



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

(21) **PI 1005124-4 A2**

(22) Data de Depósito: 10/11/2010  
(43) Data da Publicação: 03/07/2012  
(RPI 2165)



(51) *Int.Cl.:*  
C09J 5/06

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE ADESIVO APLICADO POR FUSÃO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO E ARTIGO ADESIVO

**(73) Titular(es):** FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAPESP, FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

**(72) Inventor(es):** ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE ADESIVO APLICADO POR FUSÃO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO E ARTIGO ADESIVO. É descrita uma composição de adesivo aplicado por fusão que compreende 30% a 90% em peso de amido, 20% a 50% em peso de um plastificante que não água, e 1 % a 30% em peso de ácidos orgânicos. A composição da invenção admite adicionalmente proporções em peso de 2,5% a 15% de água, 1% a 50% de um ou vários polímeros sintéticos ou naturais, 0,05% a 9% de ácidos inorgânicos, 0,5% a 15% de agentes de processo, agentes estabilizantes em concentração de até 10%, surfactantes em concentração de até 5% em peso, cargas minerais até 10% em peso e aditivos diversos entre 0,1% e 10% em peso. O processo de preparação do adesivo é realizado em uma só etapa e compreende misturar alguns ou todos os componentes desejados para a composição em um misturador, em temperaturas entre 90 e 180°C, obtendo o adesivo sob forma de pelete ou outra forma qualquer. O artigo adesivo obtido é útil para a colagem de vários materiais.

**COMPOSIÇÃO DE ADESIVO APLICADO POR FUSÃO, PROCESSO  
PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO E ARTIGO ADESIVO  
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção pertence ao campo dos adesivos  
5 termoplásticos aplicados por fusão ou do tipo *hot melt*, mais  
especificamente, aos adesivos *hot melt* biodegradáveis à base de amido,  
polímeros termoplásticos sintéticos, plastificantes e aditivos de processo.

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

Adesivos do tipo cola quente ou *hot melt* são materiais sólidos a  
10 temperatura ambiente isentos de solventes ou compostos voláteis, que  
quando aquecidos fluem podendo ser aplicados como material líquido  
viscoso e que ao se remover o calor e com o conseqüente resfriamento,  
retornam ao estado sólido mantendo as superfícies unidas coladas.  
Tradicionalmente, os adesivos *hot melt* são baseados em materiais  
15 sintéticos derivados do petróleo como polipropileno, polietileno, cera de  
polietileno, cera microcristalina, copolímeros de etileno e acetato de  
vinila, entre outros. Esses materiais não são biodegradáveis e são  
produzidos quase que exclusivamente por materiais não renováveis.

Os adesivos aplicados a quente são adesivos termofundíveis  
20 aplicados por meio de dispositivos como pistolas, os quais são dotados  
de sistema de aquecimento e bico aplicador. Sendo esses adesivos em  
geral produzidos com misturas de polímeros sintéticos, comumente  
poliolefinas, essas misturas apresentam baixo ponto de fusão e elevado  
poder adesivo, podendo ser aplicadas por meio de dispositivos simples,  
25 conforme citado nas patentes U.S. 3.849.353; US 4.299.745; US  
4.460.728.

De um modo geral os adesivos do tipo *hot melt* são produzidos  
com polímeros tais como copolímero de etileno vinil acetato (EVA),  
polietileno, polipropileno, poliamidas, poliésteres, misturas desses

polímeros e aditivos como agentes plastificantes, ceras de origem petroquímica e natural e agentes oxidantes. Vide a este respeito as patentes U.S. 3.849.353; US 4.460.728 e U.S. 4.299.745. Essas misturas são misturas termoplásticas, portanto sólidas a temperatura ambiente, mas que ao serem aquecidas fundem e adquirem capacidade adesiva. A viscosidade dessas misturas na temperatura de aplicação varia tipicamente de 40000 a 200000 cps. A temperatura de aplicação pode variar também de 100 a 200°C, sendo os materiais classificados segundo a sua viscosidade (baixa e elevada viscosidade) e segundo a temperatura de aplicação (baixa ou elevada temperatura).

Existem diversos tipos de adesivos do tipo *hot melt* para uma grande gama de aplicações, desde os adesivos caseiros de baixa temperatura (100 -120 °C) vendidos em conjunto com pistolas de aplicação até adesivos industriais vendidos na forma de peletes que processam o material de modo similar a extrusão e/ou injeção.

A disponibilidade de adesivos *hot melt* biodegradáveis é limitada e em geral tais composições empregam ésteres de amido com grau de substituição em geral da ordem de 1,5, vide as patentes U.S. 5.434.201; U.S. 5.498.224; U.S. 5.360.845, U.S. 5.852.080.

Composições à base de xarope de amido ou amido dextrinizado (malto dextrinas) e amidos modificados por hidrólise química ou enzimática são objeto da patente U.S. 6.846.502 B1, onde o grau de substituição, DS, é o número médio de sítios de unidades de anidrogucose onde há um substituinte, sendo que o número máximo de substituição é 3.

Adesivos *hot melt* à base de polilactídeos e amido também são descritos, porém apresentam custos maiores devido ao maior custo dos polilactídeos, vide a patente U.S. 5.312.850.

São descritos também adesivos *hot melt* para uso alimentício à base de amido, plastificantes em quantidades relativamente grandes, e outros componentes como ácido ascórbico e ácidos poliacéticos, conforme a patente U.S. 6.846.502.

5 A patente U.S. 5.454.862 descreve uma mistura *hot melt* composta de amido e uréia e um agente plastificante como propileno glicol ou glicerol, contudo nenhuma modificação química é sugerida para o amido, o que limita as possibilidades de alteração de propriedades deste.

10 A patente U.S. 5.312.850 descreve uma mistura *hot melt* baseada em poli(ácido láctico) ou polilactídeo onde o amido é adicionado como componente modificador secundário.

Outra patente que envolve o uso de amido em misturas *hot melt* é a U.S. 6.846.502 B1, contudo nesse caso o material preferencial é o amido modificado como xarope de amido e malto dextrina.

15 O amido natural não modificado se apresenta na forma de grânulos que são constituídos basicamente de dois polímeros, a amilose e amilopectina, que são polissacarídeos formados por unidades repetitivas de  $\beta$ -D-glicopirranose ligadas por ligações  $\alpha$ -1,4. A amilose é essencialmente linear enquanto que a amilopectina é ramificada.

20 O grânulo de amido é insolúvel em água fria em função das fortes interações existentes entre as cadeias poliméricas devido às ligações hidrogênio. Sendo assim, o grânulo de amido seco apresenta uma temperatura de fusão muito elevada e acima do seu ponto de decomposição térmica. Contudo é conhecido o fato de que na presença  
25 de compostos com capacidade de formar ligações hidrogênio, como água, amônia, álcoois, glicóis e sob o efeito de calor, as cadeias poliméricas dos grânulos de amido podem ser separadas para gerar uma solução, um gel ou ainda um fundido. Esse processo é bem conhecido e estudado na presença de água e depende da quantidade de água

presente, vide o artigo por Donovan, J. W. "Phase transitions of the starch-water system, Biopolymers", Vol. 18, pp. 263-275, 1979.

Na presença de baixas concentrações de água na faixa de 10 a 40%, sob pressão e cisalhamento, pode ocorrer também a destruição da estrutura do grânulo dando origem a um material amorfo que em temperaturas de 90 a 180°C se comporta como um fundido. Esse processo é conduzido em equipamentos para processamento de plásticos como extrusoras, misturadores abertos e fechados, cilindros aquecidos, etc.

O processamento de amido por técnicas empregadas para plásticos, na presença de água ou plastificantes de elevado ponto de ebulição como glicerol ou ainda na presença de ambos, conduziu a novos materiais que foram patenteados para emprego como polímeros biodegradáveis, denominados de amido desestruturado ou amido termoplástico, vide os pedidos brasileiros PI0205056-0, PI0303765-7 e PI0200174-8, patentes U.S. 4.673.438 e U.S. 5.362.777 e publicações européias EP 400531 e EP 409781 e patentes brasileiras BR 8900211, BR 9002601.

Esses materiais podem ser moldados por extrusão, injeção, injeção e sopro, termoformagem, etc.

É também conhecido o fato de que o amido pode ser quimicamente modificado durante o processo de desestruturação para dar origem a materiais com diferentes propriedades físicas e térmicas, vide o artigo por Carvalho, AJF., et al Carbohydrate Polymers, 62, p. 387-390, 2005.

A modificação química do amido durante a sua desestruturação constitui uma alternativa muito promissora para a obtenção de novos materiais, com propriedades distintas do amido termoplástico não

modificado, além de ser muito econômica, já que dispensa uma etapa de modificação química anterior ao processo de plasticização.

Embora existam sistemas de adesivos do tipo *hot melt* à base de amido, esses adesivos são em geral produzidos a partir de amido modificado como os ésteres de amido, conforme as patentes U.S. 5.434.201; U.S. 5.360.845; U.S. 5.498.224 e U.S. 5.852.080 e de amidos dextrinizados, objeto da patente U.S. 6.846.502, fatores que encarecem e dificultam a sua produção e no caso dos primeiros pode comprometer a sua biodegradabilidade em especial para os derivados com valores superiores de DS.

São também descritos na literatura de patentes adesivos à base de amido para aplicação a frio como cola em bastão e outros, vide o pedido brasileiro PI 9206316-0 e a publicação européia EP 9201665.

Seria, portanto, interessante que a técnica dispusesse de um processo de preparação de adesivo *hot melt* envolvendo a modificação química do amido durante a sua desestruturação (ou gelatinização em ambiente com privação de água) na presença de compostos hidroxilados líquidos de elevado ponto de ebulição por meio de extrusão reativa, empregando ácidos orgânicos e inorgânicos para a cisão das cadeias de amido e para a sua modificação química.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

De um modo amplo, a composição de adesivo aplicado por fusão a que se refere o presente pedido compreende 30% a 90% em peso de amido, 20% a 50% em peso (em relação à matriz amido e plastificante) de um plastificante que não água, e 1% a 30% em peso de ácidos orgânicos. A composição da invenção admite adicionalmente proporções em peso de 2,5% a 15% de água, 1% a 50% de um ou vários polímeros sintéticos ou naturais, 0,05% a 9% de ácidos inorgânicos, 0,5% a 15% de agentes de processo, agentes estabilizantes em concentração de até

10%, surfactantes em concentração de até 5% em peso, cargas minerais até 10% em peso e aditivos diversos entre 0,1 e 10% em peso.

5 E o processo de preparação da dita composição compreende processar em temperaturas de 90 a 180°C misturas de amido, pelo menos um plastificante que não água e pelo menos um ácido orgânico em equipamentos de mistura. Emulsões de polímeros sintéticos ou naturais, quando utilizadas, são adicionadas no início do processo ou alternativamente em uma etapa intermediária onde o amido já esteja totalmente ou parcialmente desestruturado.

10 Outros aditivos são incorporados em qualquer fase do processo.

Ainda uma alternativa é iniciar o processo com todos os materiais adicionados.

15 Portanto, a presente invenção provê uma composição de adesivo *hot melt* constituído de uma composição termofundente adesiva a partir do amido nativo sem prévia modificação por meio de um processo em uma única etapa que pode ser operado de forma contínua.

20 A presente invenção provê ainda um processo de preparação de composição adesiva termofundente ou *hot melt* com redução de custos resultante do uso de equipamentos mais simples e baratos como extrusoras de rosca simples somado ao uso de amido não modificado no lugar de derivados de amido mais caros e menor biodegradabilidade.

A presente invenção provê também uma composição para adesivo *hot melt* totalmente biodegradável e derivado principalmente de materiais de fontes renováveis, atóxico e com elevado desempenho.

25 A presente invenção provê ainda um processo de preparação de composição adesiva termofundente ou *hot melt* com adição de polímeros naturais ou sintéticos solúveis em água ou não, a partir respectivamente de suas soluções ou emulsões, facilitando assim o processo de incorporação na matriz principal de amido termoplástico.

A presente invenção provê adicionalmente um processo de preparação de composição adesiva termofundente ou *hot melt* que se constitui em aperfeiçoamento técnico resultante dos ganhos em custos de processamento, facilidade de processamento e qualidade do produto final.

A presente invenção provê ainda um processo de preparação de composição adesiva termofundente ou *hot melt* que utiliza amido nativo sem modificação como componente principal de adesivos termofundentes.

A presente invenção provê também artigos adesivos úteis na colagem de papel e papelão, madeira, cerâmica e outros materiais sob forma de bastões, peletes, fitas, fios, barras ou formatos de outras geometrias.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

Um primeiro aspecto da invenção é a composição adesiva termofundente ou *hot melt* que utiliza amido nativo sem modificação como componente principal de adesivos termofundentes.

Um segundo aspecto da invenção é o processo de preparação da composição termofundente ou *hot melt*.

Um terceiro aspecto é o produto obtido, ou seja, o adesivo termofundente em forma de bastões, peletes, fitas, fios, barras ou outros formatos.

A presente invenção é, pois, dirigida a uma composição e processo para a obtenção de adesivos do tipo cola quente ou *hot melt* de amido desestruturado e modificado quimicamente durante o processo de preparação.

Vantajosamente, uma modalidade da composição e processo da presente invenção faz uso apenas de materiais de baixo custo como o amido nativo não modificado, contudo não limitado a esse, um ou mais

plastificantes hidroxilados como o glicerol e ácidos orgânicos como o ácido cítrico.

Alternativamente a composição da invenção compreende adicionalmente polímeros sintéticos ou naturais emulsionados, surfactantes, agentes estabilizantes, agentes de processo, ácidos inorgânicos, agentes estabilizantes, surfactantes, cargas minerais e aditivos diversos.

Ainda vantajosamente, o processo da invenção envolve realizar em uma única etapa: *i*) a desestruturação dos grânulos do amido (destruição da sua estrutura cristalina para dar origem a um material amorfo e termoplástico), *ii*) a modificação química do amido por cisão macromolecular via reação de hidrólise ácida e esterificação por ácidos carboxílicos orgânicos e *iii*) a conformação em bastão, tiras ou na forma de “pelete” para uso posterior.

O controle do produto gerado ocorre por meio do controle não só das matérias primas empregadas, mas também do processo de produção e da composição da mistura a ser processada.

O processo da invenção faz uso de amido não modificado de qualquer espécie.

O processo desenvolvido consiste na modificação química do amido durante a desestruturação do mesmo (ou gelatinização em ambiente com privação de água) na presença de compostos hidroxilados líquidos de elevado ponto de ebulição por meio de extrusão reativa, onde ácidos orgânicos e inorgânicos são empregados para a cisão das cadeias de amido e para a modificação química do amido.

A composição de adesivo aplicado por fusão objeto da presente invenção compreende de 30% a 90% em peso de amido, 20% a 50% em peso de um plastificante que não água, e 1% a 30% em peso de ácidos orgânicos.

Ainda, a presente composição pode ser adicionada de 0,05% a 9% em peso de ácidos inorgânicos, 2,5% a 15% em peso de água, 1% a 50% em peso de um ou vários polímeros sintéticos ou naturais, agentes estabilizantes em proporção de até 10% em peso, surfactantes em proporção de até 5% em peso, 0,5% a 15% em peso de agentes de processo, até 10% em peso de cargas minerais e aditivos diversos entre 0,1% e 10% em peso. Todas as quantidades são expressas com base nos materiais secos.

Mais especificamente, a composição de adesivo da invenção compreende de 40% a 70% em peso de amido, 30% a 50% em peso de um plastificante que não água, 3% a 18% em peso de ácidos orgânicos e se desejado 5% a 15% em peso de água, 5% a 25% em peso de um ou vários polímeros sintéticos ou naturais, 0,1% a 5% em peso de ácidos inorgânicos, 1% a 13% de agentes de processo, até 10% em peso de cargas minerais e entre 0,5% e 7% de aditivos diversos.

Para os propósitos da invenção, o amido a ser utilizado na composição é selecionado dentre o amido presente em cereais ou tubérculos, como trigo, arroz, mandioca, batata, centeio, aveia e milho com elevado teor de amilose como os "high amylose" e milho de elevado teor de amilopectina como o amido ceroso, sem estar limitado a estes.

Uma forma de amido útil para a invenção é sob forma de grânulo isolado.

Alternativamente uma outra forma é como farinha ou cereal moído.

O amido útil para a invenção é o amido normal, não modificado e contém de 5% a 30% de umidade.

Os ácidos orgânicos úteis na composição da invenção são selecionados dentre ácido cítrico, ácido esteárico, ácido benzóico, fórmico, láctico, tartárico, salicílico e similares. Esses ácidos estão em

proporção entre 1% e 30%, mais especificamente, entre 3% e 18% em peso da composição total.

Os ácidos orgânicos são adicionados ao amido antes do processamento, no momento da alimentação ou em uma etapa intermediária do processamento.

Os ácidos inorgânicos úteis na composição da invenção são selecionados dentre ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Esses ácidos estão em proporção entre 0,05% e 9%, mais especificamente, entre 0,1% e 5,0% em peso da composição total.

Os agentes de processo são selecionados dentre ácido esteárico, estearato de magnésio, estearato de cálcio, óleos e ceras de origem vegetal ou animal selecionadas dentre cera de carnaúba e cera de abelha, parafina, ceras microcristalinas de petróleo, óleos vegetais hidrogenados, gordura animal, óleo de milho, óleo de soja, óleo de oliva, óleo de linhaça, óleo de amendoim e outros óleos vegetais em geral e estão em proporção desde 0,5% a 15% em peso, mais especificamente entre 1% e 13% em peso.

Cargas minerais, quando empregadas, são selecionadas dentre carbonato de cálcio, caulim, talco e similares. A proporção de cargas minerais fica em até 10% em peso em relação ao peso da composição.

O plastificante que não água útil para a composição da invenção é selecionado dentre o glicerol ou outro álcool poliídrico de elevado ponto de ebulição. De um modo geral, pode ser utilizado um plastificante de baixa ou alta massa molecular, que não a água, com ponto de ebulição superior a 150°C e que apresente grupos capazes de formar ligações hidrogênio, os grupos sendo selecionados dentre -OH, -NH, -NH<sub>2</sub>, -COOH.

O plastificante que não água está presente em concentrações que podem variar de 20% a 50% em peso em relação à matriz amido mais

plastificante. Concentrações superiores a 70% têm grande tendência a provocar exsudação do plastificante e devem ser evitadas.

Os plastificantes úteis para a invenção são selecionados dentre uréia, sorbitol, sacarose, etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 5 trietileno glicol, monoacetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,3 propanodiol, neopentil glicol, etildiglicol, acetatos de sorbitol, polietileno glicol, polipropileno glicol, poliuretana hidroxilada, poliéteres hidroxilados, poliésteres hidroxilados, amido hidrolisado e resíduos agrícolas celulósicos 10 oxipropilados puros ou combinados em qualquer proporção.

O plastificante preferido é o glicerol.

O uso do glicerol representa um excelente meio de utilização da grande produção deste reagente decorrente da produção de biodiesel em larga escala no país.

15 O plastificante é adicionado ao amido antes do processamento, no momento da alimentação ou em uma etapa intermediária do processamento.

A composição da invenção admite ainda a adição de polímeros sintéticos ou naturais a partir de suas soluções ou emulsões aquosas 20 com elevada concentração de sólidos, entre 50% e 80%, que são adicionadas somente após a fase de plastificação do amido, portanto diretamente ao material fundido, de modo a obter uma mistura muito eficaz e homogênea do polímero sintético e do amido desestruturado ou termoplástico.

25 A adição da emulsão de polímero sintético ou natural pode opcionalmente ser realizada diretamente na extrusora em uma zona de entrada de líquidos. A injeção direta da emulsão de polímero sintético ou natural concentrado no material fundido é possível, pois a água também

pode atuar como plastificante do amido, podendo ser eliminada em uma zona de degasagem posterior da extrusora.

Em princípio qualquer polímero em emulsão pode ser incorporado ao amido termoplástico, sendo os principais polímeros selecionados dentre: álcool polivinílico, polivinil acetato (PVA), cloreto de polivinila (PVC), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliestireno (PS), estireno-acrilonitrila (SAN), copolímeros de poli(etileno-co-vinil acetato) (EVA), copolímeros de poli(etileno-co-ácido acrílico), copolímeros de poli(etileno-co-etil acrilato), poliuretanas, poliuretanas hidroxiladas, poliésteres hidroxilados, policaprolactona e copolímeros em geral com os seguintes monômeros ou combinação dos mesmos: estireno, acrilato de butila, butadieno, cloreto de vinilideno, cloreto de vinila, etileno, metacrilato de metila, etil acrilato, acetato de vinila, metil acrilato, acrilonitrila, polivinil butiral, polivinil formal, puros ou combinados entre si em qualquer proporção, sem estar limitado a estes.

Polímeros naturais úteis para a invenção são selecionados dentre látex de borracha natural, dextrinas, quitosana, gelatina, colágeno, zeína, polímeros naturais modificados como acetato de celulose, butirato de celulose, isopropionato de celulose, propionato de celulose, acetato de amido, butirato de amido. Isopropionato de amido e propionato de amido, poli ácido láctico, polihidroxibutirato, polihidroxivalerato, materiais resinosos e óleos naturais.

Alternativamente, polímeros obtidos por outras técnicas podem ser emulsificados para serem utilizados como emulsão ou ainda adicionados às outras emulsões como modificadores.

É possível também combinar diversas emulsões de diferentes polímeros para obter composições com dois ou mais polímeros sintéticos.

Os polímeros podem ser empregados no estado sólido, em emulsão ou solução.

A quantidade resultante de polímero sintético na composição final é de 1% a 50% em peso, sendo preferencialmente de 5% a 25% em peso.

5 Além do polímero disperso essas emulsões podem conter agentes estabilizantes selecionados dentre carboximetil celulose, carboximetil amido, álcool polivinílico e outros com concentrações de até 10%.

A composição da invenção admite também um surfactante. O surfactante utilizado pode ser do tipo aniônico, catiônico, não iônico ou misturas destes em qualquer proporção, o surfactante estando presente  
10 em proporções de até 5% em peso em relação ao peso total da composição

Opcionalmente parte ou toda a água da emulsão pode ser substituída por outros líquidos, como álcoois, e glicóis como glicerol, etilenoglicol e outros.

15 Outros aditivos como pigmentos ou corantes, agentes fungicidas, agentes antiestáticos, agentes modificadores de odor, e quaisquer outros componentes que visem a modificar ou adicionar características específicas à composição de adesivo da invenção podem ser empregados. Estes componentes podem ser adicionados em teores de  
20 no mínimo 0,1% a no máximo 10% em peso do peso total da composição.

O processo para a preparação do adesivo à base de amido termoplástico consiste em processar em temperaturas de 90 a 180°C misturas de amido, pelo menos um plastificante e de um ou mais ácidos  
25 orgânicos em misturadores fechados de batelada ou preferencialmente em extrusoras de rosca simples. Podem ser também empregadas extrusoras de rosca dupla e misturadores do tipo termocinético.

Os demais materiais, como emulsões de polímeros sintéticos ou naturais podem ser adicionados no início do processo ou em uma etapa

intermediária onde o amido já esteja total ou parcialmente desestruturado.

Outros aditivos podem ser incorporados em qualquer fase do processo, dependendo de sua especificidade, mas em geral é possível  
5 iniciar o processo com todos os materiais adicionados, o que comprova a grande versatilidade da presente invenção.

Em uma preparação típica, o amido nativo juntamente com um ou mais ácidos orgânicos e um ou mais plastificantes hidroxilados ou do grupo da uréia é alimentado em uma extrusora de rosca simples ou de  
10 rosca dupla, preferencialmente de rosca simples, juntamente com outras cargas e/ou aditivos, caso sejam requeridos, tais como cargas minerais, agentes de processo, pigmentos, etc., e processado entre 140 e 180°C de modo que ocorram reações entre o ácido e o amido para dar origem a uma massa de baixa viscosidade e adesiva quando acima de 120°C.

15 Opcionalmente, é adicionado um polímero sintético ou natural ou ainda a mistura de vários polímeros em emulsão.

O perfil de temperatura para uma extrusora de rosca simples de 4 zonas de aquecimento é 120, 135, 140, 170 °C e 110°C na cabeça de extrusão.

20 A eventual presença de água devido ao uso de emulsões aquosas ou oriunda dos materiais iniciais pode ser eliminada em uma zona de degasagem.

Com o objetivo de facilitar a compreensão da presente invenção alguns exemplos serão fornecidos a seguir, entretanto esses exemplos  
25 têm apenas caráter demonstrativo e não limitativo.

Todas as quantidades apresentadas em percentual se referem à porcentagem em peso dos materiais secos na composição total, exceto nos caso onde for indicado outro critério.

**EXEMPLO 1**

100 partes de amido nativo em grânulos contendo 28% de amilopectina e 22% de umidade são misturadas a 5 partes de ácido cítrico anidro e 50 partes de glicerol. São também adicionadas 3 partes de ácido esteárico. A  
5 mistura é homogeneizada em misturador do tipo "Y" e alimentada em uma extrusora de rosca simples de 16 mm, LD 40 com temperatura na zona de alimentação de 100°C, na zona 2 120°C, zona 3 150°C e na cabeça 100°C. O produto recuperado está no formato de pelete, fita, fio, barra ou bastão.

**EXEMPLO 2**

10 100 partes de amido nativo em grânulos contendo 28% de amilopectina e 22% de umidade são misturadas a 10 partes de ácido cítrico anidro e 70 partes de glicerol. São também adicionadas 3 partes de ácido esteárico. A mistura é homogeneizada em misturador do tipo "Y" e alimentada em uma  
15 extrusora de rosca simples de 16 mm, LD 40 com temperatura na zona de alimentação de 100°C, na zona 2 120°C, zona 3 150°C e na cabeça 100°C.

**EXEMPLO 3**

100 partes de amido nativo em grânulos contendo 28% de amilopectina e 22% de umidade são misturadas a 15 partes de ácido cítrico anidro e 90 partes de glicerol. São também adicionadas 3 partes de ácido esteárico. A  
20 mistura é homogeneizada em misturador do tipo "Y" e alimentada em uma extrusora de rosca simples de 16 mm, LD 40 com temperatura na zona de alimentação de 100°C, na zona 2 120°C, zona 3 150°C e na cabeça 100°C.

**EXEMPLO 4**

100 partes de amido nativo em grânulos contendo 28% de amilopectina  
25 e 22% de umidade são misturadas a 15 partes de ácido cítrico anidro, 60 partes de glicerol e 10 partes de látex de borracha natural contendo 30% de sólidos. São também adicionados 3 partes de ácido esteárico. A mistura é homogeneizada em misturador do tipo "Y" e alimentada em uma extrusora de rosca simples de 16 mm, LD 40 com temperatura na zona de alimentação de  
30 100°C, na zona 2 120°C, zona 3 150°C e na cabeça 100°C.

Os materiais adesivos são obtidos em forma de peletes, fitas, fios,

barras ou bastões.

Os adesivos produzidos são testados por meio de um teste de colagem de papel Kraft e teste de temperatura de descolamento.

### **Teste de colagem no papel Kraft**

5 O teste de colagem no papel Kraft é efetuado aplicando-se um pelete fundido de aproximadamente 0,25 g do adesivo a 120°C no centro de uma tira de papel Kraft (130 g/m<sup>2</sup>) de 5 cm X 9 cm. Uma segunda tira com a mesma dimensão é colocada sobre o material na primeira e um peso de 250g é colocado sobre as tiras. É então efetuado um condicionamento (com solução saturada com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em ambiente a 22-25°C com umidade relativa de 43%.  
10 As amostras são condicionadas por 1 noite e por 1 semana para os testes.

O teste é realizado por meio de descolamento a mão em um ângulo de 90°.

O resultado do teste é obtido por observação visual da região de rasgamento, observando se houve rasgamento nas fibras (DF) ou se não ocorreu dano nas fibras do papel (DFF).  
15

### **Teste de temperatura de descolamento**

Para os testes de temperatura de descolamento, uma porção de aproximadamente 3 mm de diâmetro aquecida a 120°C é aplicada com a ajuda de uma pinça na parte central de tiras de Kraft xx g/m<sup>2</sup> de 2,5 cm x 15 cm. Sobre o papel é colocada outra tira de papel e um peso de 500 g é posicionado sobre a região colada. As tiras são colocadas em estufa a temperatura ambiente com um peso de 100 g posicionado em uma das extremidades e a temperatura é elevada de 15 em 15°C em intervalos de 20 minutos.  
20

25 Este teste faz com que a tensão na região de colagem seja do tipo cisalhante (esforço alinhado a 180°) enquanto no teste de colagem em papel Kraft o esforço é em um ângulo de 90°.

Os resultados dos ensaios de adesão são apresentados na Tabela 1 a seguir.

**TABELA 1**

Ensaio	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX 4	Material de referência à base de EVA, PE e APP **
Formação de a fundido 120°C	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Colagem ao papel Kraft *	Sim	Sim	Parcial	Sim	Sim
Temperatura de descolamento	130	120	100	130	130

- \*Dano nas fibras (DF) dano fora das fibras (DFF)
- \*\*Material de referência comercial à base de polímeros sintéticos e ceras.

5 Os resultados apresentados na Tabela 1 para os exemplos 1, 2, 3 e 4 mostram que todas as composições testadas apresentam bons resultados de colagem. Os resultados são plenamente satisfatórios se comparados ao do material comercial.

**REIVINDICAÇÕES**

- 5 1. Composição de adesivo aplicado por fusão, caracterizada por compreender, em partes em peso, de 30% a 90% em peso de amido, 20 a 50% em peso (em relação à matriz amido mais plastificante) de um plastificante que não água, e 1% a 30% em peso de ácidos orgânicos.
- 10 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender entre 40% a 70% em peso de amido, 30% a 50% em peso de um plastificante que não água e 3% a 18% em peso de ácidos orgânicos.
- 15 3. Composição de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizada por compreender adicionalmente, em partes em peso, de 0,05% a 9% de ácidos inorgânicos, 2,5% a 15% de água, 1% a 50% de pelo menos um polímero sintético ou natural, agentes estabilizantes em proporção de até 10%, surfactantes em proporção de até 5%, agentes de processo em proporção de 0,5% a 15%, entre 0,1% e 10% de aditivos e até 10% de cargas minerais.
- 20 4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por compreender, em partes em peso, 0,1% e 5% em peso de ácidos inorgânicos, 5% a 15% de água, 5% a 25% de um ou vários polímeros sintéticos ou naturais, 1% a 13 % de agentes de processo, até 10% de cargas minerais e de 0,5 a 7% de aditivos.
- 25 5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o amido ser amido normal, não modificado contendo de 5 a 30% de umidade e presente em cereais ou tubérculos, selecionados dentre trigo, arroz, mandioca e batata canteio, aveia e milho com elevado teor de amilose ("high amylose") e milho de elevado teor de amilopectina selecionado dentre amido ceroso.
6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por o

amido estar em forma de grânulos.

7. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por o amido estar em forma de farinha ou cereal moído.
8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por os ácidos orgânicos serem selecionados dentre ácido cítrico, ácido esteárico, ácido benzóico, fórmico, láctico, tartárico, salicílico e similares.
9. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por os ácidos inorgânicos serem selecionados dentre ácido fosfórico e ácido sulfúrico.
10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o plastificante ser um composto que não a água, com ponto de ebulição superior a 150°C, de baixa ou alta massa molecular, e que apresenta grupos capazes de formar ligações hidrogênio, selecionados dentre -OH, -NH, -NH<sub>2</sub>, e COOH.
11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada por o plastificante ser selecionado dentre uréia, sorbitol, sacarose, etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, monoacetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,3 propanodiol, neopentil glicol, etildiglicol, acetatos de sorbitol, polietileno glicol, polipropileno glicol, poliuretana hidroxilada, poliéteres hidroxilados, poliésteres hidroxilados, amido hidrolisado e resíduos agrícolas celulósicos oxipropilados puros ou combinados em qualquer proporção.
12. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada por o plastificante ser o glicerol.
13. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o polímero sintético ser selecionado dentre álcool polivinílico, polivinil acetato (PVA), cloreto de polivinila (PVC), acrilonitrila-butadieno-

estireno (ABS), poliestireno (PS), estireno-acrilonitrila (SAN), copolímeros de poli(etileno-co-vinil acetato) (EVA), copolímeros de poli(etileno-co-ácido acrílico), copolímeros de poli(etileno-co-etil acrilato), poliuretanas, poliuretanas hidroxiladas, poliésteres hidroxilados, policaprolactona e copolímeros em geral com os seguintes monômeros ou combinação dos mesmos: estireno, acrilato de butila, butadieno, cloreto de vinilideno, cloreto de vinila, etileno, metacrilato de metila, etil acrilato, acetato de vinila, metil acrilato, acrilonitrila, polivinil butiral, polivinil formal, puros ou combinados entre si em qualquer proporção.

14. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o polímero natural ser selecionado dentre látex de borracha natural, dextrinas, quitosana, gelatina, colágeno, zeína, polímeros naturais modificados como acetato de celulose, butirato de celulose, isopropionato de celulose, propionato de celulose, acetato de amido, butirato de amido. Isopropionato de amido e propionato de amido, poli ácido láctico, polihidroxi-butirato, polihidroxi-valerato, materiais resinosos e óleos naturais, puros ou combinados entre si em qualquer proporção.

15. Composição de acordo com as reivindicações 13 e 14, caracterizada por o polímero sintético ou natural estar sob a forma de sólido, emulsão ou solução.

16. Composição de acordo com a reivindicação 15, caracterizada por a emulsão do polímero sintético ou natural ter entre 50% e 80% de sólidos.

17. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por os agentes estabilizantes serem selecionados dentre carboximetil celulose, carboximetil amido e álcool polivinílico.

18. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por os

surfactantes serem do tipo aniônico, catiônico, não iônico ou misturas destes em qualquer proporção.

5 19. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por os agentes de processo serem selecionados dentre ácido esteárico, estearato de magnésio, estearato de cálcio, óleos e ceras de origem vegetal ou animal selecionadas dentre cera de carnaúba e cera de abelha, parafina, ceras microcristalinas de petróleo, óleos vegetais hidrogenados, gordura animal, óleo de milho, óleo de soja, óleo de oliva, óleo de linhaça, óleo de amendoim e óleos vegetais em geral.

10 20. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por os aditivos serem selecionados dentre pigmentos ou corantes, agentes fungicidas, agentes antiestáticos e agentes modificadores de odor.

15 21. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por as cargas minerais serem selecionadas dentre carbonato de cálcio, caulim e talco.

20 22. Processo para a preparação de adesivo aplicado por fusão a partir da composição conforme a reivindicação 1, caracterizado por processar em uma única etapa, em temperaturas de 90 a 180°C, misturas de amido, pelo menos um plastificante que não água e um ou mais ácidos orgânicos em equipamentos de mistura de modo que ocorram reações entre o ácido e o amido para dar origem a uma massa de baixa viscosidade e adesiva quando acima de 120°C.

25 23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o equipamento de mistura ser selecionado dentre misturadores fechados de batelada, extrusoras de rosca simples ou dupla e misturadores termocinéticos.

24. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por os ácidos orgânicos serem adicionados no momento da alimentação.
25. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por os ácidos orgânicos serem adicionados em uma etapa intermediária do processamento.
26. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o plastificante que não água ser adicionado no momento da alimentação ao equipamento de mistura.
27. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o plastificante que não água ser adicionado em uma etapa intermediária do processamento.
28. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por os polímeros sintéticos ou naturais serem adicionados no início do processamento.
29. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por os polímeros sintéticos ou naturais serem adicionados em uma etapa intermediária onde o amido já esteja total ou parcialmente desestruturado.
30. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por adicionar os componentes da composição no equipamento de mistura em qualquer fase do processo.
31. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por iniciar o processamento adicionando todos os componentes da composição para adesivo no equipamento de mistura no início da fase de processamento.
32. Artigo adesivo para ser aplicado por fusão obtido a partir do processamento da composição conforme a reivindicação 1, caracterizado por dito adesivo estar na forma de, peletes, fitas, fios, barras ou bastões.

33. Artigo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por ser empregado na colagem de papel e papelão, madeira e cerâmica.

## RESUMO

### COMPOSIÇÃO DE ADESIVO APLICADO POR FUSÃO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO E ARTIGO ADESIVO

É descrita uma composição de adesivo aplicado por fusão que  
5 compreende 30% a 90% em peso de amido, 20% a 50% em peso de um  
plastificante que não água, e 1% a 30% em peso de ácidos orgânicos. A  
composição da invenção admite adicionalmente proporções em peso de  
2,5% a 15% de água, 1% a 50% de um ou vários polímeros sintéticos ou  
naturais, 0,05% a 9% de ácidos inorgânicos, 0,5% a 15% de agentes de  
10 processo, agentes estabilizantes em concentração de até 10%,  
surfactantes em concentração de até 5% em peso, cargas minerais até  
10% em peso e aditivos diversos entre 0,1% e 10% em peso. O processo  
de preparação do adesivo é realizado em uma só etapa e compreende  
misturar alguns ou todos os componentes desejados para a composição  
15 em um misturador, em temperaturas entre 90 e 180°C, obtendo o  
adesivo sob forma de pelete ou outra forma qualquer. O artigo adesivo  
obtido é útil para a colagem de vários materiais.