

É preferível usar celulose sob a forma de fibras finas. Em geral, as fibras contêm pouca quantidade de água, e tipicamente na faixa de 2 a 12 %, em peso, e de modo preferido de 2 a 5%, em peso, em relação às fibras.

5 É também possível empregar no processo de acordo com a invenção uma mistura de vários amidos ou de celulosas diversas ou misturas de um ou mais amidos e de uma ou mais celulosas.

As composições Z compreendem, como componente Z_3 , cera de abelha ou cera de éster de montana. De acordo com a invenção, o
10 componente Z_3 pode ser também uma mistura de cera de abelha e de cera de éster de montana. Em uma modalidade preferida, Z_3 é uma cera de abelha. A cera de abelha pode conter pequenas quantidades de outras ceras por contaminação. Entretanto, a cera de abelha usada como Z_3 está, preferivelmente, substancialmente isenta de outras ceras. As ceras de abelha
15 usadas como Z_3 podem ser de várias procedências, e, portanto, as composições podem ser variáveis. Ceras de éster de montana de composições variáveis podem ser igualmente usadas. As ceras de abelha e, respectivamente, as ceras de éster de montana têm, tipicamente, um ponto de gotejamento de 60 a 85°C, e preferivelmente de 60 a 65°C, e um valor ácido
20 de 15 a 22, e um valor de saponificação de 85 a 158, e preferivelmente de 85 a 105. A cera de abelha pode ser usada de vários modos, por exemplo, como um material fundido ou como partículas. Em regra, a cera de abelha é empregada sob a forma de pastilhas no processo de acordo com a invenção.

A composição Z pode ser preparada por mistura e/ou por
25 homogeneização dos constituintes, e preferivelmente dentro de uma faixa de temperatura na qual os polímeros Z_1 são fundidos, por exemplo, de 220 a 260°C, e em dispositivos de mistura de qualquer tipo, por exemplo, amassadores, tais como amassadores Haake, misturadores, tais como misturadores de tombamento ou misturadores Banbury, ou extrusoras, tais

como extrusora de parafuso único, e preferivelmente extrusora de parafuso duplo. A sequência de adição dos componentes pode ser variada, em que dois componentes podem ser previamente misturados, ou ainda todos os três componentes podem ser misturados em conjunto. É, geralmente, preferível que o componente polimérico Z_1 seja a carga inicial e para isto seja fundido e a seguir sejam adicionados o compatibilizador Z_2 e a cera de abelha Z_3 . É, particularmente, preferível adicionar uma mistura de Z_2 e Z_3 .

Além disso, as composições podem também compreender aditivos Z_4 , tais como amidas de ácido graxo, em particular amida de ácido erúcido mono-, di- e triglicerídeos de ácidos graxos, em especial monoestearato de glicerina ou triestearato de glicerina, talco, agentes de neutralização, estabilizadores, ou corantes, em que os estabilizadores podem compreender, por exemplo, tocoferol (vitamina E), compostos de fósforo orgânicos, mono-, di- ou polifenóis, hidroquinona, diaril-amina ou tioéteres. Exemplos de colorantes, que podem ser adicionados, são estabilizadores UV, pigmentos, negro-de-fumo ou corantes fluorescentes. Dentre os corantes fluorescentes, é dada preferência particular a abrilhantadores óticos, que sejam isentos de grupos iônicos e derivados a partir da classe de biestiril-benzenos, estilbeno, benzoxizol, cumarina ou pirenos, e em particular da classe de compostos de cianoestirila. Em uma modalidade preferida, as composições Z contêm como aditivo Z_4 . A sequência de adição destes outros aditivos pode variar. Deste modo, os aditivos podem, por exemplo, ser previamente misturados junto com um dos componentes de Z , ou eles podem também ser previamente misturados em um modo parcial, ou parcialmente ou totalmente adicionados posteriormente.

As composições Z podem ser adicionadas às composições poliméricas Q como pré-mistura (mistura padrão) ou vice-versa nas quantidades requeridas para alcançar a concentração final desejada de cera de abelha e, caso existentes, de outros aditivos, se presentes. As composições

poliméricas Q podem compreender aditivos, tais como os estabilizadores mencionados ou corantes, ou ainda cargas ou agentes de reforço, ou estes podem ser adicionados nas composições após a adição de Z. Nas composições poliméricas biodegradáveis, podem estar contidos em Q ou podem ser
5 adicionados nelas, após a adição de Z, cargas ou agentes de reforço, que podem compreender amido ou celulose, tais como fibras de celulose, sisal ou cânhamo. Exemplos de outros aditivos adequados são o carbonato de cálcio, o sulfato de cálcio e o talco como agente de nucleação.

As composições poliméricas Q, produzidas de acordo com o
10 processo da invenção, contêm, em uma das modalidades preferidas de 0,1 a 2, e preferencialmente de 0,1 a 1%, em peso, de cera de abelha ou de cera de éster de montana, ou de suas misturas, em relação ao peso total das composições poliméricas, assim como de 0,1 a 50, e preferivelmente de 1 a 20%, em peso, de substâncias adicionais, tais como aditivos, cargas ou
15 materiais de reforço, ou misturas destes.

O processo de acordo com a invenção apresenta a vantagem de que podem ser obtidos filmes ou revestimentos com permeabilidade ao vapor d'água reduzida. Além disso, as superfícies dos filmes apresentam um tato agradável. O processo de acordo com a presente invenção possui, além disso,
20 a vantagem de que a taxa de transporte das composições poliméricas, ou seja, a produtividade por rotação por minuto do parafuso da extrusora, é aumentada, por exemplo, em 5 a 15%, em relação às massas poliméricas, que não são produzidas de acordo com o processo da invenção.

Exemplos

25 Métodos de Teste:

O índice de volume de fusão (MVI) [$\text{cm}^3/10'$] foi determinado de acordo com a Norma DIN 53735 ou a Norma ISO 1133, a 190°C , com uma carga de 2,16 kg.

A resistência ao cisalhamento [N/mm^2] (em cada caso paralela

e perpendicular) foi medida com corpos de prova em forma de halteres, estampados S3A de acordo com a Norma DIN 53504 (50 mm de comprimento, 8,5 mm de largura máxima na região superior e 4 mm de largura de teste). A distância entre as garras foi de 25 mm no início do teste, e a taxa de extração para os corpos de prova foi de 100 mm/min.

A permeabilidade ao vapor d'água WVP [$\text{g}\cdot 100\ \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$] foi medida usando um método de gás portador de acordo com a Norma ASTM F 1249 (aparelho de teste: Mocon Permatran W 600). Neste método, moléculas de vapor d'água, que se difundiam através do filme, são transportadas, por um gás portador (nitrogênio seco), a um detector infravermelho, que quantifica o fluxo de vapor d'água. O fluxo de vapor d'água é usado para a determinação da permeabilidade ao vapor d'água, em relação a uma espessura de 100 μm .

O ponto de gotejamento [$^{\circ}\text{C}$] foi determinado segundo o método de Ubbelohde de acordo com a Norma DIN 51801.

O valor ácido [mg KOH/g] foi medido de acordo com a Norma DIN 53402.

O valor de saponificação [mg KOH/g] foi medido de acordo com a Norma DIN 53401.

20 Materiais:

Como polímeros Z_{11} a Z_{13} foram usados poliésteres formados a partir de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico (razão molar = 100:45:55), e de 0,1%, em peso, com base no peso total de todos os monômeros usados, de glicerol, e de 0,5%, em peso, com base no peso total de todos os monômeros usados, de di-isocianato de hexametileno, e caracterizado por um índice de volume de fusão (MVI) para Z_{11} de $5\ \text{cm}^3/10'$, Z_{12} de $7\ \text{cm}^3/10'$ e Z_{13} de $15\ \text{cm}^3/10'$.

O polímero Z_{11} , foi usado como o polímero Q_{11} .

Como compatibilizador, foi usado amido de batata na forma

pulverizada (branco) (Z_{21}), ou celulose sob a forma de fibras finas (Z_{22}) (microfibras com um teor de celulose de 99,5%, e um resíduo de peneiramento $> 71 \mu\text{m}$: 0,1%, e $> 32 \mu\text{m}$: 3%). Para comparação, foram usados policaprolactona com um MVI de $25 \text{ cm}^3/10'$ ($Z_{\text{comp}21}$) e, respectivamente, talco em pó ($Z_{\text{comp}22}$).

O componente Z_{31} usado foi cera de abelha em forma de pastilhas. A cera de abelha tinha um ponto de gotejamento de 63°C , um valor ácido de 19,3, e um valor de éster de 75,3, e um valor de saponificação de 94,6.

Preparação das composições Z

Exemplos 1 a 5:

Em um amassador Haake, o poliéster foi recozido a uma temperatura de 150°C , por dez minutos, e foi determinado o torque resultante. A seguir, a cera misturada com o compatibilizador foi adicionada e o torque resultante foi determinado após 3 minutos. Neste caso, o torque é uma medida para a incorporação da cera na matriz do polímero. Uma queda do torque deve ser atribuída à lubrificação externa pela cera. Os resultados podem ser examinados pela Tabela 1.

Experimentos Comparativos 1comp e 2comp:

Os experimentos descritos de 1 a 5 foram repetidos, mas executados sem compatibilizador. As pelotas assim obtidas tinham uma aparência cerosa. A água de resfriamento continha grande quantidade de cera.

Tabela 1: Preparação das composições Z

Ex. No.	Compatibilizador		Cera [% em peso]	Torque	
	Tipo	Quantidade [% em peso]		Poliéster antes da adição	Após adição
1comp	-	-	5	640	5
2comp	-	-	10	620	5
1	Z_{21}	5	10	600	520
2	Z_{21}	10	15	770	440
3	Z_{22}	5	5	670	590
4	Z_{22}	10	10	680	450
5	Z_{22}	15	15	670	390

Exemplos 6 a 13:

O compatibilizador Z_{21} e, respectivamente, Z_{22} foi previamente misturado com a cera de abelha Z_{31} , a 80°C , e adicionado ao poliéster Z_{11} e, respectivamente, Z_{12} . O processamento ocorreu em uma extrusora (extrusora de parafuso duplo ZSK da Empresa Werner & Pfleider) sob as condições fornecidas na Tabela 2. A composição foi depois resfriada em um banho de água e pelotizada.

Experimentos Comparativos 3comp a 7comp:

A cera de abelha Z_{31} foi misturada com os poliésteres Z_{11} e, respectivamente, Z_{13} sob as condições fornecidas na Tabela 3, em uma extrusora (extrusora de parafuso duplo ZSK da Empresa Werner & Pfleider). As composições foram depois resfriadas em um banho de água e pelotizadas.

Experimentos Comparativos 8comp a 11comp:

Os experimentos 6 a 13 foram repetidos, mas a policaprolactona $Z_{\text{comp}21}$ e, respectivamente, o talco $Z_{\text{comp}22}$ foram usados em vez do compatibilizador Z_{21} e, respectivamente, Z_{22} . As condições experimentais e os resultados podem ser examinados na Tabela 3.

Tabela 2: Preparação das composições Z de acordo com a invenção

Composição:	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Poliéster	Z_{11}	Z_{11}	Z_{11}	Z_{11}	Z_{12}	Z_{12}	Z_{12}	Z_{12}	
Z_{21} [%]	5	10	-	-	2.5	5	10	20	1
Z_{22} [%]	-	-	5	10	-	-	-	-	
$Z_{\text{comp}21}$ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	
$Z_{\text{comp}22}$ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	
Z_{31} [%]	10	10	10	10	10	10	10	10	5
Condições:									
Extrusora ZSK	30	30	30	30	30	30	30	30	
Temperatura de processamento [$^{\circ}\text{C}$]	130	130	130	130	130	130	130	130	
Taxa de rotação [rpm]	200	200	200	200	200	200	200	200	
Produtividade [kg/h]	10	10	10	10	5	5	5	5	
Observação	c	c	c	c	c	c	C	c	

a) cera em banho de água.

b) superfície de pelota muito cerosa.

c) nem a) nem b).

Tabela 3: Preparação de composições para comparação

Composição	3 comp	4 comp	5 comp	6 comp	7 comp	8 comp	9 comp	10 comp	11 comp
Poliéster	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₃	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁
Z ₂₁ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z ₂₂ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z _{comp21} [%]	-	-	-	-	-	5	10	-	-
Z _{comp22} [%]	-	-	-	-	-	-	-	5	10
Z ₃₁ [%]	5	5	5	5	11	10	10	10	10
Condições:									
Extrusora ZSK	25	40	40	30	30	30	30	30	30
Temperatura de Processamento [°C]	130	130	130	130	130	130	130	130	130
Taxa de Rotação [rpm]	100	100	100	400	400	200	200	200	200
Produtividade [kg/h]	5	5	5	10	10	10	10	10	10
Observação	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b

a) cera em banho de água.

b) superfície de pelota muito cerosa.

c) nem a) nem b).

Preparação de composições poliméricas Q e filmes a partir destas:

Exemplos 15 a 19:

5 As composições dos Exemplos 10 a 14 foram processadas em uma extrusora, da Empresa Windmöller & Hölscher, tendo um diâmetro de parafuso de 60 mm, a cerca de 160°C, com o polímero Q1₁, para fornecer composições poliméricas. As composições poliméricas dos Exemplos 14 a 17 foram misturadas com 0,6%, em peso, de talco fino, e 0,2%, em peso, de amida de ácido erúico, com relação às composições poliméricas. A

10 composição polimérica 18 foi misturada com 0,2%, em peso, de amida de ácido erúico, em relação à composição polimérica. As composições poliméricas foram usadas sob as condições fornecidas na Tabela 4 para produzir filmes soprados, que foram cortados para fornecer filmes planos.

Exemplo Comparativo 12comp:

15 O Exemplo 18 foi repetido, mas apenas o polímero Q1₁ (com 0,2%, em peso, de amida de ácido erúico) foi usado.

20 Os filmes de acordo com a invenção apresentam boa resistência à ruptura, inclusive em comparação com filmes sem cera de abelha. Mesmo com um teor de apenas 0,2%, em peso, de cera de abelha, a permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de acordo com a invenção foi

reduzida em 55%.

Comparada a 12c, a taxa de transporte foi aumentada em cerca de 9%.

Tabela 4: Preparação de Composições Poliméricas e Filmes

Composição polimérica:	15	16	17	18	19	12 comp
Composição No.	10	11	13	13	14	-
Composição [% em peso]	2	2	2	2	2	0
Q1 ₁ [% em peso]	98	98	98	98	98	100
Produção do filme:						
Velocidade de extração [m/min]	17.2	17.2	17.2	17.1	9.0	9.0
Desempenho de expansão	3.6	3.6	3.6	3.6	3.0	3.0
Capacidade de deslizamento	boa	boa	boa	boa	boa	boa
σ_{II} [N/mm ²]	33.2	32.7	29.9	29.1	28.5	33.1
σ_{\perp} [N/mm ²]	40.9	39.6	35.7	31.4	33.1	37.5
Espessura do filme [μm]	20	20	21	20	47	49
WVP [g·100 μm·m ⁻² ·d ⁻¹]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	35	78
Tato	a	a	a	a	a	???

n.m.: não medido; a: agradável.

REIVINDICAÇÕES

1. Filme ou revestimento, obtido a partir de composições poliméricas (Q) contendo cera de abelha ou cera de éster de Montana, ou suas misturas, caracterizado pelo fato de consistir em uma combinação de uma
5 composição (Z), que compreende: Z₁) de 40 a 98,5%, em peso, de pelo menos um polímero compatível com os polímeros (Q1) que são a base de Q; Z₂) de 0,5 a 20%, em peso, de amido ou celulose, ou uma mistura destes, como compatibilizador; Z₃) de 1 a 20%, em peso, de cera de abelha ou de cera de éster de Montana, ou misturas destas; e Z₄) de 0 a 20%, em peso, de pelo
10 menos um aditivo, em que as percentagens, em peso, são baseadas no peso total de Z, juntamente com o polímero que é a base de Q, em uma proporção que Q compreende de 0,1 a 2%, em peso, de Z₃.

2. Filme ou revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma permeabilidade ao vapor d'água de 16 a 57
15 [g · 100 μm · m⁻² · d⁻¹, medida de acordo com a Norma ASTM F 1249].

3. Processo para a redução da permeabilidade ao vapor d'água de filmes ou revestimentos produzidos a partir de composições poliméricas, conforme definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender, em um primeiro estágio, preparar uma composição (Z) que
20 compreende: Z₁) de 40 a 98,5%, em peso, de pelo menos um polímero compatível com os polímeros (Q1) que são a base de Q; Z₂) de 0,5 a 20%, em peso, de amido ou celulose, ou de uma mistura destes, como compatibilizador; Z₃) de 1 a 20%, em peso, de cerca de abelha ou cera de éster de montana ou suas misturas; e Z₄) de 0 a 20%, em peso, de pelo menos
25 um aditivo, em que os percentuais, em peso, são baseados no peso total de Z, e, em um segundo estágio, combinar a composição Z com o polímero que é a base de Q, em uma proporção que Q compreende de 0,1 a 2%, em peso, de Z₃.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de que Z é preparado pela mistura de Z₂ com Z₃ e combinação desta mistura com Z₁.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que se usa de 1 a 15%, em peso, do compatibilizador Z₂, com base no peso total de Z.

6. Composição intermediária para preparar a composição polimérica Q, conforme definida na reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender:

Z₁) de 40 a 98,5%, em peso, de pelo menos um poliéster parcialmente aromático,

Z₂) de 0,5 a 20%, em peso, de amido ou celulose, ou uma mistura destes,

Z₃) de 1 a 20%, em peso, de cera de abelha ou cera de éster de Montana, ou uma mistura destes, e

Z₄) de 0 a 20%, em peso, de pelo menos um aditivo.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que os poliésteres usados como componente Z₁ contêm, como componentes essenciais,

A) um componente ácido compreendendo:

a1) de 30 a 95%, em mol, de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou cicloalifático, ou um de seus derivados formadores de éster, ou uma mistura destes,

a2) de 5 a 70%, em mol, de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático ou um de seus derivados formadores de éster, ou misturas dos mesmos, e

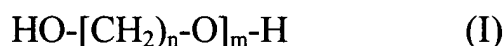
a3) de 0 a 5%, em mol, de um composto contendo grupos sulfonato, e

B) pelo menos um componente diol selecionado do grupo consistindo em um alcanodiol-C₂-C₁₂ ou cicloalcanodióis-C₅-C₁₀, ou misturas destes,

e, se desejado, também um ou mais componentes selecionados do grupo consistindo em:

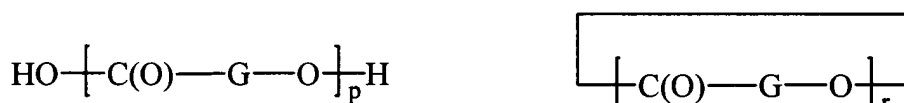
C) um componente selecionado do grupo consistindo em:

5 c1) pelo menos um composto di-hidróxi contendo funções éter e tendo a fórmula I:



em que n é 2, 3 ou 4 e m é um número inteiro de 2 a 250.

c2) pelo menos um ácido hidróxi-carboxílico da fórmula IIa ou IIb:



(IIa)

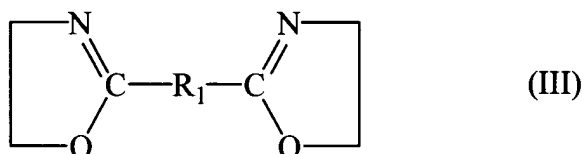
(IIb)

10 em que p é um número inteiro de 1 a 1500, e r é um número inteiro de 1 a 4, e G é um radical selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$, em que q é um número inteiro de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$, e $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, em que R é metila ou etila,

15 c3) pelo menos um amino-alcanol- $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ ou pelo menos um amino-cicloalcanol- $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, ou uma mistura destes,

c4) pelo menos um diamino-alcano- $\text{C}_1\text{-C}_8$,

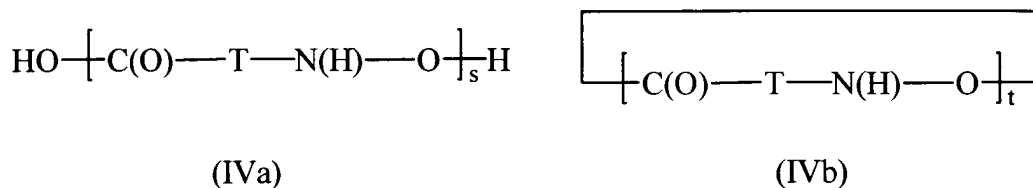
c5) pelo menos uma 2,2'-bisoxazolina da fórmula III:



em que R^1 compreende ligação simples, um alquileno $(\text{CH}_2)_z$, em que $z = 2, 3$ ou 4 , ou fenileno, e

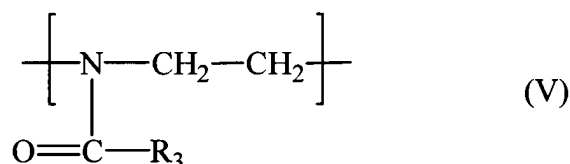
20 c6) pelo menos um ácido aminocarboxílico, selecionado do grupo consistindo em aminoácidos de ocorrência natural, poliamidas com uma massa molar de não mais do que 18.000 g/mol obtido por policondensação de um ácido dicarboxílico, tendo

de 4 a 6 átomos de carbono, com uma diamina tendo de 4 a 10 átomos de carbono, compostos das fórmulas IVa a IVb:



em que s é um número inteiro de 1 a 1500 e t é um número inteiro de 1 a 4, e T é um radical selecionado do grupo, que consiste em fenileno, $-(\text{CH}_2)_n-$, em que n é um número inteiro de 1 a 12, $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$, em que R^2 é metila ou etila,

e polioxazolinias tendo a unidade de repetição V,



em que R^3 é hidrogênio, alquila- C_1 - C_6 , cicloalquila- C_5 - C_8 , fenila não-substituída ou substituída com até três substituintes alquila C_1 - C_4 , ou tetra-hidrofurila, ou misturas de c1 a c6, e

D) um componente selecionado do grupo consistindo em:

- d1) pelo menos um composto com pelo menos três grupos capazes de formarem éster,
 - d2) pelo menos um isocianato, e
 - d3) pelo menos um éter divinílico,
- ou misturas produzidas de d1) a d3).

8. Uso da composição como definida na reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de ser para a preparação de pré-misturas.

9. Uso da composição como definida na reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de ser para a redução da permeabilidade ao, vapor d'água de filmes ou revestimentos.

10. Uso de amido, celulose ou misturas destes, caracterizado pelo fato de ser como um compatibilizador na preparação da composição polimérica contendo cera de abelha ou cera éster de montana ou suas misturas, conforme definida na reivindicação 6 ou 7.

RESUMO

“FILME OU REVESTIMENTO, PROCESSO PARA A REDUÇÃO DA PERMEABILIDADE AO VAPOR D’ÁGUA DE FILMES OU REVESTIMENTOS, COMPOSIÇÃO INTERMEDIÁRIA, USO DA REFERIDA COMPOSIÇÃO, E, USO DE AMIDO, CELULOSE, OU MISTURAS DESTES”.

Processo para a redução da permeabilidade ao vapor d’água de filmes ou revestimentos produzidos a partir de composições poliméricas (Q) contendo cera de abelha ou cera de éster de Montana ou suas misturas, pela preparação da composição (Z) contendo: Z₁) de 40 a 98,5%, em peso, de pelo menos um polímero compatível com o polímero (Q1) que é a base de Q; Z₂) de 0,5 a 20%, em peso, de amido ou celulose, ou uma mistura destes, como compatibilizador; Z₃) de 1 a 20%, em peso, de cera de abelha ou cera de éster de Montana, ou uma mistura destas; e Z₄) de 0 a 20%, em peso, de pelo menos um aditivo, em que os percentuais, em peso, são baseados no peso total de Z; e em um segundo estágio combinar a composição Z com o polímero (Q1) que é a base de Q.