



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1012778-0 A2



(22) Data do Depósito: 18/05/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 15/09/2020

(54) Título: BIOPLÁSTICOS

(51) Int. Cl.: C08L 3/02; C08L 67/04.

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2009 NL PCT/NL2009/050730; 19/05/2009 EP 09160670.7.

(71) Depositante(es): WACKER CHEMIE AG; MENEBA B.V..

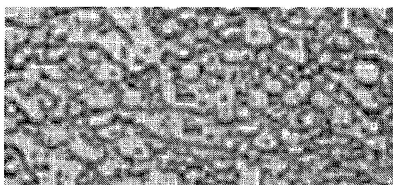
(72) Inventor(es): ROBERT TANGELDER; KARL WEBER; JACOBUS VAN DER MEIJDEN; JOHANNES PLIJTER; JEROEN VAN SOEST; GERALDUS SCHENNINK.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010056762 de 18/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/133560 de 25/11/2010

(85) Data da Fase Nacional: 21/11/2011

(57) Resumo: BIOPLÁSTICOS. Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se, portanto a composições termoplásticas processáveis (composições base) compreendendo uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros, opcionalmente plastificantes, opcionalmente cargas e opcionalmente aditivos, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos polímeros está presente na forma de seu pó polimérico redispersível em água ou como uma dispersão polimérica aquosa, com o que as composições contêm menos de 12% em peso de álcool polivinílico, com base na quantidade total dos componentes poliméricos da composição.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "BIOPLÁSTICOS".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se ao campo de materiais biodegradáveis à base de farinhas e polímeros, a produção dos mesmos e seu processamento termomecânico.

Antecedentes da Invenção

Polímeros sintéticos são usados em um grande número de campos industriais, tais como no campo de embalagem, porque geralmente eles são facilmente moldados, têm propriedades físico-químicas muito boas, e são econômicos. No entanto, a principal desvantagem é que esses materiais não podem ser biodegradados, depois de usados, por vias naturais e ecológicas.

Por isso, atualmente o amido é usado com frequência em aplicações de curto uso tais como embalagens, recipientes e artigos de plantio.

O amido, em particular amido desestruturado ou desestrurado, no entanto geralmente é duro e quebradiço no estado desidratado ou menos a teores de água baixos inferiores a 10%, e não podem ser moldados às temperaturas elevadas tipicamente empregados na termoformação ou moldagem de artigos moldados, chapas finas ou filmes. A moldabilidade pode melhorada por aditivos tais como plastificantes como glicerol capazes de reduzir a temperatura de fusão do amido para uma temperatura abaixo de sua temperatura de decomposição como descrito no documento US5362777. Entretanto, os produtos resultantes são instáveis e as propriedades diminuem com o tempo devido à migração ou até mesmo perda de plastificantes durante o armazenamento e uso. Além disso, os produtos continuam altamente sensíveis à água e à umidade. A moldabilidade também é aumentada pela adição de polímeros termoplásticos (à base de óleo sintético ou à base de renováveis assim como não biodegradáveis ou biodegradáveis) a fim de obter um material extrusável ou moldável por injeção. Vários polímeros termoplásticos para misturação ou combinação já foram propostos na literatura. Bons resultados em termos de processabilidade e biodegradabilidade geral - entretanto nem sempre a preços competitivos - são obtidos com co(polímeros) de este-

res (vinílicos) (biodegradáveis).

Esta combinação de amido e polímeros termoplásticos já foi ensinada em vários pedidos de patente publicados, tais como EP-327.505 [Warner-Lambert company], US-2006/0264539 [Wacker Polymer Systems GmbH], WO-99/29733 [Rodenburg Veevoeders BV] e US 6.958.369 [Biop Biopolymer Technologies AG]. Na literatura já foram descritos vários provenientes de várias fontes, tais como amido de batata, amido de milho, amido de trigo, amido de arroz e amido de tapioca. O amido pode ser usado na forma natural, como amido desestruturado, e como amido quimicamente e/ou fisicamente modificado. O amido de batata é o preferido. Em todos os casos, água é adicionada ao amido em proporções definidas. Como resultado da adição de água e de tratamentos termomecânicos, as ligações internas se rompem e o material fica mais mole e moldável.

A patente US 7.148.272 [Ulice SA] descreve um material biodegradável à base de uma mistura dispersiva, por exemplo, uma mistura não homogênea de polímero e farinha de cereal. O polímero é selecionado por suas propriedades mecânicas e sua capacidade de ser extrusado. No processo a farinha de cereal é primeiro submetida a uma secagem controlada a fim de eliminar a umidade para evitar uma desgaseificação excessiva durante as etapas de moldagem subsequentes. Como demonstrado na figura 1 da patente US 7.148.272, somente depois da secagem é que os grânulos de farinha secos e o plástico, tal como polipropileno não biodegradável, são moldados por injeção dual (mistura seca), produzindo assim uma mistura dispersiva de componentes inadequadamente compatíveis com propriedades que são consideradas inferiores para as aplicações no campo da invenção; por exemplo, as propriedades mecânicas, tais como alongamento, vão diminuir e produtos mais quebradiços serão obtidos. Embora o relatório descritivo da patente US 7.148.272 mencione um teor de água desejável de 0 – 30% em peso, o único exemplo operacional descreve um teor de água tão baixo quanto 1,2% em peso. Ela envolve cozimento por extrusão a 190°C, temperatura à qual a farinha contendo quantidades substanciais de água vai perder a cor ou até mesmo queimar. O especialista na técnica vai perceber

que a farinha essencial naquela referência, e que a faixa máxima proposta no relatório descritivo está longe da realidade. Além disso, a patente US 7.148.272 uma faixa de temperaturas de extrusão extremamente ampla variando entre 10 e 500°C. Observa-se no entanto que a queima ocorre no limite superior, enquanto que a farinha não derrete ou não é totalmente desestruturada a 10°C. Ela requer temperaturas de pelo menos 100°C para derreter e desestruturada de forma suficiente. Os efeitos da injeção dual e da temperatura estão demonstrados nos exemplos que acompanham o presente relatório. Por fim, a patente US 7.148.272 exclui o uso de plastificantes tais como glicerol ou ureia.

O documento DE 19802718 descreve misturas de polímeros biodegradáveis à base de polímeros termoplásticos biodegradáveis, tais como poliésteres ou álcool polivinílico, e amido, apresentadas como "Mehl, Griess oder Schrot". Elas usam cereais finamente ou grosseiramente moídos sem uma etapa de peneiração, apresentando assim níveis altos de fibras e cinzas. Álcool polivinílico, álcool etilenovinílico ou polivinil piridona são por exemplo aplicados para homogeneizar os diferentes componentes das misturas de polímeros.

Da mesma forma, os documentos FR2872168 e FR2923488 carecem de polímeros compatibilizantes e não oferecem qualquer medida para impedir a formação de uma mistura dispersiva de polímeros hidrófobos em uma matriz de amido. A estrutura é mais uma vez aquela apresentada na figura 1 anexa.

Misturas dispersivas compreendendo farinha também são conhecidas através do documento WO 2006/054156: um componente com uma base de amido é misturado com uma quantidade relativamente pequena de fibras de álcool polivinílico, onde o amido é fornecido pela farinha de cereal. Este sistema difere do sistema anterior no sentido de que ele não envolve um polímero hidrófobo. As fibras de PVA (i.e., álcool polivinílico ou PVOH) hidrófilo proporcionam à composição uma estrutura treliçada para reforço. Como ela envolve somente componentes hidrófilos, o amido e as fibras de álcool polivinílico são combinados por meio de um extrusor de pa-

rafuso simples. Como demonstrados nos exemplos IV e V anexos, as fibras de álcool polivinílico dispersadas em um amido desta maneira não proporcionam aperfeiçoamento mecânico suficiente. Devemos acrescentar que a combinação de amido e álcool polivinílico também deixa o produto desvantajosamente sensível à água. Um revestimento resistente à água torna-se necessário.

O documento EP-A 1282662 (Biop) descreve misturas de polímeros termoplásticos obtidas pela conversão catalisada com ácido de amido termoplástico (TPS), acetato de polivinila hidrolisado, por exemplo álcool polivinílico, e outros polímeros sintéticos tais como poliésteres alifáticos, acetato de polivinila, derivados de amido ou derivados de celulose por exemplo. O acetato de polivinila e o álcool polivinílico são aplicados como dois componentes separados e não como uma composição de polímeros única, por exemplo, não na forma de pós poliméricos individuais nem como dispersões poliméricas aquosas, estabilizadas com coloides e protetoras. Além disso, o documento EP-A 1282662 menciona exclusivamente composições contendo amido, e não composições contendo farinha. A aplicação de catalisadores ácidos fornece produtos que tendem a ser instáveis durante o uso e o armazenamento.

Vários outros documentos também descrevem o uso de rotas reativas, como o J Environm Pol Degr Vol. 5 pág. 111, usando reticuladores com PVA, como maneiras de superar os problemas de estabilidade com bioplásticos à base de amido. No entanto, isto reduz as propriedades termoplásticas deixando os produtos mais como plásticos termofixos resultando em uma etapa de moldagem ou modelagem mais difícil. O documento US5320669 descreve uma maneira de reticular a proteína e o amido para superar os problemas de estabilidade, mecânicos e de sensibilidade à água.

O documento EP-A-0404723 (Warner-Lambert) descreve uma composição contendo amido desestruturado e pelo menos um polímero contendo duas funcionalidades, entre as quais álcool vinílico ou álcool polivinílico. Somente amido é mencionado, não farinha.

Amido e farinha comportam-se de maneira totalmente diferente

em relação ao processamento termoplástico. Através de H. N. Soh, Cereal Chem. 83(5), páginas 513 a 519, sabemos até que farinha nativa e farinha nativa comportam-se de maneira totalmente diferente, seja em termos do comportamento de gelatinização ou em termos do comportamento de processamento. Farinha reconstituída é uma composição obtida pela simples
5 mistura dos componentes puros individuais da farinha nativa nas respectivas quantidades.

O documento DE19648616 descreve a granulação de misturas de polímeros processáveis termoplásticos contendo farinha de cereal fracionada, dispersões poliméricas aquosas, tais como ésteres polivinílicos e/ou
10 grandes quantidades de álcool polivinílico (PVOH), e água. A água é necessária para a granulação e precisa ser removida em uma etapa separada para que seja obtida uma mistura com propriedades termoplásticas. Além disso, o teor de PVOH é alto, o que deixa os produtos ainda sensíveis à água.
15 Na verdade o uso de uma farinha grossa ou cereal fracionado, e não o uso de uma farinha, é descrito.

Fora do campo de composições biodegradáveis, o documento EP-A1384811 refere-se a agentes aglutinantes para uso na fabricação de papel, particularmente combinações de amido e polivinilamina. Considerando a aplicação mencionada nesse documento, dispersibilidade em água é
20 essencial, e polímeros hidrófobos são, portanto evitados.

O documento US 2003/0069336 refere-se a composições para compósitos polímero-madeira contendo pó de madeira, que é destituída de componentes de cereais como proteínas ou glúten, um composto do tipo
25 éster de poliálcool e uma resina termoplástica que são polímeros de monômeros etilenicamente insaturados. O documento US 2003/0069336 não descreve composições contendo farinha proveniente de vegetais tais como cereais.

B. Shi, Journal of Polymers and the Environment, páginas 133-141 descreve esponjas de embalagem de material de enchimento solto obtidas por extrusão de misturas de amilomaize hidroxipropilado e amidos de
30 trigo, um polímero sintético tal como álcool polivinílico, água, agentes de sopro, agentes nucleantes. No entanto, tal trama frouxa tem densidades de

massa altas em comparação com o poliestireno expandido e, portanto, é muito ativa. O uso de amidos modificados torna o produto oneroso .

M. A. Hanna, Packaging Technology and Science, Volume 21 Número 3, páginas 171 – 183,descreve espumas de embalagem de material de enchimento solto feitas de formulações contendo amido e poliestireno. Além disso, o poliestireno não é biodegradável.

O documento DE-A 102004024251 descreve um processo e um equipamento para a preparação de uma espuma moldada à base de uma suspensão aquosa contendo biopolímeros contendo proteínas e aditivos de partículas finas. Fibras naturais são misturadas à espuma. No entanto, os produtos feitos serão quebradiços sem a resiliência necessária para aplicações de espuma tais como aplicações de embalagem de espuma e material de enchimento solto.

O documento US 5153037 (National Starch) descreve um produto moldado expandido à base de uma farinha quimicamente modificada, tendo de preferência pelo menos 40% de amilose, possivelmente contendo adicionalmente até 10% de álcool polivinílico. O uso do PVOH é para a plastificação da matriz de amido. Desse modo, ele reduz a resistência mecânica e a rigidez de um produto. O uso exclusivamente de PVOH não resolve o problema de deixar o produto menos sensível à água ou de aumentar suficientemente as propriedades mecânicas, por isso a modificação química da farinha também é usada ou altos níveis de amilose devem estar presentes.

O documento WO0246295 (Clextral/Ulice) descreve um produto expandido à base de farinha por cozimento por extrusão. Várias outras patentes também mencionam o uso de álcool polivinílico para melhorar as propriedades de produtos de espuma ou de amido expandido ou de farinha tais como o documento WO19992018325. Tais produtos apresentam propriedades mecânicas baixas e/ou alta sensibilidade à água. O mesmo também considerado em um artigo de Lui & Peng (J. Food Engin Vol. 70 (2005) págs. 171-182) que descreve espumas de farinha entrefina de milho - PVOH e um artigo de Song (Carbohydrate Polymers Vol. 63, 2006 pág. 466-475) que descreve espumas de farinha de trigo.

Portanto, faz-se necessário na técnica melhorar ainda mais os produtos de extrusão biodegradáveis e renováveis e o processo de obtenção dos mesmos, em particular em termos do uso econômico dos materiais de base, biodegradabilidade melhorada e insensibilidade à água. Uma outra

5 deficiência particular dos materiais biodegradáveis conhecidos é sua presença na forma de misturas dispersivas ou não homogêneas que leva a produtos que não satisfazem totalmente as exigências técnicas em muitos campos técnicos, tais como propriedades mecânicas.

Sumário da Invenção

10 Constitui, portanto um objetivo do presente pedido fornecer métodos simplificados de processamento termomecânico para a obtenção de materiais bioplásticos biodegradáveis usando farinhas economicamente vantajosas que não são processadas de modo a formar uma fração exclusivamente de amido mas que também incluem as fibras, os polissacarídeos

15 não amiláceos e as proteínas que vão contribuir para a estrutura da molécula dos materiais bioplásticos e suas funcionalidades específicas diferentemente dos materiais bioplásticos à base de amido convencionais (e sobretudo com renovabilidade aprimorada). Portanto constitui também um objetivo da presente invenção fornecer processos nos quais farinhas e polímeros,

20 particularmente polímeros hidrófobos, são misturados de forma homogênea e cocontínua. Constitui um outro objetivo fornecer materiais bioplásticos que tenham propriedades melhoradas, particularmente em termos de biodegradabilidade, propriedades mecânicas e propriedades de barreira (por exemplo flexibilidade) e insensibilidade à água.

25 Os inventores descobriram que os objetivos da invenção são atingidos e as desvantagens existentes no campo são reduzidas ou mesmo eliminadas por meio de processamento termomecânico de misturas contendo farinhas e polímeros presentes na forma de seus pós poliméricos redispersíveis em água ou como dispersões poliméricas aquosas. O processamento termomecânico produz produtos termoplásticos processáveis homogêneos ou cocontínuos, por exemplo adequados para termoformação ou

30 extrusão, por exemplo. A estrutura homogênea ou cocontínua dos referidos

produtos contribui para as propriedades técnicas vantajosas e a biodegradabilidade dos produtos da presente invenção.

As presentes ideias tornam possível não só eliminar todas as técnicas de extração de amido como também usar as propriedades de certos constituintes da farinha, o que leva a um aprimoramento do desempenho mecânico e da flexibilidade dos presentes produtos devido à presença de fibras, polissacarídeos não amiláceos e proteínas presentes na farinha. Particularmente, acredita-se que o glúten hidrófobo, os lipídios e outras proteínas presentes na farinha aumentam a resistência à água do material bioplástico ao passo que os respectivos produtos à base de amido, por exemplo não de farinha, frequentemente resultam em sensibilidade à água indesejada. Estes componentes não amiláceos também influenciam as propriedades de barreira e deixam os materiais mais fortes por terem estruturas de rede mais fortes (por redes de proteína glutenina). Também se acredita que os componentes fibrosos contribuem em termos das propriedades mecânicas agindo como cargas funcionais. Os presentes métodos de processamento termomecânico também contribuem significativamente para estes aprimoramentos. Além disso, a farinha é produzida em menos etapas de processamento sem o uso de água, o que leva a uma solução mais sustentável. A produção de farinha deixa menos refugo e menos água perdida e poupa várias etapas de secagem que consomem energia. A farinha ou farinha grossa são alternativas mais baratas e interessantes para o amido. O uso de farinhas também vai resultar em menos impacto no meio ambiente (emissão de dióxido de carbono reduzida, dependência reduzida de combustíveis fósseis, sustentabilidade aumentada). Acredita-se portanto que a LCA (análises do ciclo de vida) de um produto à base de farinha será melhor em comparação com um material à base de amido. Além disso, acredita-se que a combinação dos vários constituintes na farinha (sendo um substrato misto consistindo em carboidratos e amido) contribui para melhorar a biodegradação dos presentes produtos bioplásticos por meios de efeitos sinérgicos.

Descrição Detalhada da Invenção

Composições termoplásticas processáveis (composições base)

Em um primeiro aspecto, a invenção diz respeito portanto a composições termoplásticas processáveis (composições base) compreendendo uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros, opcionalmente plastificantes, opcionalmente cargas e opcionalmente aditivos, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos polímeros está presente na forma de seu pó polimérico redispersível em água ou como uma dispersão polimérica aquosa, com o que as composições contêm menos de 12% em peso de álcool polivinílico, com base na quantidade total dos componentes poliméricos da composição.

De preferência, as composições base contêm menos que 10% em peso, mais preferivelmente 0,001 a 10% em peso, ainda mais preferivelmente 0,1 a 10% em peso e mais preferivelmente ainda 0,1 a 7% em peso de álcool polivinílico. O álcool polivinílico é obtenível por saponificação de homopolímeros ou copolímeros de acetato de vinila e está descrito mais detalhadamente mais adiante.

Os componentes poliméricos geralmente têm um peso molecular médio superior a 500 g/mol, de preferência superior a 1000 g/mol.

A farinha geralmente contém amido, fibras, polissacarídeos não amiláceos e proteínas.

Composições multi-componentes termoplásticas processáveis

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a composições multi-componentes termoplásticas processáveis compreendendo uma ou mais farinhas, dois ou mais polímeros, opcionalmente plastificantes, opcionalmente cargas e opcionalmente aditivos, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos polímeros está presente na forma de seu pó polimérico redispersível em água ou como uma dispersão polimérica aquosa e pelo fato de que pelo menos um dos polímeros é um biopolímero, com o que as composições contêm menos de 12% em peso de álcool polivinílico, com base na quantidade total dos componentes poliméricos da composição.

As quantidades de álcoois polivinílicos preferidas, mais preferi-

das, ainda mais preferidas ou mais preferidas ainda para as composições multi-componentes são as mesmas que aquelas especificadas acima para as composições base. O mesmo ocorre para os componentes poliméricos e para os constituintes da farinha mencionados para as composições base.

- 5 Todas as modalidades dos aspectos comuns das composições base e das composições multi-componentes termoplásticas processáveis descritas a seguir aplicam-se a ambas as referidas composições contanto que nada tenha sido explicitamente indicado em contrário.

10 Polímeros na forma de pós poliméricos redispersíveis em água ou como uma dispersão polimérica aquosas

- Pós poliméricos redispersíveis em água significam composições poliméricas, obtidas por secagem das respectivas dispersões aquosas de polímeros de base na presença de adjuvantes de secagem solúveis em água, tais como coloides protetores como álcool polivinílico. Devido a este
15 processo, as partículas finas de resina do polímero de base ficam circundadas ou envolvidas pelo adjuvante de secagem solúvel em água. Os adjuvantes de secagem proporcionam um envoltório em volta das partículas de resina e impedem que o pó polimérico forme blocos ou fique grudado. Com a redispersão do pó polimérico em água os adjuvantes de secagem são dis-
20 solvidos na água e o polímero de base é liberado na forma partículas primárias redispersadas em água (Schulze J. in TIZ, No. 9, 1985). As dispersões poliméricas aquosas são obtíveis por polimerização de monômeros insaturados em água na presença de coloides protetores e/ou emulgadores ou por redispersão de pós poliméricos em água. Isto significa que pós poliméri-
25 cos são diferentes de simples resinas sólidas, por exemplo.

 No contexto da invenção, o termo "mistura" é considerado intercambiável com "combinação".

- Polímeros apropriados são feitos, por exemplo, de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados do grupo que compreende ésteres
30 vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineares ou ramificados com 1 a 15 átomos de C, ésteres de metacrilato e ésteres de acrilato com álcoois com 1 a 15 átomos de C, vinilaromáticos, olefinas, dienos ou halogenetos de vinila.

Ésteres vinílicos preferidos são acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, vinil-2-etil-hexanoato, laurato de vinila, acetato de 1-metilvinil, pivalato de vinila e ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados tendo de 9 a 13 átomos de carbono, por exemplo VeoVa9R ou
5 VeoVa10R (nomes comerciais de Shell). Preferência particular é dada ao acetato de vinila.

Ésteres metacrílicos ou ácidos acrílicos preferidos são acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila,
10 acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de norbornila. Preferência é dada ao acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de n-butila e acrilato de 2-etil-hexila.

Olefinas e dienos preferidos são etileno, propileno e 1,3-butadieno. Vinilaromáticos preferidos são estireno e viniltolueno. Um halogeneto de vinila adequado é o cloreto de vinila.

15 Se apropriado, de 0,05 a 20% em peso, de preferência de 1 a 10% em peso, com base no peso total do polímero de base, de monômeros auxiliares podem ser copolimerizados. Exemplos de monômeros auxiliares são ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos etilenicamente insaturados, de preferência ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico e ácido maleico;
20 carboxamidas e nitrilas carboxílicas etilenicamente insaturadas, de preferência acrilamida e acrilonitrila; monoésteres e diésteres de ácido fumárico e ácido maleico, por exemplo, os ésteres dietílicos e di-isopropílicos, e também anidrido maleico, ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados ou seus sais, de preferência ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico. Outros exemplos são comonômeros de pré-reticulação tais como
25 comonômeros várias vezes etilenicamente insaturados, por exemplo adipato de divinila, maleato de dialila, metacrilato de alila ou cianurato de trialila, ou comonômeros de pós-reticulação, por exemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), metil metilacrilamidoglicolato (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), alil carbamato de N-metilol, éteres alquílicos
30 tais como isobutóxi éter ou o éster de N-metilolacrilamida, de N-metilolmethacrilamida e de alil carbamato de N-metilol. Também adequados são

comonômeros epóxi-funcionais tais como metacrilato de glicidila e acrilato de glicidila. Outros exemplos são comonômeros silício-funcionais tais como acriloxipropiltri(alcoxi)silanos e metacriloxipropiltri(alcoxi)silanos, viniltrialcoxissilanos e vinilmetildialcoxissilanos, nos quais, por exemplo, radicais metóxi, etóxi e etoxipropileno glicol éter podem estar presentes como grupos alcóxi. Também podemos mencionar monômeros tendo grupo hidróxi ou CO, por exemplo metacrilatos e acrilatos de hidroxialquila, por exemplo acrilato ou metacrilato de hidroxietila, hidroxipropila ou hidroxibutila e também compostos tais como diacetona-acrilamida e acrilato ou metacrilato de acetilacetoxietila. Outros exemplos são éteres vinílicos tais como éter metil, etil ou isobutil vinílico.

Exemplos de polímeros adequados são homopolímeros ou copolímeros que contêm um ou mais monômeros do grupo que consiste em acetato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados tendo de 9 a 13 átomos de carbono, cloreto de vinila, etileno, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila, estireno.

Preferidos são homopolímeros de éster vinílico, copolímeros de um ou mais ésteres vinílicos com etileno, copolímeros de acetato de vinila com etileno e um ou mais outros ésteres vinílicos, tais como ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados tendo de 9 a 13 átomos de carbono, copolímeros de um ou mais ésteres vinílicos com etileno e ésteres acrílicos, copolímeros de acrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila e/ou (met)acrilato de metila, copolímeros de estireno e um ou mais copolímeros de éster (met)acrílico tais como de álcoois não ramificados ou ramificados tendo de 1 a 15 átomos de carbono, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de t-butila, ou (met)acrilato de 2-etil-hexila, copolímeros de estireno e 1,3-butadieno, copolímeros de um ou mais halogenetos vinila com α -olefinas, tais como etileno ou propileno, e/ou ésteres vinílicos, tais como acetato de vinila, e/ou ésteres (met)acrílicos de álcoois não ramificados ou ramifica-

dos tendo de 1 a 15 átomos de carbono, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de t-butila, ou (met)acrilato de 2-etil-hexila.

5 Maior preferência é dada a homopolímeros de acetato de vinila; copolímeros de acetato de vinila com 1 a 40% em peso de etileno; copolímeros de acetato de vinila com 1 a 40% em peso de etileno e 1 a 50% em peso de um ou mais outros comonômeros do grupo que compreende ésteres vinílicos tendo de 1 a 12 átomos de carbono no radical ácido carboxílico, por exemplo propionato de vinila, laurato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados tendo de 9 a 13 átomos de carbono, por exemplo VeoVa9R, VeoVa10R, VeoVa11R; copolímeros de acetato de vinila, de 1 a 40% em peso de etileno e de preferência de 1 a 60% em peso de ésteres acrílicos de álcoois não ramificados ou ramificados tendo de 1 a 15 átomos de carbono, em particular acrilato de n-butila ou acrilato de 2-etil-hexila; e copolímeros compreendendo de 30 a 75% em peso de acetato de vinila, de 1 a 30% em peso de laurato de vinila ou ésteres vinílicos de um ácido carboxílico alfa-ramificado tendo de 9 a 11 átomos de carbono, e também de 1 a 30% em peso de ésteres acrílicos de álcoois não ramificados ou ramificados tendo de 1 a 15 átomos de carbono, em particular acrilato de n-butila ou acrilato de 2-etil-hexila, que podem adicionalmente conter de 1 a 40% em peso de etileno; copolímeros compreendendo acetato de vinila, de 1 a 40% em peso de etileno e de 1 a 60% em peso de cloreto de vinila; copolímeros compreendendo de 30 a 75% em peso de cloreto de vinila, de 1 a 30% em peso de laurato de vinila ou ésteres vinílicos de um ácido carboxílico alfa-ramificado tendo de 9 a 11 átomos de carbono, e também de 1 a 40% em peso de etileno; onde os polímeros podem adicionalmente conter os monômeros auxiliares mencionados acima nas quantidades indicadas e os valores em % em peso em cada caso somam 100% em peso.

30 Maior preferência também é dada a polímeros de ésteres (met)acrílicos tais como copolímeros de acrilato de n-butila ou acrilato de 2-etil-hexila ou copolímeros de metacrilato de metila com acrilato de n-butila e/ou acrilato de 2-etil-hexila e, se apropriado, etileno; copolímeros de estire-

no-éster acrílico compreendendo um ou mais monômeros do grupo que consiste em acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato propila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila; copolímeros de acetato de vinil-éster acrílico compreendendo um ou mais monômeros do grupo que consiste em acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato propila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila e, se apropriado, etileno; copolímeros de estireno-1,3-butadieno; polímeros de halogeneto de vinila tais como copolímeros de cloreto de vinila e etileno; onde os polímeros podem adicionalmente conter os monômeros auxiliares mencionados acima nas quantidades indicadas e os valores em % em peso em cada caso somam 100% em peso.

Maior preferência ainda é dada a homopolímeros de acetato de vinila; copolímeros de acetato de vinila com 1 a 40% em peso de etileno; copolímeros de acetato de vinila com 1 a 40% em peso de etileno e de 1 a 50% em peso de um ou mais outros comonômeros do grupo que compreende ésteres vinílicos tendo de 1 a 12 átomos de carbono no radical ácido carboxílico, por exemplo propionato de vinila, laurato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados tendo de 9 a 13 átomos de carbono, por exemplo VeoVa9R, VeoVa10R, VeoVa11R; onde os polímeros podem adicionalmente conter os monômeros auxiliares mencionados acima nas quantidades indicadas e os valores em % em peso em cada caso somam 100% em peso.

Em uma modalidade, prefere-se que o termo polímeros signifique uma mistura de dois ou mais polímeros selecionados do grupo que compreende homopolímeros de ésteres vinílicos, copolímeros de um ou mais ésteres vinílicos com etileno, copolímeros de acetato de vinila com etileno e um ou mais outros ésteres vinílicos, tais como ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados tendo de 9 to 13 átomos de carbono, e/ou combinações dos mesmos. Misturas preferidas compreendem dois ou mais polímeros selecionados do grupo que compreende homopolímeros de acetato de vinila, copolímeros de acetato de vinila com etileno, copolímeros de acetato de vinila com etileno e um ou mais outros ésteres vinílicos, tais como laurato de vinila, VeoVa9R ou VeoVa10R (nomes comerciais da

Shell), e/ou combinações dos mesmos.

No caso de misturas de polímeros é preferível que os polímeros presentes na forma de seus pós poliméricos redispersíveis em água ou como uma dispersão polimérica aquosas compreendam pelo menos um polímero com uma Tg relativamente baixa entre -30°C e +20°C, de preferência entre -20°C e +20°C, e pelo menos pelo menos um polímero com uma Tg relativamente alta entre +30°C e +60°C.

A aplicação dessas misturas melhora as propriedades mecânicas dos produtos finais, por exemplo os materiais bioplásticos.

Os polímeros geralmente têm um peso molecular médio superior a 500 g/mol, de preferência superior a 1000 g/mol.

Os monômeros e as proporções em peso dos comonômeros são escolhidos de modo que, em geral, resulte uma temperatura de transição de vidro Tg entre -50°C e +50°C, de preferência entre -30°C e +40°C. A temperatura de transição de vidro Tg dos polímeros pode ser determinada de maneira conhecida por meio de calorimetria de varredura diferencial (DSC). A Tg também pode ser calculada antecipadamente por meio da equação de Fox. De acordo com Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956): $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, onde x_n é a fração de massa (% em peso/100) do monômero n e Tg é a temperatura de transição de vidro em graus Kelvin do homopolímero do monômero n. Valores de Tg para homopolímeros estão apresentados em Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975).

Os polímeros são preparados de maneira conhecida per se, de preferência em um meio aquoso, normalmente pelo processo de polimerização em suspensão ou de preferência pelo processo de polimerização em emulsão, como descrito no documento DE-A 102006007282, por exemplo. Podem ser usadas dispersões estabilizadas com emulsificante ou dispersões estabilizadas com coloide protetor. As dispersões contêm de preferência coloides protetores em quantidades de 1 a 20 por cento em peso, com base no peso total dos monômeros. Os coloides protetores preferidos são álcoois polivinílicos. Para preparar polímeros na forma de pós poliméricos

redispersíveis em água, os polímeros resultantes na forma de dispersões aquosas são secados, de preferência depois da adição de adjuvantes de secagem, tais como álcool polivinílico. O método de secagem pode ser secagem por aspersão, secagem por congelamento, ou coagulação da dispersão seguida por secagem em leito fluidificado. A secagem por aspersão é a preferida. Os polímeros na forma de pós redispersíveis em água contêm coloides protetores em quantidades de preferência de 3 a 30 por cento em peso, com base no peso total dos componentes do polímero.

Os polímeros estabilizados com emulsificante contêm de 1 a 20% em peso de emulsificante, com base no polímero. Emulsificantes adequados são emulsificantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos, por exemplo tensoativos aniônicos, tais como alquil sulfatos tendo um comprimento de cadeia de 8 a 18 átomos de carbono, sulfatos de éteres alquílicos ou alquilarílicos tendo 8 a 18 átomos de carbono no radical hidrófobo e até 40 unidades óxido de etileno ou óxido de propileno, alcano- ou alquilarilsulfonatos tendo 8 a 18 átomos de carbono, ésteres e monoésteres de ácidos sulfosucínicos com álcoois mono-hídricos ou alquilfenóis, ou tensoativos não-iônicos, tais como alquilpoliglicol éteres ou alquilarilpoliglicol éteres tendo 8 a 40 unidades óxido de etileno.

Polímeros estabilizados com coloide protetor são preferidos. Coloides protetores adequados são álcoois polivinílicos, polivinil acetais, polivinilpirrolidonas, celulosas e seus derivados, tais como carboximetil, metil, hidroxietil e hidroxipropil derivados, ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos com unidades do tipo comonômero carboxi-funcional, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfônicos e seus copolímeros, melamina-formaldeidossulfonatos, naftalenoformaldeidossulfonatos, copolímeros de estireno/ácido maleico e de éter vinílico/ácido maleico, amido e dextrinas. A proporção de coloide protetor em geral varia de 1 a 30% em peso, de preferência de 1 a 20% em peso e mais preferivelmente ainda 3 to 20% em peso, com base no peso do polímero.

Álcoois polivinílicos parcialmente hidrolisados tendo um grau de hidrólise de 80 a 95% em mol e uma viscosidade Höppler, em solução a-

quosa a 4%, de 1 a 30 mPa·s (método de acordo com Höppler a 20°C, DIN 53015) são preferidos. Álcoois polivinílicos hidrofobicamente modificados e parcialmente hidrolisados tendo um grau de hidrólise de 80 a 95% em mol e uma viscosidade Höppler, em solução aquosa a 4%, de 1 a 30 mPa·s, também são preferidos. Exemplos destes são copolímeros parcialmente hidrolisados de acetato de vinila com comonômeros hidrófobos, tais como acetato de isopropenila, pivalato de vinila, etil-hexanoato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados saturados tendo 5 ou 9 a 11 átomos de carbono, maleatos de dialquila e fumaratos de dialquila, tais como maleato de di-isopropila e fumarato de di-isopropila, cloreto de vinila, éteres vinil alquílicos, tais como éter vinil butílico, olefinas, tais como eteno e deceno. A proporção das unidades hidrófobas varia de preferência entre 0,1 e 10% em peso, com base no peso total do álcool polivinílico parcialmente hidrolisado. Também é possível usar misturas dos referidos álcoois polivinílicos.

Outros álcoois polivinílicos preferidos são álcoois polivinílicos parcialmente hidrolisados que foram tornados hidrófobos e são obtidos por uma reação análoga a de polímeros, por exemplo acetalação das unidades álcool vinílico com C1- a C4-aldeídos, tais como butiraldeído. A proporção das unidades hidrófobas de preferência varia entre 0,1 e 10% em peso, com base no peso total do poliacetato de vinila parcialmente hidrolisado. O grau de hidrólise varia de 80 a 95% em mol, de preferência de 85 a 94% em mol, e a viscosidade Höppler (DIN 53015, método de acordo com Höppler, solução aquosa a 4%) varia de 1 a 30 mPa·s, de preferência de 2 a 25 mPa·s.

Ainda mais preferidos são álcoois polivinílicos tendo um grau de hidrólise de 85 a 94% em mol e uma viscosidade Höppler, em solução aquosa a 4%, de 3 a 15 mPa·s (método de acordo com Höppler a 20°C, DIN 53015). Os referidos coloides protetores são obteníveis por meio de processos conhecidos pelo versado na técnica.

Os coloides protetores geralmente têm um peso molecular médio superior a 500 g/mol, de preferência superior a 1000 g/mol.

Os polímeros são de preferência aplicados na forma de pós re-

dispersíveis em água estabilizados por um ou mais coloides protetores. Os polímeros na forma de pó são mais estáveis ao armazenamento e não requerem a adição de preservativos, tais como biocidas, ao contrário das respectivas dispersões. Tais preservativos podem ser indesejáveis na aplicação a produtos da composição em questão. Pós de polímero também são vantajosos do ponto de vista processual, uma vez que os polímeros e a água são carregados independentemente um do outro e suas quantidades podem ser ajustadas conforme necessário em cada caso especial.

Farinha

10 O termo "farinha" refere-se em geral a uma composição tendo frações contendo proteína e frações contendo amido provenientes de uma única fonte vegetal, onde a fração contendo proteína e a fração contendo amido não foram separadas uma da outra. As proteínas típicas presentes nas farinhas são globulinas, albuminas, gluteninas, secalinas, prolaminas, 15 glutelinas. Outros componentes provenientes da fonte vegetal também podem estar presentes, tais como polissacarídeos da parede celular ou polisacarídeos não amiláceos, fibras, lipídios e cinzas. A farinha pode ser submetida a qualquer tratamento, tal como um tratamento enzimático, mais seus componentes tratados são introduzidos juntos. A farinha pode ser usada 20 totalmente usado, sem gerar refugo. O consumo de energia é consideravelmente reduzido.

De preferência, pelo menos 80% do amido, mais preferivelmente pelo menos 90% do amido, mais preferivelmente ainda todo o amido usado no processo é fornecido pela farinha.

25 Preferimos que o termo "farinha" não abranja farinha grossa, como é às vezes erroneamente considerado intercambiável na literatura. Em termos de processamento, a farinha difere da farinha grossa no sentido de que são necessárias etapas adicionais para obter a farinha. A farinha grossa é simplesmente grãos moídos em alguns casos submetidos a simples fracionamento, ao passo que a farinha requer peneiração adicional e/ou um 30 grau mais alto do volume de peneiração (peneiração de pano ou de tambor), refinamento ou extração. Como resultado, a farinha difere quimicamente da

farinha grossa, às vezes erroneamente denominada de "farinha de grão integral", no sentido de que ela contém quantidades reduzidas de cinzas, germes, farelos e fibras.

É preferível que a farinha contenha menos de 1,2% em peso de cinzas, de preferência menos de 1,0% em peso de cinzas, mais preferivelmente no máximo 0,85% em peso de cinzas, com base no peso total da farinha. É preferível que a farinha contenha menos de 0,5% em peso de germes, com base no peso total da farinha. É preferível que a farinha contenha menos de 1% em peso de farelo, com base no peso total da farinha. É preferível que a farinha contenha menos de 1% em peso de fibras, com base no peso total da farinha, mais preferivelmente menos de 0,75% em peso de fibras. No processo da presente invenção é especialmente preferível que a farinha compreenda um teor de proteínas de 5 – 30% em peso, um teor de ácidos graxos e/ou lipídios de 0,05-5% em peso e um teor de carboidratos de 60-95% em peso (incluindo por exemplo amido, açúcares e polissacarídeos não amiláceos tais como pentosanos), e de preferência 0,1 – 5% em peso de cinzas e minerais, todos com base na matéria seca.

O teor de água típico das farinhas é inferior a 15% em peso e, no caso de farinhas pré-secadas o teor de água é de preferência inferior a 0,01% em peso, no caso de farinhas não pré-secadas o teor de água é de preferência 9 a 15% em peso, com base no peso total da farinha.

É preferível que a farinha contenha 60-95% em peso, com base na massa total de farinha, de carboidratos, tais como amido, açúcares ou polissacarídeos não amiláceos, como pentosanos, geralmente tendo um peso molecular médio superior a 500 g/mol, de preferência superior a 1000 g/mol.

É preferível que a farinha seja derivada de sementes, tubérculos, raízes, grãos ou gramíneas. De forma mais ampla, a farinha pode ser derivada de sementes, legumes, nozes, e grãos, tais como feijões, feijão comum, soja, lentilhas, ervilhas (amarela, verde, enrugada), grão de bico, trigo, trigo-sarraceno, tritcale, sorgo, grão de amaranto, milho, sagu, cevada, aveia e arroz. Adicionalmente, a farinha pode ser derivada de gramí-

neas, raízes ou tubérculos, tais como batata, batata-doce, quinoa, araruta e mandioca. A farinha pode ser derivada recursos vegetais ricos em amilose (amilo) ou ricos em amilopectina (cerosos). A farinha de preferência compreende farinha de cereal, mais preferivelmente farinha de centeio e/ou farinha de trigo, de preferência em quantidades predominantes. As mais preferidas são a farinha de centeio e/ou a farinha de trigo. Farinha quimicamente modificada ou derivados de farinha também podem ser usados. De preferência são usadas farinhas que não foram quimicamente modificadas ou foram levemente quimicamente modificadas, de preferência fosforiladas. Em uma modalidade, a farinha é aplicada sendo quimicamente modificada com um grau de modificação inferior a 10%, mais preferivelmente inferior a 5%, onde a percentagem baseia-se no grau máximo de substituição para aquele tipo de modificação. Em uma modalidade, é preferível usar uma farinha contendo pentosanos e/ou hemicelulose. É especialmente preferido o uso de uma farinha contendo pentosanos.

Biopolímeros

Os biopolímeros podem ser feitos diretamente a partir de recursos renováveis ou podem ser feitos a partir de recursos oleosos. Desejavelmente, os biopolímeros são homopolímeros, copolímeros em blocos, copolímeros de enxerto ou copolímeros aleatórios. De preferência os biopolímeros compreendem uma ou mais unidades repetitivas contendo ligações hidrolisáveis, ou combinações dos mesmos, tais como uma ou mais unidades selecionadas do grupo que compreende ácido glicólico (por exemplo, o dímero de ácido glicólico, glicolídeo), ácido láctico (por exemplo, o dímero de ácido láctico, lactídeo), ácidos hidróxi alcanoicos tais como ácido hidroxibutírico e ácido hidroxivalérico, caprolactona, p-dioxanona, carbonato de trimetileno, succinato de butileno, adipato de butileno, monossacarídeos, tais como hexoses tais como glicose, frutose, e galactose, assim como pentoses tais como ribose e desoxirribose, anidridos de ácidos dicarboxílicos, tais como anidridos de ácido sebácico e ácido hexadecandioico, enantiômeros dos mesmos, tais como ácido L-láctico ou ácido D-láctico, ésteres de sacarídeos, tais como acetato de celulose, e combinações dos mesmos.

Tipicamente, os biopolímeros compreendem polímeros selecionados do grupo que consiste em DL-polilactídeo (DLPLA), D-polilactídeo (DPLA), L-polilactídeo (LPLA), poliglicolídeo (PGA), poli(DL-lactídeo-co-glicolídeo) (PGLA), poli(etileno glicol-co-lactídeo), policaprolactona (PCL),
 5 poli(L-lactídeo-co-caprolactona-co-glicolídeo), poli(dioxanona) (PDO), poli(carbonato de trimetileno), poligliconato (por exemplo, um copolímero de glicolídeo e carbonato de trimetileno), poli-hidroxialcanoatos (PHA), poli-hidroxibutirato (PHB), poli-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV), poli-hidroxivalerato (PHV), polissacarídeos (por exemplo, homopolissacarídeos e
 10 heteropolissacarídeos), polissacarídeos modificados tais como acetato de celulose e quitosano, copoliésteres alifáticos e aromáticos, poli(sucinato de 1,4-butileno) (PBS), poli(adipato de 1,4-butileno) (PBA), (polímero de adipato co-tereftalato de polibutadieno (PBAT) (tais como Ecoflex; nome comercial da BASF), poli(adipato de sucinato de butileno) (PBSA), polianidridos tais
 15 como poli(anidrido de ácido sebácico-co-ácido hexadecanodioico) (poli(anidrido de SA-HDA), poliortoésteres (POE), amido plastificado com poli(caprolactona), poliésteres alifáticos à base de amido, poliesteramidas (PEA). Também estão compreendidas combinações (por exemplo, misturas), assim como copolímeros compreendendo aqueles mencionados acima.

20 Em uma modalidade, os biopolímeros de preferência compreendem um ou mais polímeros produzidos biologicamente, de preferência polímeros selecionados do grupo que compreende poliéster poli-hidroxialcanoato (PHA) bacteriano, tal como homopolímeros e copolímeros de ácido 3-hidroxibutírico e ácido 3-hidroxivalérico, e poli(ácido láctico) [PLA], e combinações dos mesmos.
 25

De preferência, os biopolímeros compreendem uma unidade repetitiva do tipo ácido láctico (por exemplo, lactídeo) ou hidroxibutirato. Mais preferivelmente os biopolímeros compreendem polilactídeo (PLA) e/ou copoli ácido láctico/ácido glicólico (PLGA). Estes são superiores em termos de
 30 biocompatibilidade e biodegradabilidade. O PLA é particularmente preferido porque o PLA pode ser preparado com uma ampla gama de peso molecular, dureza, cristalinidade, e propriedades térmicas. O PLA pode existir como

duas formas opticamente ativas: L-PLA e D-PLA. O PLA pode ter qualquer proporção D/L adequada, por exemplo a proporção do enantiômero D para o enantiômero L pode ser de 100:0, 85:15, 75:25, 65:35, ou 50:50, ou uma faixa entre quaisquer duas dessas proporções particulares. A proporção de D/L desempenha um papel importante na determinação das propriedades térmicas e físicas do PLA. O PLA tendo um alto teor do enantiômero L (por exemplo, maior que cerca de 90%) é tipicamente mais cristalino e tem um tempo de degradação mais longo, ao passo que o PLA tendo um alto teor do enantiômero D (por exemplo, >15%) é mais amorfo e tem um tempo de degradação mais curto.

Em uma modalidade, é preferível que os biopolímeros compreendam uma mistura compreendendo, e de preferência em combinação com poliéster poli-hidroxialcanoato (PHA), poli(sucinato de 1,4-butileno) (PBS), poli(adipato de 1,4-butileno) (PHB), (polímero de adipato co-tereftalato de polibutadieno (PBAT), poli(caprolactona), ésteres de sacarídeos, tais como acetato de celulose, e/ou combinações dos mesmos. Nestas misturas o PLA está de preferência contido em quantidades predominantes.

Os biopolímeros geralmente têm um peso molecular médio superior a 500 g/mol, de preferência superior a 1000 g/mol.

É preferível que os biopolímeros contenham pouca água, tal como menos de 1% em peso de água, de preferência menos de 0,5% em peso de água, com base na quantidade total dos biopolímeros. A água pode aumentar a estabilidade dos biopolímeros contra degradação durante o processamento.

25 Plastificantes; água

A água que pode estar presente nas composições da invenção serve como plastificante em um processamento termomecânico. É preferível que 0,01-15% e mais preferivelmente 0,01-10% de água esteja contido nas composições de acordo com a invenção, com base no peso total da composição base ou das composições multi-componentes, respectivamente. De preferência uma parte da água, de preferência uma parte predominante da água é fornecida pela farinha contendo água.

No contexto da invenção, entende-se por plastificante compostos que auxiliam na formabilidade ou moldabilidade (não confundir com elasticidade) da mistura de farinha e polímero, principalmente diminuindo a temperatura de transição de vidro. Exemplos de plastificantes adequados são

5 álcoois polifuncionais tais como etileno glicol, polietileno glicol [PEG], propileno glicol, glicerol, glicol, 1,3-butano-diol, diglicerídeo, e os respectivos éteres etc., e também compostos tais como dimetil sulfóxido, dimetil formamida, dimetil ureia, dimetil acetamida, polióis de baixa massa molecular ou seus derivados, açúcares, tais como maltose, sacarose e/ou glicose, maltotriose,

10 malto-oligo-sacarídeos, e maltrodextrinas. Um outro grupo de plastificantes consiste em compostos tais como monoacetina, diacetina, triacetina, ésteres de ácido cítrico tais como citrato de acetil tributila, citrato de acetil trietila, citrato de tributila ou citrato de trietila e ácido láctico oligomérico (OLA).

Cargas e aditivos

15 As composições podem ser suplementadas com cargas, de preferência de origem natural, tais como cargas inorgânicas, cargas orgânicas. Exemplos de cargas inorgânicas incluem talco (silicato de magnésio hidratado), dióxido de titânio, carbonato de cálcio, areia, giz, calcário, terra diatomácea, silicatos, nitreto de boro, mica, vidro, quartzo, sílica, tal como nanosílica ou sílica hidrófoba, nanoargilas e cerâmicas. Cargas orgânicas preferidas são cargas orgânicas biodegradáveis, tais como pó de madeira, fibras, como fibras pecan. As nanoargilas podem ser usadas para melhorar propriedades tais como propriedades mecânicas e propriedades de barreira. Exemplos de nanoargilas são selecionados do grupo que consiste em mont-

20 morilonita, esmectita, hectorita, e misturas das mesmas.

25 As composições podem compreender ainda aditivos conhecidos na literatura, tais como antioxidantes, lubrificantes, pigmentos, odorizantes, agentes à prova de fogo, aceleradores do fluxo de fusão, fungicidas, herbicidas, fertilizantes e opacificantes, compostos com efeitos repelentes de roedores, e ceras.

Formulação para as composições base

Uma formulação típica para a composição base contém 1% a

90% em peso, de preferência 2,5% a 60% em peso, ainda mais preferivelmente 2,5% a 50% em peso e mais preferivelmente ainda 5% a 30% em peso de um ou mais polímeros na forma de seus pós poliméricos redispersíveis em água ou como dispersões poliméricas aquosas, 10% a 99% em peso, de preferência 40% a 97,5% em peso, ainda mais preferivelmente 50% a 97,5% em peso e mais preferivelmente ainda 70% a 95% em peso de uma ou mais farinhas, 0% a 50% em peso, de preferência 2,5% a 35% em peso e mais preferivelmente ainda 5% a 30% em peso de um ou mais plastificantes, 0% a 50% em peso, de preferência 0% a 30% em peso e mais preferivelmente ainda 0% a 20% em peso de uma ou mais cargas, 0% a 5% em peso e de preferência 0,1% a 5% em peso de cada aditivo aplicado, com base na quantidade total de cada formulação, e com isso as proporções em caso totalizam 100% em peso. A água está contida nas composições base em quantidades de preferência de 1,3-40%, 5 – 40% em peso, mais preferivelmente 8 – 35% em peso, ainda mais preferivelmente 10 – 30% em peso, mais preferivelmente ainda até 20 % de, particularmente menos de 16 %, calculada com base no peso total de cada formulação.

Em uma modalidade é preferível que a quantidade total de plastificante dada acima inclua a água já presente nos componentes da respectiva composição base, tal como na farinha, por exemplo.

Em uma outra modalidade, seja individualmente ou combinada com o parágrafo precedente, é preferível adicionar pelo menos um plastificante (além da água), independentemente da quantidade de água empregada na composição a ser extrusada. Nas condições processuais da invenção, a água pode não ser suficiente para garantir o fornecimento de composições processáveis resultando em produtos em um padrão reproduzível; nestes casos é preferível adicionar plastificantes para deixar as condições mais uniformes.

Formulação para as composições multi-componentes termoplásticas processáveis

Uma formulação típica para as composições multi-componentes contém 0,5% a 50% em peso, de preferência 1% a 40% em peso e mais

preferivelmente ainda 1% a 30% em peso de um ou mais polímeros na forma de seus pós poliméricos redispersíveis em água ou como dispersões poliméricas aquosas, 1% a 95% em peso, de preferência 1% a 80% em peso, mais preferivelmente ainda 15% a 60% em peso de uma ou mais farinhas, 0,001% a 99% em peso, de preferência 5% a 95% em peso, mais preferivelmente ainda 20% a 60% em peso de um ou mais biopolímeros, 0% a 50% em peso, de preferência 2,5% a 35% em peso e mais preferivelmente ainda 5% a 30% em peso de um ou mais plastificantes, 0% a 50% em peso, de preferência 0% a 30% em peso e mais preferivelmente ainda 0% a 20% em peso de uma ou mais cargas, 0% a 5% em peso e de preferência 0,1% a 5% em peso de cada aditivo aplicado, com base na quantidade total de cada formulação, e com isso as proporções em caso totalizam 100% em peso. A água está contida nas composições base em quantidades de preferência de 1,3-40%, 5 – 40% em peso, mais preferivelmente 8 – 35% em peso, ainda mais preferivelmente 10 – 30% em peso, mais preferivelmente ainda até 20 % de, particularmente menos de 16 %, calculada com base no peso total de cada formulação. As composições multi-componentes de preferência contém polímeros, compreendendo polímeros na sua forma de pós poliméricos redispersíveis em água ou como dispersões poliméricas aquosas e biopolímeros, e farinha em uma proporção de peso seco variando de 1:5 a 5:1, de preferência 1:5 a 4:1, mais preferivelmente 1:5 a 3:1, ainda mais preferivelmente entre 1:4 e 2:1.

No caso de moldagem por injeção das composições multi-componentes 40% a 80% em peso uma ou mais farinhas são preferidas. Para extrusão de filme por sopro as composições multi-componentes contendo 20% a 50% em peso uma ou mais farinhas são preferidas.

Em uma modalidade é preferível que a quantidade total de plastificante dada acima inclua a água já presente nos componentes da respectiva composição base, tal como na farinha, por exemplo.

Em uma outra modalidade, seja individualmente ou combinada com o parágrafo precedente, é preferível adicionar pelo menos um plastificante (além da água), independentemente da quantidade de água empre-

gada na composição a ser extrusada. Nas condições processuais da invenção, a água pode não ser suficiente para garantir o fornecimento de composições processáveis resultando em produtos em um padrão reproduzível; nestes casos é preferível adicionar plastificantes para deixar as condições
5 mais uniformes.

As composições base assim como as composições multi-componentes podem conter adicionalmente uma ou mais resinas poliméricas. Resinas poliméricas são obteníveis por polimerização iniciada por radicais de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados selecionados do
10 grupo que compreende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineares ou ramificados com 1 a 15 átomos de C, ésteres de metacrilato e ésteres de acrilato com álcoois com 1 a 15 átomos de C, vinilaromáticos, olefinas, dienos ou halogenetos de vinila. Resinas poliméricas preferidas são polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno teraftalato (PET), polibutileno tereftalato,
15 poliésteres, poliamidas, como poliamida 11 (PA 11), ou poliacrilatos. As resinas podem ser à base de óleo assim como à base de renováveis. As resinas poliméricas diferem de pós poliméricos redispersíveis em água ou dispersões poliméricas no sentido de que elas não são estabilizadas por coloides protetores e/ou emulgadores; por exemplo as resinas poliméricas sólidas não são completamente redispersíveis em água ou não oferecem dis-
20 persões poliméricas aquosas estáveis. As resinas poliméricas são aplicadas em quantidades de preferência 0 a 10% em peso e mais preferivelmente 0 a 5% em peso, calculada com base no peso total da composição base ou da composição multi-componentes. Mais preferivelmente, as composições base
25 e/ou as composições multi-componentes não contêm resinas poliméricas, por causa de sua biodegradabilidade mais pobre. Porém, em alguns casos pode ser vantajoso aplicar resinas poliméricas a fim de reduzir ou retardar a biodegradação.

Preparação das composições termoplásticas processáveis (composições
30 base) e das composições multi-componentes termoplásticas processáveis assim como sua aplicação em processamento termomecânico

As composições base ou as composições multi-componentes

são todas obteníveis por misturação ou combinação de seus respectivos constituintes, por exemplo por misturação ou combinação de uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros na forma de dispersões poliméricas aquosas ou de preferência na forma de pós poliméricos redispersíveis em água, e
5 opcionalmente plastificantes, opcionalmente aditivos e opcionalmente cargas e no caso de composições multi-componentes um ou mais biopolímeros. O amido contido na farinha ou a farinha como um todo oferecida para misturação de preferência não é previamente desestruturada, desestruturizada nem tornada termoplástica. De preferência, os componentes opcionais,
10 particularmente os plastificantes, são adicionados em uma etapa separada ou subsequente, como descrito abaixo.

A misturação ou combinação pode ser feita com um equipamento convencional, tal como misturadores, mescladores, e/ou condicionadores. Esta operação de misturação é de preferência realizada em uma atmosfera com umidade bem controlada, de preferência de maneira a permitir que
15 a umidade seja mantida nos níveis iniciais. A temperatura de misturação é de preferência mantida a temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização entre 0 °C e 60 °C, ou mais preferivelmente entre 5 a 50°C, convenientemente à temperatura ambiente.

20 As composições são tipicamente obtidas na forma sólida, de preferência na forma de pós, pós aglomerados, pelotas, flocos, granulados ou em alguns casos dispersões.

Composições base secas ou composições multi-componentes secas são obteníveis por secagem das misturas mencionadas acima, de
25 preferência a temperaturas de 20 a 80°C, mais preferivelmente 20-70°C. As composições base secas ou as composições multi-componentes secas têm um teor de água de 0 a 20%, de preferência 1,3-20%, com base no peso total da respectiva composição. Isto significa que composições secas compreendem composições totalmente ou parcialmente secas. Métodos de secagem simples devem ser aplicados tais como secagem com infravermelho,
30 secagem em tambor, borrifação, vácuo, secagem ao ar (natural), secagem por convecção, secagem à baixa pressão, secagem por congelamento, se-

cagem em micro-ondas ou técnicas de desgaseificação direta durante o processamento tais como extrusão.

Alternativamente, as composições multi-componentes são obtíveis por misturação ou combinação de um ou mais biopolímeros às composições base, de preferência às composições base secas.

As composições base ou composições multi-componentes assim obtidas, opcionalmente secas, são processáveis de acordo com métodos de processamento termomecânico bastante conhecidos compreendendo extrusão, amassamento, moldagem por injeção, moldagem por compressão, moldagem por sopro, termoformação e soldagem térmica, de preferência compreendendo extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem por compressão e termoformação. As composições são termoplasticamente modificadas, de preferência por meio de misturação ou combinação por extrusão, como extrusão com múltiplos parafusos. Esta etapa é de preferência realizada a uma temperatura variando de cerca de 100°C a cerca de 180°C, de preferência 110 a 165 °C, dependendo das zonas da misturação, e envolve tipicamente um intervalo de tempo que vai de cerca de 20 s a cerca de 5 minutos na maioria dos casos ou mais preferivelmente 30 a 180 s. Os constituintes opcionais das composições, particularmente o um ou mais plastificantes – todos ou pelo menos parte dos mesmos – também podem ser incluídos no extrusor.

Portanto em um outro aspecto, a invenção refere-se a materiais bioplásticos obtidos por métodos de processamento termodinâmico de composições base ou composições multi-componentes.

As composições base processadas termodinamicamente ou as composições multi-componentes (também chamadas de materiais bioplásticos) processadas termodinamicamente são subsequentemente de preferência deixadas esfriar, usando-se por exemplo ar, um banho de água ou de água gelada ou uma corrente de ar gelado e eventualmente secadas até atingir o teor de umidade necessário, de preferência entre 0-10%, mais preferivelmente 1,3 e 10% em peso ou ainda mais preferivelmente entre 1,5 e 9,5%, ou mais preferivelmente ainda entre 2 e 9%, calculada com base no

peso total do material bioplástico. O acondicionamento e o armazenamento dos materiais bioplásticos são feitos de maneira que o nível de umidade requerido seja preservado, se necessário. Alternativamente, os materiais bioplásticos também podem ser diretamente aplicados em etapas subsequentes sem qualquer acondicionamento ou armazenamento prévio.

Numerosas alternativas são aplicáveis para a realização dos métodos de processamento termomecânico. Em uma modalidade os materiais bioplásticos podem ser transformados em granulados, tais como pellets ou bolas ou flocos ou filamentos. Maneiras típicas são pelo uso de granuladores (subaquáticos), sistemas de pelletização ou centrifugação (fibras). Estes granulados podem ser aplicados em processos usuais para processamento de termoplásticos, tais como moldagem ou extrusão. Em uma outra modalidade os materiais bioplásticos são moldados ou extrusados para darem produtos finais diretamente, por exemplo sem isolamento de produtos intermediários tais como granulados.

Em um outro aspecto, a invenção refere-se portanto a um processo para a produção de peças ou artigos moldados, caracterizado pelo fato de que o material bioplástico da invenção é perfilado ou moldado. Um outro aspecto da presente invenção é um processo para a produção de peças ou artigos moldados, caracterizado pelo fato de que o material bioplástico da invenção é granulado e subsequentemente perfilado ou moldado.

As peças ou artigos moldados podem ser preparados usando-se as ferramentas usuais para o processamento de termoplásticos, por meio de extrusão, moldagem por sopro com extrusão, extrusão de espuma, moldagem por injeção, calandragem de termoformação.

Os presentes materiais bioplásticos são menos apropriados para moldagem a frio, i.e., moldagem a uma temperatura mais baixa que a transição de vidro da composição. Na prática a moldagem é efetuada a temperaturas de pelo menos cerca de 70 °C, mais preferivelmente pelo menos 80 °C, em particular no caso de termoformação, mais preferivelmente pelo menos 100 °C no caso de outros métodos de moldagem tais como moldagem por injeção ou por sopro. É portanto preferível processar os materiais bio-

plásticos (de preferência por termoformação ou moldagem) a uma temperatura entre 70 – 200 °C, mais preferivelmente pelo menos 80 °C, mais preferivelmente ainda entre 100 °C e 200 °C, de preferência pelo menos 110 °C.

Na perfilação ou moldagem dos materiais bioplásticos é preferível que o teor de água seja reduzido para menos de 10% em peso, com base na massa total do material bioplástico, para prevenir os polímeros contra deterioração rápida e manter as barras de tração em bons níveis. No entanto, ainda é preferível incorporar água durante a moldagem ou perfilação, de preferência pelo menos 1,3, mais preferivelmente pelo menos 2 % da composição total. Esta etapa pode requerer mais água ou secagem para atingir níveis de água aceitáveis.

Entretanto, para a preparação de artigos espumados é preferível aplicar composições multi-componentes ou de preferência composições base que têm um teor de água de 5 – 40% em peso, de preferência 10 – 30% em peso calculado com base no peso total de cada composição; por exemplo para a preparação de artigos moldados espumados é preferível não usar as composições multi-componentes secas nem as composições base secas. A água pode servir como agente de sopro em tal processo.

Assim sendo, em um outro aspecto, a invenção refere-se a artigos espumados, obteníveis por extrusão em espuma das composições multi-componentes ou das composições base. Exemplos de artigos espumados são materiais de embalagem, tais como material de enchimento solto, recipientes para alimentos, embalagem do tipo poliestireno expandido (EPS), ou produtos de espuma para isolamento.

Processos típicos para produzir artigos espumados são processos de extrusão (cozimento). Um extrusor preferido é um extrusor de parafuso duplo. Neste, o calor e o cisalhamento fazem com que a farinha gelatinize ou derreta. Água, liberada como vapor na cunha do extrusor, é o agente de sopro preferido e principal. Expansão completa ou redução da densidade ocorre imediatamente depois de o produto deixar o extrusor.

As composições multi-componentes são particularmente adequadas para a preparação de peças moldadas.

Composições multi-componentes contendo uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros na forma de pós poliméricos redispersíveis em água ou como uma dispersão polimérica aquosa e um biopolímero, tal como PLA, PHA ou PCL, são particularmente adequadas para moldagem por injeção, extrusão ou termoformação. Estes métodos são preferidos para a preparação de produtos moldados, tais como vasos de plantas, recipientes ou cliques.

Composições multi-componentes contendo uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros na forma de pós poliméricos redispersíveis em água ou como uma dispersão polimérica aquosa e dois ou mais biopolímeros, tais como PLA e PBS, ou PLA e PCL, ou PLA e PHA, ou PLA e PBAT, são particularmente adequadas para extrusão de filme por sopro. Extrusões de filme sopro são particularmente adequadas para a preparação de lâminas.

Geralmente, os materiais bioplásticos de acordo com a invenção são especialmente úteis para aplicações de uso curto, tais como embalagens, recipientes e embalagens e/ou aplicações agrícolas, por exemplo artigos de plantio, por exemplo vasos de flores. Uso curto significa que os respectivos produtos são usados por um curto período de tempo e em seguida são descartados. A poluição é uma preocupação particular em tais aplicações.

Os materiais bioplásticos de composições multi-componentes são tipicamente adequados para a produção de produtos tais como produtos de aprovisionamento, sacos para lixo orgânico, lâminas de palha biodegradáveis, lâminas biodegradáveis para fraldas, ingredientes de fraldas, embalagens-lâmina, embalagens para vegetais, componentes de pneus.

Os materiais bioplásticos de acordo com a invenção caracterizam-se por sua inesperada estrutura homogênea, embora os componentes para sua preparação tenham polaridades muito diferentes os quais normalmente são muito pobremente miscíveis ou absolutamente imiscíveis; por exemplo a farinha é muito polar, ao passo que os biopolímeros assim como os polímeros de monômeros etilenicamente insaturados normalmente são

5 muito apolares. Não obstante, as presentes composições disponibilizam até mesmo materiais bioplásticos cocontínuos, por exemplo materiais bioplásticos nos quais os diferentes constituintes são distribuídos homogeneamente. Estes efeitos são afetados pela presente aplicação dos polímeros na forma de seus pós poliméricos redispersíveis em água ou como dispersões poliméricas aquosas que agem como compatibilizante para os diferentes componentes intrinsecamente incompatíveis. Resinas poliméricas ou álcool polivinílico ou suas simples misturas não fornecem este efeito. Além disso, teores de álcool polivinílico altos demais prejudicam os efeitos e as propriedades obtidos de acordo com a presente abordagem. A homogeneidade ou os materiais bioplásticos podem ser caracterizados pelo diâmetro médio das fases distinguíveis, por exemplo fases hidrófila e hidrófoba. De preferência o diâmetro médio das fases distinguíveis é inferior a 10 micrômetros, mais preferivelmente inferior a 1 micrômetro (determinado com um microscópio eletrônico de varredura). O diâmetro médio das fases distinguíveis varia de preferência entre 100 nanômetros e 10 micrômetros, mais preferivelmente entre 100 nanômetros e 1 micrômetro.

20 Os materiais bioplásticos, tais como peças ou artigos moldados ou lâminas da presente invenção apresentam propriedades vantajosas proeminentes necessárias no presente campo de tecnologia, tais como resistência mecânica muito alta, resiliência, sensibilidade à água reduzida, e pouco intumescimento em água e são decomponíveis. Por "decomponíveis" entende-se de preferência que eles satisfazem às exigências do padrão EN 13432. Isto significa que os produtos são biodegradáveis, o que constitui um pré-requisito para o descarte de refugos por vias biológicas. Estes efeitos são atribuídos à estrutura homogênea dos presentes produtos e, portanto, à aplicação dos presentes pós poliméricos redispersíveis em água ou dispersões poliméricas aquosas.

30 A biodegradabilidade de polímeros ou de composições pode ser definida como a degradação física e/ou química no nível molecular das substâncias pela ação de fatores ambientais, particularmente as enzimas resultantes dos processos metabólicos de micro-organismos. Por "biodegra-

dável" entende-se de preferência que as composições base, as composições multi-componentes ou os produtos processados termodinamicamente, por exemplo os produtos bioplásticos, satisfazem aos padrões da American Society for Testing e Materials ASTM-6400-99, ISO14855 (apenas para biodegradação), DIN V49000 ou mais preferivelmente CEN EN13432. Os padrões ASTM, CEN e DIN especificam os critérios para biodegradação, desintegração e ecotoxicidade para que um plástico possa ser classificado como compostável. É preferível que a composição satisfaça pelo menos uma, mais preferivelmente pelo menos duas, mais preferivelmente ainda pelo menos três, especialmente todos os quatro padrões acima. A biodegradabilidade é tipicamente determinada medindo-se a quantidade de CO₂ produzida durante um determinado período de tempo pelo plástico biodegradante. Os padrões ASTM, ISO e DIN exigem 60% de biodegradação em 180 dias. O padrão EN13432 exige 90% de biodegradação.

15 EXEMPLOS

Métodos de teste:

Os métodos a seguir foram aplicados para determinação dos seguintes parâmetros:

módulo E, deformação, alongamento e resistência à tração, todos de acordo com ISO3167 tipo 527; resistência à rutura de acordo com ISO 6383/2; resistência ao impacto de acordo com DIN EN ISO 179/1eU (sem entalhes). As amostras foram acondicionadas antes das medições a 20°C e 50 % de umidade relativa (no caso de produtos moldados por injeção) e a 30% de umidade relativa (no caso de lâminas) por 1 semana.

25 Exemplo 1: Composição de base termoplástica

Uma composição base termoplástica foi feita com um extrusor Weber DS 48. A seguinte formulação foi aplicada: 12,7 partes de LL2504 (pó polimérico de acetato de vinila e etileno estabilizado com álcool polivinílico), 15,2 partes de LL2510 (pó polimérico de acetato de vinila estabilizado com álcool polivinílico), 49,6 partes de FlourPlast (nome comercial da Meneba), 1,9 partes de aceleradores do fluxo de fusão, 7 partes de glicerol. A temperatura de fusão foi 90-91°C a 27 rpm.

O granulado resultante foi moldado por injeção com uma máquina Engel ES 600/125 (parafuso 30 cm, à $T_{\text{fusão}} = 160^{\circ}\text{C}$) no formato de uma barra de tração (ISO 3167 tipo 527).

As barras de tração mostraram as seguintes propriedades:

- 5 módulo E 1,2 GPa; resistência à tração 1,1 MPa; alongamento 11%; resistência ao impacto 0,9 kJ/m².

A composição base na forma de granulados pôde ser facilmente moldada por injeção. Isto não foi possível com uma composição que diferia da composição base acima no sentido de que ela não continha LL2504, porque o acúmulo de pressão era alto demais e máquina ficou obstruída neste caso.

Exemplo 2: Composição multi-componentes termoplástica

Composição multi-componentes A):

15 O granulado do Exemplo 1 foi secado ao ar a 50°C por uma noite (teor de água remanescente $<0,5\%$ de água). Em seguida o granulado foi misturado com 30% em peso de PLA 2002D (ácido polilático; tipo de resina plástica Ingeo; nome comercial da Nature Works LCC), com base na massa total do granulado seco do Exemplo 1, e moldado por injeção com uma máquina Engel ES 600/125 (parafuso 30 cm, à $T_{\text{fusão}} = 170^{\circ}\text{C}$) como barras de tração. As propriedades mecânicas do produto A) estão mostradas na Tabela 1.

Composição multi-componentes B):

25 O processo para a preparação da composição multi-componentes A) foi repetido com a diferença de que a formulação para a preparação da composição base continha adicionalmente 5 partes de água e que a temperatura de fusão era de $80\text{-}84^{\circ}\text{C}$ a 25 rpm. As propriedades mecânicas do produto b) estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1:

Produto	Módulo E [GPa]	Resistência à tração [MPa]	Alongamento [%]	Resistência ao impacto[kJ/m ²]
A	2,4	2,7	2,5	1,0
B	2,6	2,8	2,4	0,9

Surpreendentemente não há necessidade de adição de mais água à composição para obter a farinha para conseguir produtos termoplásticos processáveis com boas propriedades.

5 Exemplo Comparativo I - Amido vs. farinha

Composições multi-componentes contendo farinha foram extrudadas e comparadas aos seus equivalentes à base de amido. Os seguintes componentes foram usados:

10 PLA (ácido polilático; tipo de resina plástica Ingeo 2002D; nome comercial da Nature Works LCC); LL2504 (pó polimérico de acetato de vinila e etileno estabilizado com álcool polivinílico); LL2510 (pó polimérico de acetato de vinila estabilizado com álcool polivinílico); vários tipos de farinha (todas comercialmente disponíveis): Meneba tipos Emerald (à base de trigo), Biscuit (à base de trigo) e Rijn (à base de centeio). As farinhas empregadas
15 tipicamente contêm cerca de 8-12% em peso de proteínas, com base na matéria seca (método ICC105).

Como referência foi usado um amido de batata (vide Tabela 1).

Cada composição multi-componentes continha 32% em peso da respectiva farinha dada na Tabela 2 (matéria seca), glicerol 4,6% em peso,
20 LL2510 11,1% em peso, LL2504 9,3% em peso e PLA 27,5% em peso. O teor de água é dado em termos do peso da composição total 14,4% em peso (incluindo o teor de água da farinha).

As composições foram extrudadas usando um extrusor Berstorff ZE 40 * 38D com um sistema de pelotização subaquático com uma configuração de parafuso para misturação de fundente. A temperatura da zona de
25 fusão foi de 145°C. Depois da granulação foram obtidos granulados de boa qualidade, todos eles apresentando uma superfície lisa e sem inomogeneidades. Em particular os granulados Emerald e Biscuit apresentaram uma coloração, que era muito parecida com aquela do amido de referência.

30 Depois de secas até atingirem 5,0-5,5% em peso de água, os granulados foram ainda processados por moldagem por injeção usando um aparelho DEMAG NC III K com uma temperatura de fusão de 170°C. As

propriedades mecânicas das barras de tração moldadas assim obtidas foram determinadas e estão resumidas na Tabela 1. As propriedades mecânicas foram determinadas depois de acondicionamento das barras de tração moldadas a 50% de umidade relativa e 20°C (ISO Multipurpose Test Specimen ISO 3167 e ISO 179 impacto sem entalhes).

A farinha economicamente vantajosa apresentou propriedades mecânicas que correspondiam ao seu equivalente amido mais oneroso. Além disso, as propriedades mecânicas do produto final podem ser sintonizadas com a farinha apropriadamente escolhida.

10 Tabela 1:

	Módulo E [MPa]	Resistência à tração[MPa]	Tração [%]	Resistência ao impacto[kJ/m ²]
Amido	2355	31,5	2,0	n.d. ^{a)}
Emerald [farinha de trigo]	2221	29,1	2,1	11
Biscoito [farinha de trigo]	2203	30,3	2,8	12
Rijn [farinha de centeio]	2232	30,2	2,9	9

a) n.d.: não determinado.

Exemplo Comparativo II – Proporção da fase hidrófila para hidrófoba; farinha vs. amido

15 A Tabela 2 mostra o efeito dos níveis aumentados dos polímeros hidrófobos, tais como por exemplo biopolímeros, nas propriedades mecânicas de produtos moldados por injeção.

A composição multi-componentes a seguir foi usada no mesmo processo que aquele descrito no exemplo comparativo I para a preparação de barras de tração moldadas: farinha tipo "Rijn" 16% em peso (matéria seca; farinha de centeio; nome comercial da Meneba), glicerol 4,6% em peso, LL2510 5,6% em peso, LL2504 25% em peso e ácido poliláctico (PLA) 45% em peso. O teor de água é dado em termos da composição total 14,4% em peso (incluindo o teor de água da farinha). Uma outra diferença em relação ao exemplo comparativo I é que os granulados extrusados foram secados até atingirem 2,0-2,5% de água antes da moldagem. Os resultados de teste obtidos com estas barras de tração moldadas estão dados na Tabela 2 (fa-

rinha de centeio).

O processo mencionado acima foi repetido com uma composição que continha a respectiva quantidade de amido no lugar da farinha de centeio. Os resultados de teste com as barras de tração moldadas contendo amido estão dados na Tabela 2 (amido).

A comparação dos resultados obtidos com as diferentes composições contendo farinha de centeio está mostrada na Tabela 1 e a Tabela 2 ilustra que composições contendo quantidades mais altas de biopolímeros e quantidades mais altas de pós poliméricos fornecem produtos com maior flexibilidade e módulo E mais alto. Além disso, a Tabela 2 mostra que o produto à base de farinha é mais flexível que sem equivalente à base de amido.

Tabela 2:

	Módulo E [MPa]	Resistência à tração[MPa]	Tração [%]	Resistência ao impacto[kJ/m ²]
Amido	1893	29,3	5,9	46
Farinha de centeio	1992	30,4	12,7	52

Exemplo Comparativo III:

Exame da influência do método para a preparação de composições multi-componentes nas propriedades dos produtos obtidos por meio do mesmo.

A seguinte formulação foi usada: 35% em peso (matéria seca) de FlourPlast (farinha à base de trigo da Meneba), 6% em peso de glicerol, 2% em peso de adjuvantes de processamento (i.e., ácido esteárico e estearato), 30% em peso de ácido poliláctico, 12% em peso de LL2510 (pó polimérico de acetato de vinila estabilizado com álcool polivinílico), 15% em peso de LL2504 (pó polimérico de acetato de vinila e etileno estabilizado com álcool polivinílico).

Preparação do granulado A:

A formulação mencionada acima foi submetida ao processo descrito no exemplo comparativo 1 para dar os granulados respectivos; por exemplo os granulados foram preparados em um processo de uma única

etapa.

Preparação do granulado B:

A formulação mencionada acima foi submetida ao processo descrito no exemplo 2, alternativa A; por exemplo primeiro foi preparada uma composição base e em seguida o PLA foi adicionado em uma etapa subsequente para dar a composição multi-componentes na forma de granulados.

Vantajosamente, não ocorreu desmisturação nem separação de fases durante a moldagem por injeção dos granulados A e B em contraste com granulados conhecidos que não contêm polímeros na forma de pós poliméricos ou dispersões poliméricas.

As propriedades mecânicas dos granulados A e B estão apresentadas na Tabela 3. Surpreendentemente, os granulados A mostram propriedades mecânicas ainda melhores que aquelas dos granulados B. Acreditamos que o processo para a preparação dos granulados A resulta em uma mistura mais homogênea dos diferentes componentes até o nível molecular proporcionando propriedades mecânicas melhoradas.

Tabela 3:

	Módulo E [MPa]	Resistência à tração[MPa]	Tração [%]	Resistência ao impacto[kJ/m ²]
Granulado A	2,7	43,1	4,1	13,3
Granulado B	2,6	28,1	2,4	9,7

20 Exemplo Comparativo IV: Filme contendo farinha dispersada vs. produto homogêneo:

A figura 3 mostra os valores registrados com um SEM (microscópio eletrônico de varredura) de um filme à base de farinha comercial de acordo com o documento US 7.148.272 (mistura dispersiva). A figura 4 mostra os valores de um filme do granulado A descrito no exemplo comparativo III.

A figura 4 mostra uma estrutura contínua completamente homogeneizada onde os componentes são misturados em níveis submicrônicos em contraste com a figura 3.

Exemplo Comparativo V: Lâminas feitas de composições multi-componentes

As seguintes formulações foram usadas: 10,7 partes de Flourplast ou amido (dado na Tabela 4), 3,6 partes de Vinnex (either LL2501 ou LL2504 dado na Tabela 4), 1,5 partes de adjuvantes de processamento (i.e.,
 5 ácido esteárico e estearato), 6 partes de glicerol e 30 partes de Ecoflex (polímero de adipato co-tereftalato de poli butadieno; nome comercial da BASF) (todos com base na matéria seca). O teor de água foi de 4,4%, com base na massa total de cada composição.

Estas composições foram processadas via misturação por extrusão em um extrusor Berstorff ZE 40 * 38D com um sistema de pelotização subaquático com uma configuração de parafuso para misturação de fundente (a 225 rpm). A temperatura da zona de fusão foi de 160°C.

As lâminas foram feitas em uma máquina de sopro de filme tradicional com a T da zona de fusão de 130 e a T da cunha de cerca de 125-
 15 130.

Os valores da resistência à rutura (expansão ou transversal à máquina) são significativamente mais altos com o uso de farinha como a base da lâmina em comparação com o uso de amido.

Tabela 4: Lâminas: Amido vs. farinha:

	Expansão [N/mm]
Amido	
LL2501 ^{a)}	23
LL2504 ^{b)}	24
FlourPlast	
LL2501 ^{a)}	32
LL2504 ^{b)}	29

a) pó polimérico de acetato de vinila e etileno estabilizado com álcool polivinílico

b) pó polimérico de acetato de vinila e etileno estabilizado com álcool polivinílico

Biodegradabilidade do Exemplo Comparativo VI (Comp. Ex. VI): Biodegradabilidade

Granulados foram feitos por misturação por extrusão da formulação descrita no exemplo comparativo III para o granulado A, i.e., o produto

5 VI contendo FlourPlast 34,8%, Vinnex LL 2510 14,9%, Vinnex LL 2504 14,9%, PLA 30,0%, Glicerol 5,0% e estearato 0,4%. A biodegradação dos granulados foi testada de acordo com o método de misturação controlada descrito em ISO14855.

Os granulados foram uniformemente biodegradados (vide Tabela 5). A biodegradação do Exemplo Comparativo VI prosseguiu satisfatoriamente e depois de 44 dias uma percentagem de biodegradação absoluta de 91,8% foi observada. Em uma base relativa com celulose como o substrato de referência adequado um valor de 83,0% foi calculado. Assim sendo, o critério de 90% de biodegradabilidade foi satisfeito, cumprindo portanto pelo

10 menos um dos padrão dos grupo American Society for Testing e Materials ASTM-6400-99, ISO14855, DIN V49000 e CEN EN13432 que definem a biodegradabilidade.

15

Tabela 5: Biodegradação:

Item testado	Carbono [%]	Produção de CO ₂ puro [mg/g item testado]	Biodegradação [%]		
			AVG.	STD.	REL.
Celulose	42,5	1725	110,7	0,3	100,0
Comp. Ex. VI	47,5	1599	91,8	11,7	83,0

20 Com AVG = média; STD = desvio padrão e REL: biodegradação relativa.

Exemplo Comparativo VIII: Artigos espumados, produtos de material de enchimento solto

Produtos de material de enchimento solto foram feitos a partir de composições contendo RMS (à base de centeio, 10% de proteínas, 1,65% de cinzas, 2% de gordura, 12% de água; nome comercial da Meneba) e

25 LL2505 (pó polimérico de acetato de vinila estabilizado, éster de ácido versático e etileno com álcool polivinílico) nas quantidades dadas na Tabela 6. A espumação das composições foi efetuada em um extrusor cogiratório de parafuso de duplo Ermafa com capacidade de 500 kg/h. O extrusor foi ope-

rado em condições e teor de água constantes. Como agente de sopro foi usado o teor de água natural das farinhas com adições de 15% de água extra. Os artigos espumados foram preparados com uma forma simples oferecendo produtos simples comuns como material de enchimento solto.

5 Determinação da densidade de massa:

A densidade de massa dos produtos de material de enchimento foi determinada introduzindo-se os mesmos em um barril de 5 litros e medindo-se o peso dos produtos contidos no barril. A tabela mostra o efeito da adição de LL2505 na densidade de massa da farinha. Uma nítida redução é observada dependendo do tipo de Vinnex e das quantidades.

Determinação das partículas finas ("fines"):

As partículas finas foram determinadas nos produtos de material de enchimento solto feitos com e sem LL2505 na faixa de até 20%. As partículas finas foram determinadas em um tambor giratório com contas de vidro (D=8mm) por 60 minutos. As partículas finas foram calculadas com base na massa inicial depois de peneiração do produto.

Determinação das propriedades mecânicas (dureza, elasticidade, afrouxamento):

As propriedades mecânicas foram determinadas com um analisador de textura TA (nome comercial da Texturetechnologies). Produtos de material de enchimento solto foram colocados em um balão de 1 litro com uma altura de 180 mm. Um selo de pressão foi aplicado a uma compressão de 33%. A força máxima (em N) foi medida depois da primeira compressão. A elasticidade foi calculada como o afrouxamento volumétrico depois das primeira e segunda etapas de compressão. O afrouxamento depois da segunda compressão (a 33%) foi calculado como a relação de energia necessária na segunda etapa dividida por aquela necessária na primeira etapa (área de pico 2 / área de pico 1). O afrouxamento é uma medida que revela informações sobre a resiliência dos produtos.

Tabela 6: Material de enchimento solto:

LL2505 [%] ^{a)}	Densidade de massa [g/l]	Partículas finas [%]	Elasticidade	Afrouxamento
0	53	6,4	0,51	0,41
5	45	0,4	0,57	0,51
10	33	0,4	0,56	0,54
20	26	0,4	0,6	0,56

a)% em peso com base na quantidade total de LL2505 e RMS; RMS foi adicionado em quantidades tais que as partes de LL2505 e RMS somam 100.

REIVINDICAÇÕES

1. Composições processáveis termoplásticas (composições base) compreendendo uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros, opcionalmente plastificantes, opcionalmente cargas e opcionalmente aditivos, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos polímeros é estabilizado com um coloide protetor e está presente na forma de seu pó polimérico redispersível em água ou como uma dispersão polimérica aquosa e é feito de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados do grupo que compreende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineares ou ramificados com 1 a 15 átomos de C, ésteres de metacrilato e ésteres de acrilato com álcoois com 1 a 15 átomos de C, vinilaromáticos, olefinas, dienos ou halogenetos de vinila, com o que as composições contêm menos de 12% em peso de álcool polivinílico, com base na quantidade total dos componentes poliméricos da composição.

2. Composições multi-componentes processáveis termoplásticas compreendendo uma ou mais farinhas, dois ou mais polímeros, opcionalmente plastificantes, opcionalmente cargas e opcionalmente aditivos, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos polímeros é estabilizado com um coloide protetor e está presente na forma de seu pó polimérico redispersível em água ou como uma dispersão polimérica aquosa e é feito de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados do grupo que compreende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineares ou ramificados com 1 a 15 átomos de C, ésteres de metacrilato e ésteres de acrilato com álcoois com 1 a 15 átomos de C, vinilaromáticos, olefinas, dienos ou halogenetos de vinila, e pelo fato de que pelo menos um dos polímeros é um biopolímero, com o que as composições contêm menos de 12% em peso de álcool polivinílico, com base na quantidade total dos componentes poliméricos da composição.

3. Composições base ou composições multi-componentes de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo fato de que os polímeros estabilizados com um coloide protetor presentes na forma de seus pós poliméricos redispersíveis em água ou como dispersões poliméricas a-

quosas são homopolímeros ou copolímeros que contêm um ou mais monômeros etilenicamente insaturados do grupo de acetato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados tendo de 9 a 13 átomos de carbono, cloreto de vinila, etileno, acrilato de metila, metacrilato de metila, 5 acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila, estireno.

4. Composições base ou composições multi-componentes de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizadas pelo fato de que farinha 10 refere-se a uma composição tendo frações contendo proteína e frações contendo amido provenientes de uma única fonte vegetal, onde a fração contendo proteína e a fração contendo amido não foram separadas uma da outra.

5. Composições base ou composições multi-componentes de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizadas pelo fato de que pelo 15 menos 80% em peso do amido contido nas composições base ou nas composições multi-componentes são fornecidos pela farinha.

6. Composições base ou composições multi-componentes de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizadas pelo fato de que a farinha 20 é derivada de sementes, tubérculos, raízes, grãos ou gramíneas.

7. Composições multi-componentes de acordo com as reivindicações 2 a 6, caracterizadas pelo fato de que os biopolímeros compreendem uma ou mais unidades repetitivas selecionadas do grupo que compreende ácido glicólico, ácido láctico, ácidos hidróxi alcanoicos, caprolactona, 25 p-dioxanona, carbonato de trimetileno, succinato de butileno, adipato de butileno, monossacarídeos, anidridos de ácidos dicarboxílicos, ésteres de sacarídeos.

8. Composições multi-componentes de acordo com as reivindicações 2 a 7, caracterizadas pelo fato de que os biopolímeros compreendem um ou mais polímeros selecionados do grupo que compreende DL-polilactídeo (DLPLA), D-polilactídeo (DPLA), L-polilactídeo (LPLA), poli- 30 glicolídeo (PGA), poli(DL-lactídeo-co-glicolídeo) (PGLA), poli(etileno glicol-

co-lactídeo), policaprolactona (PCL), poli(L-lactídeo-co-caprolactona-co-glicolídeo), poli(dioxanona) (PDO), poli(carbonato de trimetileno), poligliconato, poli-hidroxicanoatos (PHA), poli-hidroxibutirato (PHB), poli-hidroxibutirato-cohidroxivalerato (PHBV), poli-hidroxivalerato (PHV), polissacarídeos, 5 polissacarídeos modificados, copoliésteres alifáticos e aromáticos, poli(sucinato de 1,4-butileno) (PBS), poli(adipato de 1,4-butileno) (PBA), (polímero de adipato cotereftalato de polibutadieno (PBAT), poli(adipato de sucinato de butileno) (PBSA), polianidridos, poliortoésteres (POE), amido plastificado com poli(caprolactona), poliésteres alifáticos à base de amido, polies- 10 teramidas (PEA).

9. Processos para a preparação das composições base ou das composições multi-componentes como definidas nas reivindicações 1 a 8, caracterizadas pelo fato de que uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros na forma de dispersões poliméricas aquosas ou na forma de pós poliméricos re- 15 dispersíveis em água, e opcionalmente plastificantes, opcionalmente aditivos e opcionalmente cargas e no caso de composições multi-componentes um ou mais biopolímeros são misturados ou combinados.

10. Processos para a preparação de materiais bioplásticos, caracterizados pelo fato de que uma ou mais composições base e/ou uma ou 20 mais composições multi-componentes como definidas nas reivindicações 1 a 8 são submetidas a um ou mais métodos de processamento termomecânico selecionados do grupo que compreende extrusão, amassamento, moldagem por injeção, moldagem por compressão, moldagem por sopro, termoformação e soldagem térmica.

25 11. Materiais bioplásticos obteníveis pelos processos como definidos na reivindicação 10.

12. Uso dos materiais bioplásticos como definido na reivindicação 11, no campo de materiais de embalagem, recipientes de empacotamento, recipientes para alimentos, produtos isolantes, artigos de plantio, 30 sacos para lixo orgânico, folhas, ingredientes de fraldas ou componentes de pneus.

Fig 1

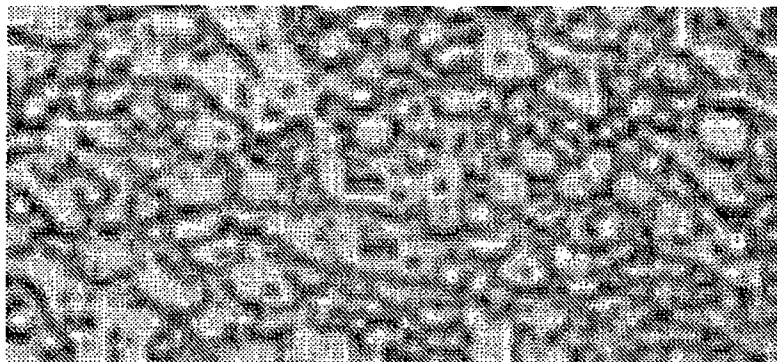


Fig 2

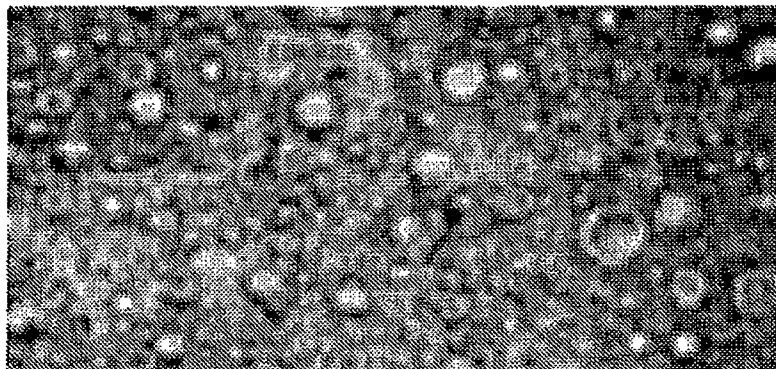


Fig 3

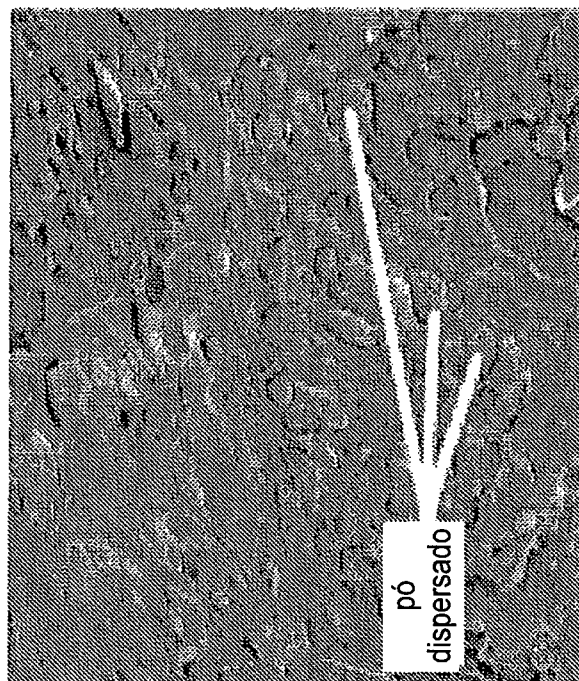


Fig 4



RESUMO

Patente de Invenção: **"BIOPLÁSTICOS"**.

Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se, portanto a composições termoplásticas processáveis (composições base) compreendendo uma ou mais farinhas, um ou mais polímeros, opcionalmente plastificantes, opcionalmente cargas e opcionalmente aditivos, caracterizadas pelo fato de que pelo menos um dos polímeros está presente na forma de seu pó polimérico redispersível em água ou como uma dispersão polimérica aquosa, com o que as composições contêm menos de 12% em peso de álcool polivinílico, com base na quantidade total dos componentes poliméricos da composição.