

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2006.03.13	(73) Titular(es): NATURIN GMBH & CO	
(30) Prioridade(s):	BADENIASTRASSE 13 D-69469 WEINHEIM	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2008.12.24	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2010.01.13	FRANZ MASER DR.	DE
089/2010	VICENTE ETAYO GARRALDA	ES
	OLIVER KOTLARSKI	DE
	MICHAEL MEYER	DE
	(74) Mandatário:	
	MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA	
	AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PÓ DE COLAGÉNIO E COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA À BASE DE COLAGÉNIO PARA A PREPARAÇÃO DE ARTIGOS MOLDADOS**

(57) Resumo:

RESUMO**"PÓ DE COLAGÉNIO E COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA À BASE DE COLAGÉNIO PARA A PREPARAÇÃO DE ARTIGOS MOLDADOS"**

A invenção fornece uma nova tecnologia à base de colagénio. A invenção fornece um pó seco de colagénio como um precursor para a preparação de uma composição termoplástica homogénea, à base de colagénio, que pode ainda conter aditivos. A presente invenção diz também respeito à utilização da referida composição no fabrico de artigos sólidos moldados, de acordo com a tecnologia de plásticos, bem como aos artigos.

DESCRIÇÃO

"PÓ DE COLAGÉNIO E COMPOSIÇÃO TERMOPLÁSTICA À BASE DE COLAGÉNIO PARA A PREPARAÇÃO DE ARTIGOS MOLDADOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma nova tecnologia à base de colagénio e, em particular, a um precursor à base de colagénio, ao processo da sua preparação e à sua utilização na preparação de uma nova composição homogénea à base de colagénio, com um comportamento do tipo termoplástico. A presente invenção refere-se também a artigos de forma sólida moldados a partir da dita composição termoplástica e aos processos do seu fabrico.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O colagénio é uma das proteínas utilizadas com maior sucesso, entre outros campos, na indústria alimentar como proteína para formação de películas na produção de películas planas ou tubulares comestíveis e/ou biodegradáveis, utilizadas em material de embalagem alimentar. Colagénio é o termo genérico para uma família de proteínas, cujas representantes podem ser encontradas em qualquer organismo multicelular. Até à data, foram descritos na literatura mais de 20 tipos de colagénio. Para fins industriais, existem fontes de colagénio que são particularmente favoráveis à recuperação de colagénio do

ponto de vista da disponibilidade, da arquitectura tissular e da economia. Uma dessas fontes é o couro bovino.

Uma das tecnologias à base de colagénio mais proeminentes actualmente está relacionada com o fabrico de invólucros de enchidos à base de colagénio. Esta tecnologia procura evitar vivamente que as fibras de colagénio percam a sua estrutura molecular nativa, uma vez que uma parte substancial do sucesso do processamento, assim como as propriedades mecânicas das películas tubulares ou planas de colagénio resultantes, depende da sua estrutura fibrilar. Por esse motivo, um objectivo principal desta tecnologia reside na preservação da estrutura fibrosa do colagénio durante todos os passos industriais de extracção e purificação do colagénio a partir de tecidos animais em bruto, tal como o couro bovino ou a pele porcina. Por conseguinte, existem no estado da arte processos concebidos cuidadosamente, nos quais são obtidas massas de fibras de colagénio expandidas em meio ácido, altamente hidratadas e basicamente intactas, que podem ser extrudidas em películas planas ou tubulares. É bem conhecido que o controlo da temperatura durante a preparação da massa de colagénio e a extrusão constitui um factor muito importante factor na prevenção da hidrólise das fibras de colagénio e, por conseguinte da gelatinização.

Embora as massas aquosas de colagénio fibroso expandidas em meio ácido tenham revelado excelentes propriedades na produção de películas por extrusão a baixas temperaturas, a enorme viscosidade da massa, mesmo com concentrações baixas de sólidos (colagénio), resulta na ausência de manifestação de propriedades reológicas por parte deste material, que poderiam permitir-lhe ser

prontamente processado por equipamento convencional de extrusão, conhecido no processamento de plásticos. As patentes US 3 123 482 e US 3 346 402, por exemplo, podem dar uma impressão da complexidade e grau de especialização do equipamento de extrusão, assim como das condições utilizadas no fabrico de invólucros de colagénio.

Além disso, após a passagem através do orifício na saída da cabeça de extrusão, a película tubular ou plana formada a partir da massa de colagénio deve ser estabilizada por coagulação e secagem, o que significa que é necessário remover uma maior quantidade de água do gel conforme, resultando em custos energéticos elevados. Durante este processo, as fibras de colagénio encontram-se orientadas fisicamente e, em muitos casos, em linha ou, mediante tratamento químico posterior, cruzadas, de modo a produzir uma matriz tridimensional com uma estrutura de rede de fibrilhas irreversivelmente embebidas. Isto, por outro lado, apresenta a desvantagem de um produto obtido por este tipo de tecnologia não poder ser recuperado e reutilizado, repetindo o processo. Além disso, qualquer outro artigo tridimensional moldado que seja diferente daqueles obtidos por extrusão em películas, tubos ou filamentos só é exequível se for destinado a uma aplicação como produtos hidratados moles, tais como iscos e engodos de pesca moles em colagénio, uma vez que durante os processos de secagem e cura, os referidos artigos tridimensionais moldados encolhem dramaticamente até à perda da sua forma original. Além disso, dispersões altamente hidratadas de colagénio fibroso, embora sejam úteis nas suas formas clássicas de aplicação, não possuem as propriedades adequadas à formação de artigos sólidos

tridimensionais por técnicas convencionais de processamento termoplástico, tais como a extrusão a quente e a moldagem por injeção, sem correr o risco de hidrolisação hidrotérmica do colagénio numa tal extensão que produz soluções gelatinosas muito diluídas. Como resultado, ainda não foi possível obter com sucesso artigos sólidos moldados à base de colagénio que possuam um nível baixo de teor de água.

Deste modo, os hidrogéis derivados de colagénio, apesar de serem capazes de um desempenho semelhante ao dos materiais termoplásticos, não possuem a estrutura, a estabilidade ou a resistência para actuarem como um artigo sólido moldado; mesmo quando são secos, com os gastos resultantes, não apresentarão um desempenho estável em condições húmidas.

Outra tecnologia baseada no colagénio caracteriza-se pela degradação do colagénio em gelatina, colas de origem animal e hidrolisados. Estes produtos de hidrólise derivados de colagénio, diferindo no seu grau de hidrolisação, são utilizados numa vasta variedade de indústrias como alimento, ingredientes cosméticos e colas de origem animal. De acordo com esta tecnologia, as moléculas de colagénio são hidrolisadas, por ataque enzimático ou tratamento a quente de uma dispersão ácida ou alcalina de colagénio fibrilar em água, até as suas unidades estruturais básicas serem destruídas para produzir uma gelatina. O peso molecular médio deste novo produtos pépticos é variável, sendo sempre inferior a 500 kD. Para efeitos práticos, a característica principal da gelatina é a sua capacidade para gerar hidrogéis físicos, mesmo a concentrações muito baixas de sólido, que são termo-

reversíveis a temperaturas de cerca de 40°C. Esta capacidade engloba certas vantagens nos processos de manuseamento e moldagem, uma vez que os hidrogéis de gelatina podem ser aquecidos acima do ponto de fusão para serem derramados ou injectados num molde e, em seguida, solidificados por arrefecimento. Contudo, a robustez e resistência do gel são baixas e dependem do teor de água e do grau de interligação cruzada. Na tentativa de formação de artigos com forma, surgem também problemas técnicos resultantes da extensa diminuição de volume que ocorre durante a secagem do produto hidratado. O fabrico de artigos moldados compostos por gelatina ou por gelatina hidrolisada com um peso molecular médio inferior a 3 kD é impossível.

Foram propostos alguns processos novos para transformar a gelatina num produto do tipo termoplástico para artigos de moldagem (ver Patentes US 4 992 100 e US 5 316 717) por plastificação de uma gelatina em pó, com a adição de água, num dispositivo de extrusão e submetendo-a a altas temperaturas e forças cisalhamento, para produzir uma massa fundida fluida e homogénea que, após a estiragem a partir da fiação da extrusora, pode ser granulada. Os granulados podem ser processados como um produto do tipo termoplástico, que apresenta a vantagem de ser trabalhado com um teor de água reduzido e preservar algumas propriedades da gelatina, sendo a redução de volume dos artigos moldados fabricados com os referidos granulados muito ligeira e programável mediante a adição de aditivos como, por exemplo, plastificantes. Não obstante, a gelatina é um produto que tem que ser fabricado previamente a partir de colagénio, com os consequentes custos de produção e

aquisição. Além disso, a sua estrutura molecular induz um comportamento menos sólido face ao envelhecimento dos artigos moldados ou sob condições húmidas, tendo como consequência que, na realidade, tanto quanto é do nosso conhecimento, nunca encontrou qualquer aplicação industrial em artigos de moldagem.

De modo a encurtar o processo de fabrico de gelatina e precursores de cola (também denominados materiais glutinosos) foi proposto outro processo na patente Alemã DE 19712400. Este processo inicia-se a partir uma matéria-prima rica em colagénio e é capaz de evitar todos os passos em ambiente húmido e termoquímico, morosos, com elevados custos operacionais e formalmente necessários, incluindo os passos de: a) moagem da matéria-prima de colagénio em fibras; b) processamento deste produto até atingir um teor de humidade de 5% -40%; c) sujeição do material húmido por um período máximo de 60 min e sob calor induzido a forças de cisalhamento até as fibras perderem a sua estrutura tridimensional, para produzir uma massa hidroplástica essencialmente homogénea, com o componente principal de um peso molecular médio de pelo menos 500 kD e e que é total ou parcialmente solúvel em água a temperaturas superiores a 45°C; d) processamento dessa massa hidroplástica para formar um granulado, fibras ou folhas capazes de ser processadas directamente em gelatina ou colas. Esses materiais são considerados os precursores da gelatina e colas e possuem uma consistência rígida e quebradiça, são fracamente solúveis em água morna e não são capazes de formar películas flexíveis e artigos que pudessem substituir o desempenho das películas de colagénio hoje existentes.

Um avanço importante na busca de novas aplicações industriais do colagénio como um material biodegradável e (em princípio) comestível consistiria em alcançar uma nova tecnologia para artigos de moldagem, começando a partir do colagénio nativo sem necessidade de fabrico prévio de gelatina. Por conseguinte, um avanço importante no fabrico de produtos à base de colagénio, tais como películas tubulares ou planas extrudidas e artigos sólidos moldados, consistiria no desenvolvimento de um processo capaz de evitar o passo de fabrico de uma massa "húmida" de plástico precursor baseada em dispersões aquosas de fibras de colagénio expandidas em meio ácido ou alcalino. Esse género de dispersões tipo gel sofrem dos custos de produção elevados, da baixa fluidez (alta viscosidade) e consequente dificuldade de processamento e da necessidade de remoção de água após a moldagem e/ou extrusão.

À luz das afirmações anteriores, existe a necessidade na arte de uma alternativa à tecnologia à base de colagénio tecnologia para a produção de produtos à base de colagénio de diferentes formas, incluindo películas planas ou tubulares e artigos tridimensionais de diferentes formas e tamanhos. Uma tal tecnologia vantajosa deveria evitar, por outro lado, o fabrico de produtos intermédios de gelatina associados a processos morosos e de custos elevados. Por outro lado, a referida tecnologia deveria também evitar as desvantagens associadas ao uso do colagénio nativo citado anteriormente, assim como as desvantagens associadas às dispersões aquosas de fibras de colagénio, cujo processamento é difícil, tal como mencionado acima.

Existe no estado da arte, portanto, a necessidade de um precursor do colagénio que possa ser utilizado na

preparação de uma nova composição à base de colagénio com um desempenho semelhante a um termoplástico.

Existe também a necessidade de uma composição alternativa à base de colagénio que possa, de forma vantajosa, ser processada por meio de técnicas plásticas convencionais conhecidas na arte e ser adequada à conformação em artigos de forma sólida que sejam comestíveis e biodegradáveis. Mais ainda, o referidos artigos podem ser selados termicamente e apresentam propriedades melhoradas em relação aos artigos à base de colagénio conhecidos no estado da arte, tais como, entre outras, resistência à água, resistência tênsil e diminuição mínima de volume dos artigos conformes.

RESUMO DA INVENÇÃO

É, por conseguinte, objecto primário da presente invenção o fornecimento de um precursor do colagénio para utilização numa nova tecnologia à base de colagénio. Os autores da invenção descobriram surpreendentemente que é possível preparar um pó de colagénio seco, como precursor do colagénio. Quando este pó de colagénio seco é misturado com água e sujeito às condições adequadas em termos de forças de cisalhamento, temperatura e pressão, obtém-se uma composição homogénea à base de colagénio, que se comporta de forma vantajosa como um termoplástico. Esta composição pode portanto ser processada de acordo com processos plásticos comuns e conformada em artigos sólidos melhorados. Deste modo, outro objecto da presente invenção é o processo para a preparação do referido precursor do colagénio, sendo este um pó de colagénio seco.

Um objecto adicional é o fornecimento de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio, composta a partir do pó de colagénio seco, para utilização no fabrico de artigos de forma sólida.

Um objecto adicional é um artigo de forma sólida conforme a partir da composição termoplástica homogénea à base de colagénio.

Constitui ainda um objecto adicional da invenção proporcionar um processo para o fabrico da composição termoplástica homogénea à base de colagénio da invenção. Ainda outro objecto consiste no fornecimento de um processo de fabrico de um artigo de forma sólida.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece um pó de colagénio seco como precursor adequado para a preparação de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio. Este pó de colagénio seco, doravante designado como pó de colagénio seco da invenção, baseia-se em colagénio de moldagem de fibrilas que é desnaturado ou parcialmente desnaturado, apresenta um peso molecular médio de pelo menos 500 kD, uma solubilidade igual ou superior a 25 % em água a 60 °C e uma dimensão média de partícula compreendida entre 30 pm e 350 pm. Numa configuração preferencial, o pó de colagénio seco da invenção apresenta uma dimensão média de partícula compreendida entre 50 µm e 100 µm.

O termo "colagénio de moldagem" inclui colagénio tipo I, tipo II, tipo III, tipo V, tipo IX e misturas destes.

O termo "parcialmente desnaturado" utilizado nesta descrição significa um grau de desnaturação do colagénio de pelo menos 30%, mais preferencialmente superior a 70 % e mais preferencialmente ainda superior a 90 %. A desnaturação pode ser determinada facilmente por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - Differential Scanning Calorimetry) por reidratação de uma amostra de colagénio de um dia para o outro com água, introdução do produto obtido deste modo num reservatório de DSC fortemente selado e registo da DSC com uma taxa de aquecimento de 5 °min. Para um colagénio totalmente nativo, observa-se um pico no gráfico de DSC a cerca de 60 °C, enquanto para um colagénio totalmente desnaturado não é observado qualquer pico próximo de 60 °C, observando-se apenas um pico ligeiro ou inexistente entre 25 °C e 40 °C. A partir das áreas relativas abaixo do pico próximo dos 60 °C, é possível realizar uma avaliação no que diz respeito ao grau de desnaturação da amostra de colagénio.

Tal como usado na descrição, o termo "seco" significa um teor de água, expresso em percentagem de peso relativo ao peso total do pó de colagénio seco, compreendido entre 3 % em peso e 15 % em peso, preferencialmente entre 6 % em peso e 10 % em peso.

O pó de colagénio seco da invenção é obtido pelo processo seguinte, que é também outro objecto da presente invenção. O processo referido compreende os passos seguintes:

a) ressecção de uma matéria-prima de colagénio em partículas cilíndricas;

b) secagem das referidas partículas cilíndricas a uma temperatura igual ou superior à temperatura de desnaturação do colagénio até a secção cruzada completa das partículas individuais estar seca e bebe;

c) moagem das partículas obtidas no passo b);

d) obtenção do pó de colagénio seco da invenção.

A matéria-prima de colagénio é "baseada num colagénio de moldagem de fibrilas", independentemente da origem do tecido a partir do qual foi recuperado. De acordo com a invenção, a matéria-prima de colagénio inclui colagénio nativo e colagénio de moldagem de fibrilas modificado por processos químicos ou enzimáticos. A matéria-prima de colagénio adequada para colocar em prática a presente invenção pode ser obtida a partir de qualquer fonte de colagénio adequada, compreendendo um tecido, tal como pele, couro, osseína derivada de ossos, tendões, vísceras e cartilagem, de animais que incluem bovino, porcino, borrego, ovelha, cabra, cavalo, canguru, camelo, galinha, avestruz, crocodilo e peixe, como o salmão e arenque. Numa configuração preferencial, utiliza-se couro ou pele, que se sabe no estado da arte serem particularmente favoráveis na recuperação de colagénio do ponto de vista da disponibilidade, da arquitectura do tecido e da economia, para fins industriais. Numa configuração preferencial, os referidos tecidos são seleccionados a partir de couro bovino e pele porcina.

As fontes de colagénio são geralmente pré-tratadas por processos conhecidos na arte, para a obtenção da matéria-prima de colagénio. Neste sentido, as fontes de colagénio não são utilizadas directamente como tal nas indústrias do

colagénio, sendo primeiro purificadas mediante tratamentos mecânicos e/ou químicos, conhecidos na arte. Numa configuração particular, os referidos tratamentos mecânicos e/ou químicos são os empregues tipicamente em unidades de curtimento. Um exemplo de um passo simples de purificação mecânica consiste na separação da pele porcina de modo a remover a parte interna altamente carregada de gordura da pele porcina, conforme descrito pedido de patente WO 2004/073407. Outro exemplo de um tratamento químico tipicamente empregue é o que é levado a cabo nas unidades de curtimento para realizar a depilação do couro bovino ou a combinação dos passos do processo alcalino e ácido administrado ao couro bovino no seu processo de purificação para utilização no fabrico de fabrico de invólucros de enchidos comestíveis, conforme descrito em DE 972854.

O grau de purificação da matéria-prima de colagénio atingido necessariamente por estes tratamentos mecânicos e/ou químicos dependerá dos requisitos relacionados com o processamento adicional da matéria-prima de colagénio. De acordo com a presente invenção, o grau de purificação da matéria-prima de colagénio dependerá dos requisitos relacionados com o artigo de forma sólida baseado em colagénio que se pretende obter, na medida em que será descrito mais em baixo.

As matérias-primas de colagénio preferenciais são couros não curtidos, cortes de couro curtido, peles de bovino pele e peles cruas de porcino.

Numa configuração mais preferencial da invenção, a referida matéria-prima de colagénio corresponde a cortes de couro bovino curtido semelhantes aos utilizados no fabrico

de invólucros de enchidos de colagénio ou na indústria de gelatina, disponíveis prontamente nas unidades de curtimento.

O passo a) do processo definido acima compreende a ressecção da matéria-prima de colagénio para produzir partículas cilíndricas. O termo "partículas cilíndricas" refere-se a fibras em forma de verme com um diâmetro da secção cruzada de cerca de 2 mm.

Este passo a) é levado a cabo utilizando um equipamento adequado conhecido do pessoal especializado na arte, tal como o que é usado tipicamente no fabrico de invólucros de enchidos de colagénio. Numa configuração particular, o referido equipamento é uma trituradora, tal como uma trituradora Wolfking.

Numa configuração particular, o passo a) compreende o humedecimento de cortes de couro bovino curtido como a matéria-prima de colagénio, em água à temperatura ambiente num tambor de curtimenta, até a matéria-prima de colagénio estar completamente saturada; drenagem da água de humedecimento; ressecção da matéria-prima de colagénio reidratada em peças com um diâmetro de cerca de 10 mm; passagem do material assim obtido por alta pressão através de uma série de placas com orifícios, tendo o último disco orifícios com um diâmetro de 2 mm; recuperação do material ressecado resultante, composto por partículas cilíndricas. O arrefecimento do equipamento é ajustado de modo que a temperatura do material de colagénio não exceda cerca de 50 °C.

O passo b) é levado a cabo a uma temperatura suficientemente alta para desnaturar ou desnaturar

parcialmente o material de colagénio através de qualquer meio de aquecimento adequado e conhecido na arte. A temperatura de desnaturação do colagénio, que normalmente é igual ou superior a cerca de 65 °C, é conhecida na arte como estando dependente de factores como o teor de água, a presença ou ausência de aditivos hidrotópicos como o cloreto de cálcio, ureia e semelhantes, assim como o grau de interligação cruzada natural. De acordo com este passo b), o colagénio é desnaturado ou parcialmente desnaturado até um grau de pelo menos 30%, preferencialmente superior a 70% e mais preferencialmente superior a 90 %. Numa configuração particular, o passo b) é levado a cabo por secagem aérea das partículas cilíndricas obtidas a partir do passo a) a uma temperatura compreendida entre 60°C e 80° C. Qualquer equipamento adequado pode ser utilizado no passo b). Numa outra configuração particular, o passo b) é levado a cabo num forno, tal como um forno de tijolo. Tipicamente, as partículas cilíndricas encontram-se secas após 16 horas a 80°C numa fornalha, conforme descrito no Exemplo 1. O passo b) é levado a cabo em condições que produzem partículas cilíndricas com uma secção cruzada completamente seca e quebradiças, apresentando um teor de água em % em peso compreendida entre 3 % em peso e 15 % em peso, preferencialmente entre 4 % em peso e 8 % em peso.

Os autores da invenção descobriram surpreendentemente que as partículas submetidas ao passo b) atingem um grau de fragilidade adequado, que se verificou ser um pré-requisito para a moagem suficientemente fina das partículas cilíndricas no pó de colagénio, de acordo com a presente invenção, apresentando uma dimensão de partícula compreendida entre 30 µm e 350 µm, preferencialmente entre

50 μm e 100 μm . Os autores da invenção verificaram também, por outro lado, que as partículas secas em condições suaves, tais como as encontradas à temperatura ambiente, continuam a apresentar uma estrutura fibrilar de colagénio não desnaturado, não atingindo o grau de fragilidade necessário para uma moagem num pó com partículas com a dimensão preferencial.

Finalmente, o passo c) do processo é levado a cabo por meio da moagem fina das partículas secas e quebradiças obtidas a partir do passo b) para obter o pó de colagénio seco da invenção, com uma dimensão média de partícula compreendida entre 30 μm e 350 μm , preferencialmente entre 50 μm e 100 μm . A moagem pode ser levada a cabo por meio de qualquer equipamento adequado conhecido na arte, tal como um moinho de rotor turbinado (TMR, Görgens Company, Alemanha). A distribuição da dimensão de partícula do pó de colagénio seco pode variar mediante a definição de diferentes velocidades de rotação do rotor turbinado. Numa configuração particular, a uma taxa de fluxo de 200 g/min através do moinho e uma velocidade de rotação de 4221 rpm do rotor turbinado, verifica-se que a dimensão média de partícula do pó é inferior a 60 μm .

Numa configuração particular do processo para a preparação do pó de colagénio seco da invenção, antes do passo a), a matéria-prima de colagénio pode ser pré-tratada para se obter a desnaturação ou desnaturação parcial do colagénio. Consequentemente, a matéria-prima de colagénio é lavada antes de qualquer processamento adicional e a sua desnaturação ou desnaturação parcial é obtida por aquecimento convencional ou, por exemplo, por meio de aquecimento com micro-ondas da água de lavagem até uma

temperatura acima da temperatura de desnaturação do colagénio durante um tempo compreendido tipicamente entre 10 a 120 minutos. O material de colagénio obtido é então ressecado novamente, seco até as partículas cilíndricas ficarem quebradiças e moído de acordo com o processo descrito acima. Para o processo de preparação do pó de colagénio seco da invenção é importante que a matéria-prima de colagénio esteja desnaturada ou parcialmente desnaturada, de modo a obter um grau adequado de fragilidade, conforme mencionado anteriormente relativamente ao passo b). Esta desnaturação pode ter lugar antes do passo a) ser levado a cabo ou durante o passo b).

O pó de colagénio seco da invenção, preparado de acordo com o processo descrito acima, pode então ser armazenado sob condições adequadas, tal como num tanque de armazenamento adequado. Durante o armazenamento, o pó de colagénio seco da invenção pode operar a captação de água. Por exemplo, nas condições típicas de armazenamento de 22°C /60% de humidade relativa e durante 48 horas, o pó de colagénio seco pode captar até cerca de 7% em peso de água. Alternativamente, o pó de colagénio seco pode ser utilizado directamente na preparação de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio, que é outro objecto da presente invenção.

Por conseguinte, um objecto adicional da presente invenção é o uso do pó de colagénio seco da invenção na preparação de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio. Neste sentido, os autores da invenção descobriram surpreendentemente que, para preparar uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio, é

necessário um pó de colagénio seco com uma dimensão média de partícula igual ou inferior a 350 μm .

Um objecto adicional da presente invenção é uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio, doravante designada como composição da invenção, compreendendo o pó de colagénio seco da invenção e água. Tal como utilizado na presente invenção e salvo indicação em contrário, as percentagens dos componentes são expressas em peso e referem-se ao peso da composição total da invenção. Numa configuração particular, a composição da invenção compreende cerca de 20 % em peso até cerca de 95 % em peso do pó de colagénio seco da invenção e cerca de 5 % em peso a cerca de 80 % em peso de água, preferencialmente cerca de 50 % em peso a cerca de 85 % em peso do pó de colagénio seco da invenção e cerca de 15 % em peso a cerca de 50 % em peso de água e, mais preferencialmente cerca de 60 % em peso a cerca de 75 % em peso do pó de colagénio seco da invenção e cerca de 25 % em peso a cerca de 40 % em peso de água.

Numa configuração preferencial, a composição da invenção compreende ainda um aditivo, tratando-se de um plastificante. Os plastificantes úteis numa composição da invenção incluem, entre outros, polialcoois e álcoois de peso molecular mais elevado como, por exemplo, o glicerol, propilenoglicol, sorbitol, butanodióis, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicóis de baixo peso molecular e polipropilenoglicóis e misturas destes. Numa configuração mais preferencial, o referido plastificante é o glicerol. Numa configuração particular da invenção, referido plastificante está presente numa

quantidade compreendida entre cerca de 5 % em peso e cerca de 50 % em peso.

Em geral, os plastificantes podem funcionar como humectantes de ligação à água dentro da composição da invenção, evitando a sua secagem durante o manuseamento e armazenamento da mesma ao ar livre. Contudo, alguns plastificantes podem actuar não só como humectantes mas também como plastificantes por si próprios, proporcionando certas propriedades como plasticidade, flexibilidade, capacidade de processamento e elasticidade a uma composição da invenção e/ou aos artigos conformes a partir da composição da invenção.

Os plastificantes que actuam como humectantes de ligação à água podem prevenir a secagem de um artigo de forma sólida obtido a partir da composição da invenção, tal como descrito adiante, abaixo de um teor de água desejável. Na generalidade, quanto mais seco estiver o artigo de forma sólida baseado numa composição da invenção, menos flexível e mais quebradiço será. Deste modo, ajustando o teor de água da composição em questão, as propriedades mecânicas do artigo de forma sólida podem ser influenciadas significativamente. Uma forma de conseguir este ajuste reside na adição da quantidade precisa de água a uma composição da invenção e, depois de ter fabricado o artigo de forma sólida, embalar o referido artigo numa embalagem permeável ao vapor para evitar a perda de água, se necessário. Outra possibilidade consiste em introduzir uma quantidade efectiva de um plastificante numa composição da invenção, actuando como um humectante que retenha o teor de água desejado no artigo de forma sólida obtido, evitando a sua secagem.

Numa configuração preferencial, a composição da invenção compreende: (i) cerca de 40 % em peso a cerca de 65 % em peso do pó de colagénio seco da invenção; cerca de 20 % em peso a cerca de 40 % em peso de água; e cerca de 10 % em peso a cerca de 20 % em peso de um plastificante. Numa configuração mais preferencial, o referido plastificante é o glicerol.

A composição da invenção pode ainda compreender um ou mais de outros aditivos seleccionados a partir do grupo de proteínas, polímeros biodegradáveis, agentes expansores, modificadores, cargas, lubrificantes, agentes reticulantes, conservantes, corantes, aperfeiçoadores de fluidez, aromatizantes, agentes nutricionais e suas misturas. Os referidos aditivos podem ser adicionados para modificar ou regular propriedades dos artigos de forma sólida da invenção que são descritos mais pormenorizadamente em baixo.

São seleccionadas proteínas adequadas a partir de uma proteína de origem animal, uma proteína derivada de uma planta, uma proteína microbiana e as suas misturas. Numa configuração particular da invenção, o conteúdo do pó de colagénio de uma composição da invenção, referido como conteúdo total de proteína, está compreendido entre cerca de 30 % em peso e cerca de 100 % em peso, preferencialmente cerca de 50 % em peso a cerca de 90 % em peso. Numa configuração preferencial, o conteúdo do pó de colagénio seco é superior a 50 % em peso do conteúdo total de proteína. As proteínas de origem animal incluem, entre outras, caseínas ou proteínas de soro de leite derivadas de leite, albumina de origem sanguínea ou do ovo, clara de ovo, gelatina, queratina, elastina e suas misturas. As

proteínas derivadas de plantas incluem, entre outras, soja, glúten, gliadina, glutenina, zeína, proteínas de vagens, proteína de alfalfa, proteínas isoladas de ervilhas, semente de algodão, semente de girassol, semente de tremço e semelhantes, proteínas derivadas de cereais e suas misturas. Numa configuração preferencial, é utilizado glúten. Além disso, as proteínas microbianas são adequadas como aditivo d e uma composição da invenção. Numa configuração particular, é adicionada proteína de levedura a uma composição da invenção.

Pode adicionar-se um polímero biodegradável a uma composição da invenção para regular as propriedades mecânicas ou de degradabilidade dos artigos sólidos da invenção, descritos mais abaixo. Polímeros biodegradáveis adequados são termoplásticos naturais ou sintéticos, incluindo um polihidroxialcanoato, tal como um polihidroxibutirato (PHB) ou a copolímero como um polihidroxibutirato-valerato (PHBV), um éster de polialquileno, um ácido poliláctico (PLA), um poliláctido (PLLA), uma poli-e-caprolactona (PCL), um éster polivinílico, um polivinilálcool e suas misturas.

Os agentes expansores são também adequados para a utilização numa composição da invenção. Um agente expensor pode ser adicionado a uma composição da invenção para formar artigos de forma sólida de espuma expandida de baixo índice, que são descritos mais adiante. A água pode funcionar como um agente expensor primário, mas os agentes expansores físicos e químicos são usados preferencialmente como agentes expansores auxiliares. Os agentes expansores físicos incluem, entre outros, gases inertes como o nitrogénio, o dióxido de carbono ou gases raros; e os

agentes que são líquidos à temperatura ambiente e possuem pontos de ebulição baixos, como os álcoois como o etanol e o 2-propanol, hidrocarbonetos como os butanos ou combinações destes. Os agentes expansores químicos são em geral mais difíceis de controlar do que os agentes físicos, que são portanto preferencialmente utilizados no processo. Estes agentes químicos incluem, entre outros, carbonato de amónio, hidrogeno-carbonato de sódio, azida de sódio e combinações de ácidos e carbonatos, conhecidas dos técnicos especializados na arte. Numa configuração particular, o agente expensor é um gás comprimido que é misturado e disperso numa composição da invenção. Numa configuração particular, o referido agente

é o dióxido de carbono. Uma concentração preferencial de dióxido de carbono é de cerca de 0,2 % em peso a cerca de 5 % em peso, com base no peso de uma composição da invenção. O dióxido de carbono dissolve-se numa composição da invenção.

É possível adicionar modificadores a uma composição da invenção, que são utilizados para melhorar certas propriedades mecânicas dos artigos de forma sólida da invenção, tais como a elasticidade, resistência à ruptura e outras propriedades relacionadas com as características de textura e organolépticas. Numa configuração particular, um modificador é adicionado no caso alguns artigos de forma sólida comestíveis ou mastigáveis, conformes a partir de uma composição da invenção, para aumentar a aceitação animal. Podem também ser utilizados modificadores para melhorar algumas propriedades de processamento, tais como o desempenho da espuma. Os modificadores típicos que podem ser usados numa composição da invenção incluem, entre

outros, polímeros sintéticos, tais como o álcool polivinílico, ácido poliláctico, poli(caprolactona), poli(esteramida), biopolímeros naturais, tais como gomas e outros hidrocolóides.

É possível adicionar cargas para melhorar as propriedades mecânicas e para proporcionar reforço estrutural de artigos de forma sólida conformes a partir de uma composição da invenção, conforme descrito mais abaixo. As cargas reduzem, em geral, os custos do seu fabrico. Numa configuração particular, a composição contém cerca de 1 % em peso a cerca de 25 % em peso de uma carga, preferencialmente cerca de 5 % em peso a cerca de 20 % em peso, mais preferencialmente cerca de 10 % em peso a 15 % em peso. De preferência, a carga é seleccionada a partir de um derivado da celulose, um colagénio fibrilar de ligação cruzada, uma fibra de celulose; um amido nativo, um amido modificado quimicamente ou fisicamente, materiais inorgânicos, como o carbonato de cálcio e o dióxido de silício e respectivas misturas.

É possível adicionar um lubrificante numa quantidade efectiva, de modo a proporcionar um efeito de lubrificação do molde ou corante quando uma composição da invenção é conformada no artigo de forma sólida pretendido, por exemplo, auxiliando a libertação do artigo de forma sólida conforme para fora do molde. Os lubrificantes insolúveis em água podem também aumentar a resistência à água por parte dos artigos de forma sólida da invenção. Exemplos de lubrificantes adequados e que podem ser utilizados nas composições incluem, entre outros, compostos conhecidos dos técnicos especializados na arte, tais como o óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de girassol, óleo de palma,

fosfolípidos como a lecitina, mono e diglicéridos de ácidos gordos, preferencialmente ácidos gordos saturados; óleo vegetal, preferencialmente hidrogenado, derivados de ácido fosfórico de ésteres de compostos polihidroxi, lípidos animais, preferencialmente hidrogenados para prevenir a oxidação, óleos minerais e semelhantes e as respectivas misturas. Os lubrificantes preferenciais são o óleo de soja e a lecitina. Numa configuração particular, a quantidade de lubrificante incluído numa composição da invenção é de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 10 % em peso, preferencialmente cerca de 0,5 % em peso a cerca de 5 % em peso.

Os agentes de reticulação podem proporcionar uma maior grau de resistência mecânica aos artigos de forma sólida preparados a partir de uma composição da invenção. Exemplos de agentes de reticulação ("endurecedores") úteis e que podem ser adicionados numa quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 5 % em peso, incluem, entre outros, formaldeído, dialdeídos como o glutardialdeído ou glioxal, dialdeído de amido, moléculas com múltiplas funções aldeídicas conhecidas dos técnicos especializados na arte, diisocianatos, tal como o diisocianato de hexametileno, carbodiimidas, tal como o cloridrato de N,N-(3-dimetilaminopropil)-N'-carbodlimida, a cianimida, éters poliglicidílicos, tal como éter 1,4-butanediol diglicidílico, açúcares redutores como a ribose, compostos poliepoxídicos, ácidos dicarboxílicos, suberimidato dimetílico, difenil-fosforil-azida, clorotriazina, genipina e acroleína. A reticulação pode também ser conseguida enzimaticamente, por exemplo utilizando transglutaminases

ou outras enzimas adequadas conhecidas dos técnicos especializados na arte.

É também possível adicionar conservantes a uma composição da invenção. Um agente antimicrobiano compatível, tal como um fungicida ou um bactericida pode também ser incluído numa quantidade efectiva para prevenir o desenvolvimento de microrganismos numa composição da invenção e no artigo de forma sólida conforme a partir de uma composição da invenção. Exemplos de conservantes úteis incluem, entre outros, o ácido propiónico, o ácido sórbico e os respectivos sais de sódio ou potássio, parabenos, ácido benzóico e/ou benzoatos conhecidos no estado da arte, ácido acético, vinagre, diacetato de sódio, ácido láctico e respectivas misturas. A composição pode incluir cerca de 0,05 a cerca de 0,3 % em peso de um conservante.

A composição da invenção pode incluir também um agente corante. Os agentes corantes adequados para a utilização nas presentes composições incluem, entre outros, corantes sintéticos como o Bismarck Brown 2R e o Direct Green B; agentes corantes naturais como a clorofila, xantofila, caroteno, açafrão, quermes, curcuma, cochonilha e indigo, corantes alimentares típicos como o anato, carmim, eritrosina, tartrazina, vermelho alura, amarelo alaranjado e óxidos metálicos como o óxido de ferro e de titânio. Numa configuração particular, cerca de 0,01 a cerca de 10 % em peso, preferencialmente cerca de 0,5 a cerca de 3 % em peso de um agente corante são incluídos numa composição da invenção.

É também possível adicionar aperfeiçoadores de fluidez como os ácidos inorgânicos, dos quais é exemplo o ácido

cítrico. Influenciam as propriedades reológicas de uma composição da invenção que, tal como explicado mais adiante, é fabricada sob forças de cisalhamento e em condições específicas de pressão e temperatura. O impacto sobre as propriedades reológicas é interpretado como uma hidrólise ácida parcial da proteína presente numa composição da invenção. Numa configuração particular, é adicionado cerca de 0,1 % em peso a cerca de 10 % em peso, preferencialmente cerca de 0,5 % em peso a 5 % em peso de ácido cítrico.

É possível adicionar agentes aromatizantes e suas misturas a uma composição da invenção, incluindo, entre outros, agentes aromatizantes comestíveis como o cacau, vanilina, extractos de frutos, como o morango e a banana e produtos semelhantes, caramelo corante, bacon, entre outros. Melhoram o sabor da composição comestível da invenção. Numa configuração particular, é utilizado um agente corante apropriado ao agente aromatizante. A composição da invenção pode compreender um agente nutricional como, por exemplo, vitaminas ou sais minerais.

Uma composição preferencial da invenção é composta por cerca de 56 % em peso de pó de colagénio seco; cerca de 24 % em peso de água; cerca de 17,5 % em peso de glicerina; e cerca de 2,5 % em peso de ácido cítrico.

Outra composição preferencial da invenção é composta por cerca de 50 % em peso de pó de colagénio seco; cerca de 25 % em peso de água; cerca de 15 % em peso de glicerina; cerca de 5 % em peso de pó de cochonilha e cerca de 5 % em peso de etanol.

Outra composição preferencial da invenção é composta por cerca de 50 % em peso de pó de colagénio seco; cerca de 25 % em peso de água; cerca de 15 % em peso de glicerina; cerca de 5 % em peso de glúten de milho; cerca de 2% em peso de pó de cochonilha; cerca de 2 % em peso de aroma de baunilha; e cerca de 1 % em peso de ácido cítrico.

Outra composição preferencial da invenção compreende pó de colagénio seco; cerca de 15 % em peso de água compreendendo cerca de 10 % em peso baseado em água de caramelo corante; cerca de 10 % em peso baseado em água de aroma de bacon; e cerca de 6 % em peso baseado em água de essência de caramelo corante; cerca de 20 % em peso de glicerina; e cerca de 2,5 % em peso de ácido cítrico. Outra composição preferencial da invenção é composta por cerca de 50 % em peso de pó de colagénio seco; cerca de 25 % em peso de água; cerca de 20 % em peso de glicerina; e cerca de 5 % em peso de etanol.

Outro aspecto da invenção relaciona-se com um processo para a preparação de uma composição da invenção. De acordo com o processo, a composição da Invenção pode ser preparada na forma de uma massa ou na forma de grânulos sólidos. O processo compreende os passos seguintes:

- (i) mistura do pó de colagénio seco da invenção e água;
- (ii) sujeição da mistura obtida no passo (i) do pó de colagénio seco e água a forças de cisalhamento e condições específicas de temperatura e pressão até que os componentes sejam transformados numa composição termoplástica homogénea à base de colagénio que se encontra na forma de uma massa; e, opcionalmente

(iii) transformação da referida composição termoplástica homogénea à base de colagénio na forma de uma massa, em grânulos.

No (i) pó de colagénio seco obtido de acordo com o processo acima descrito é colocado em contacto e misturado por qualquer meio adequado com água. A quantidade de água é calculada para atingir as percentagens de peso de uma composição da invenção, tendo em conta que o pó de colagénio seco pode conter +água remanescente água ou pode captar água durante o armazenamento. Numa configuração particular, pó de colagénio seco e água são primeiro colocados em contacto e misturados manualmente, sendo depois transferidos para um misturador rápido de laboratório, onde são misturados até ser obtido um aglomerado granuloso (ver Exemplos 2 e 3a). O aglomerado granuloso pode então ser processado de acordo com o passo (ii) para obtenção da composição termoplástica homogénea da presente invenção.

No passo (ii), por submissão da mistura do pó de colagénio seco e água obtida no passo (i) a forças de cisalhamento sob condições adequadas de temperatura e pressão, a mistura é transformada numa composição termoplástica homogénea à base de colagénio na forma de uma massa. As condições de processamento podem ser prontamente variadas por técnicos especializados na arte, para obter a mistura efectiva e a transformação num termoplástico homogéneo à base de colagénio na forma de uma massa.

O processo para a preparação da composição a que respeita a invenção inclui, opcionalmente, o passo (iii) de transformação da referida composição termoplástica homogénea à base de colagénio sob a forma de uma massa, em grânulos que são sólidos. A massa da composição é extrudida em conformidade, através da porta de descarga ou de um molde, para o ar ou outro meio gasoso. O extrudido é depois reduzido a grânulos do tamanho pretendido, que são secos ou se deixam a ajustar o respectivo teor de humidade, arrefecidos e armazenados para utilização posterior, se necessário. A mistura extrudida solidifica em poucos minutos, dependendo, por exemplo, do tamanho da porção extrudida, dos ingredientes de composição da Invenção, da temperatura da composição e de outros factores. Numa aplicação concreta em particular, fios intermináveis da referida massa são extrudidos através de um ou de vários moldes ranhurados, de preferência moldes com uma secção transversal circular, aplicados à extrusora e, depois de arrefecidos numa corrente de ar, são granulados por granuladores ou granuladores de fios normalmente utilizados no estado da técnica para o processamento de materiais plásticos, em grânulos do mesmo tamanho ou de tamanhos diferentes. O tamanho dos grânulos varia normalmente entre cerca de 0,1 e 10 mm, de preferência acima de 1 mm e preferivelmente, acima de 2 mm. Desta forma, os grânulos podem ser armazenados e moldados, posteriormente, em artigos sólidos moldados. Numa configuração preferida, os referidos grânulos são armazenados num saco hermeticamente fechado.

O processo para a preparação da composição da invenção pode ser executado por um sistema apropriado de triturador de corte de precisão. Numa aplicação concreta preferida, o processo é executado numa extrusora seleccionada entre uma extrusora de um único parafuso e uma extrusora de dois parafusos, de preferência uma extrusora de dois parafusos. Extrusoras de dois parafusos são extrusoras de dois parafusos co-rotativos como Krupp Wemer & Pfleiderer ZSK25, ou a extrusora de dois parafusos AVP, Tipo MP 19 TC. Na versão de um parafuso único, pode utilizar-se uma extrusora como a Rheomex 302.

O processo para a preparação da composição da Invenção pode ainda incluir a adição de um ou mais aditivos seleccionados de plastificantes, proteínas, polímeros biodegradáveis, agentes de expansão, modificadores, cargas, lubrificantes, reticulantes, conservantes, corantes, melhoradores de fluidez, agentes de expansão, aromatizantes, agentes nutricionais e respectivas misturas conforme descrito acima. A selecção do aditivo ou aditivos e respectivas quantidades adicionadas pode ser variada dependendo das propriedades pretendidas do artigo sólido moldado a ser conforme a partir da composição da invenção. O aditivo ou aditivos pode(m) ser adicionado(s) simultânea ou separadamente em qualquer altura durante o processamento da invenção ou antes do processamento da mesma. Neste sentido, o aditivo ou aditivos pode(m) já estar adicionado(s) ao pó de colagénio seco ou pode(m) ser adicionado(s) à água, antes de entrarem em contacto no passo (i). O aditivo pode ser adicionado no passo (i) juntamente com o pó de colagénio seco e a água, ou pode ser adicionado posteriormente, em qualquer altura durante o

passo (ii). O aditivo é homogeneamente integrado na composição termoplástica homogénea à base de colagénio que pode ser obtida sob a forma de uma massa ou sob a forma de grânulos como nos exemplos 3b), 3 c) e 4). Pode ser adicionado mais do que um aditivo, independentemente, em diferentes fases e de diferentes maneiras, como explicado acima.

Numa aplicação concreta em particular, os constituintes da composição da invenção, incluindo o pó de colagénio seco, água e, opcionalmente, um ou mais aditivos são misturados antes de os fornecer a uma extrusora de parafuso único.

Noutra aplicação concreta específica, o pó de colagénio seco é alimentado a uma extrusora parafuso duplo, equipada com tremonhas de alimentação laterais, permitindo a adição individual de diversas quantidades de água, conforme pretendido, a um ou mais aditivos. Noutra aplicação concreta específica, podem adicionar-se e misturar-se quantidades pretendidas dos aditivos seleccionados ao pó de colagénio seco, em locais especiais de medição. Outros aditivos podem ser alimentados à extrusora a partir de tremonhas individuais em secções pré-determinadas da extrusora de parafuso duplo. Numa aplicação concreta específica, o processo é executado num sistema de mistura contínua. Como referido acima relativamente ao processo para a preparação do pó de colagénio seco da invenção, este pode ser armazenado num depósito de armazenamento adequado após a sua preparação. Desta forma, numa aplicação concreta específica, o pó de colagénio seco é depois transportado do referido depósito de armazenamento a uma velocidade de transporte constante para dentro do sistema de mistura com

corde de precisão, de preferência uma extrusora. Numa zona adjacente à alimentação do pó de colagénio seco, é adicionada água numa proporção adequada para obter o teor de água pretendido, por meio de uma bomba de medição ajustada ao fluxo do pó de colagénio seco.

Dependendo das quantidades seleccionadas e dos componentes escolhidos para serem processados de acordo com o processo da invenção, são necessários diferentes tempos de processamento para preparar a composição termoplástica homogénea da invenção. Numa aplicação concreta específica, a mistura de componentes é processada numa extrusora durante um período de tempo normalmente compreendido entre 2 segundos e 5 minutos, de preferência entre 5 segundos e 3 minutos.

As temperaturas de funcionamento adequadas estão compreendidas entre 30°C e 160°C, de preferência entre 75°C e 90°C. Durante a transformação numa composição termoplástica, é exercida sobre a mistura uma pressão entre 20 bar e 350 bar, de preferência entre 30 bar e 100 bar.

Em geral, as condições de processamento como a distribuição da temperatura ao longo da extrusora, a pressão, a velocidade e configuração do parafuso, a velocidade de alimentação do pó de colagénio seco, da água e dos aditivos e a taxa de produtividade podem ser prontamente controladas por uma pessoa com experiência na função.

A composição da invenção revela um comportamento semelhante a um material termoplástico e uma fluidez adequada para ser conforme ou moldado em artigos por meio

de técnicas de processamento termoplásticas como a extrusão e a moldagem por injeção.

Dependendo dos aditivos da composição da invenção, esta poderá ser comestível quando inclua apenas ingredientes de grau alimentar. Desta forma, a composição da invenção é adequada para a preparação de uma diversidade de produtos alimentares. Além disso, a composição da invenção é biodegradável e/ou reciclável podendo, por isso, ser adequadamente utilizada para obter uma grande variedade de artigos conformes de baixo custo.

Deste modo, um outro objectivo da presente invenção é a utilização da composição da invenção no fabrico de artigos sólidos. A composição da invenção, obtida sob a forma de uma massa pode, subsequentemente à sua preparação, ser novamente processada directamente para dar forma a um artigo sólido moldado por qualquer técnica de moldagem conhecida da indústria. Numa aplicação concreta alternativa, os grânulos sólidos obtidos no passo (iii) podem ser utilizados para serem conformes em artigos de formas sólidas. Esta alternativa tem a vantagem de os grânulos poderem ser armazenados e posteriormente utilizados na conformação de artigos.

Assim, um outro objectivo da invenção é artigos de formas sólidas, conformes a partir da composição da invenção, de muitas formas, tamanhos e dimensões que encontram múltiplas aplicações numa grande variedade de campos. Um artigo sólido moldado inclui, mas não se limita a, um artigo para desportos ao ar livre como "tees" para o golfe; uma folha; um saco, como um saco do lixo; um tabuleiro; uma garrafa; tubagem; loiça, incluindo uma

chávena, um pires, um prato; talheres compreendendo uma faca, um garfo, uma colher ou outro utensílio para comer; um brinquedo para um animal de estimação; um artigo para o animal de estimação morder; um produto alimentar, incluindo, um rebuçado, um doce, um "snack"; ração para animais; uma película plana; uma película tubular; um isco ou engodo para pesca, um produto do tipo goma para vinho; um artigo espumoso; uma material de embalagem para outros artigos; um granulado solto para enchimento de embalagens; um material para embalagem de produtos alimentares e um recipiente. Numa aplicação concreta específica, o produto para os animais domésticos roerem é um produto para cães roerem elaborado a partir de uma composição da invenção, contendo aditivos que tornam o artigo sólido moldado atractivo para os cães. Numa aplicação concreta preferida, a composição da invenção inclui um aditivo seleccionado a partir de caramelo como corante, fumado como aroma e toucinho como aromatizante e as respectivas misturas, sendo a referida composição preferida moldada com a forma de um osso.

Numa aplicação concreta específica, o artigo sólido moldado é uma película plana ou tubular, termosselável sendo, desta forma, especialmente útil para a selagem por calor em máquinas de termosselagem convencionais. A possibilidade de aquecimento das películas feitas a partir da composição da invenção é particularmente vantajosa, já que a capacidade de selagem por calor é uma propriedade ausente de películas de colagénio preparadas de acordo com a tecnologia clássica de processamento do colagénio. Isto pode ser observado no Exemplo comparativo 12, em que uma película tubular formada a partir de uma composição

termoplástica, de acordo com a presente invenção é termosselável, ao passo que uma película de colagénio disponível comercialmente "Cotfi" (Naturin GmbH & Co. KG, Germany) não é soldável.

Numa aplicação concreta preferida, o artigo sólido moldado é um artigo em espuma moldado a partir de uma composição da invenção, incluindo um agente de extensão numa variedade de formas, dimensões e tamanhos, que são adequados para diferentes aplicações.

De forma vantajosa, os artigos de formas sólidas da invenção são comestíveis quando são formados a partir de uma composição da invenção constituída exclusivamente por ingredientes de grau alimentar que possam ser consumidos em níveis não tóxicos por um animal como um mamífero, incluindo seres humanos, de modo que os artigos de formas sólidas da invenção podem ser consumidos com segurança. Os produtos comestíveis resultantes são, por exemplo, rebuçados, doces e similares. No estado da técnica, os produtos correspondentes são têm geralmente por base gelatina e misturas de hidrocolóides, açúcares e outros agentes de paladar e/ou aromatizantes. Tais composições comestíveis da invenção são úteis para o fabrico, por exemplo, de um produto alimentar para consumo por um ser humano ou outro animal como um alimento tipo "snack" ou alimento para um animal doméstico ou outra alimento para animais e semelhantes; um artigo de embalagem que pode ser consumido pelo utilizador com o conteúdo da embalagem, pratos e talheres que podem ser consumidos após uma refeição. De acordo com a presente invenção, um artigo de forma sólida podem incluir um odor, uma agente aromatizante comestível como cacau, vanilina, extractos de frutas como

morango e banana e semelhantes, para reforçar o sabor do referido artigo comestível, e um agente corante que possa ser apropriado ao sabor. A composição pode ainda conter um reforço nutricional por meio de, por exemplo, a inclusão de vitaminas ou minerais.

Os artigos de formas sólidas da invenção são biodegradáveis. Desta forma, artigos como recipientes, sacos como sacos de lixo, utensílio para servir alimentos, brinquedos para animais domésticos, "tees" para golfe e outros artigos podem ser eliminados sem risco de contaminação ou de danos para o ambiente. Mais ainda, um artigo de forma sólida como, por exemplo, material de embalagem e recipientes para produtos alimentares usados podem assim ser recolhidos e pasteurizados, moídos e granulados para alimentos para animais como, por exemplo, comida para peixes. Dado que as composições dentro do âmbito da presente invenção possuem um elevado teor de nitrogénio orgânico, os artigos da invenção podem ser adicionados ao solo para melhora ou fertilizar o mesmo.

Outro objecto da invenção é um processo para o fabrico de um artigo de formato sólido que inclui a composição da invenção. Numa aplicação concreta específica, a composição da invenção sob a forma de uma massa, conforme obtida no passo (ii), é subsequentemente moldada no artigo de forma sólida pretendido num processo designado por "processo de passo único". Numa aplicação concreta alternativa, o processo para o fabrico de um artigo de forma sólida inclui moldar os grânulos como obtidos no passo (iii).

Os artigos de formas sólidas da presente invenção podem ser fabricados por qualquer método de moldagem conhecido da

pessoa especializada na técnica relacionada com materiais plásticos. Tais métodos incluem, mas não se limitam a, moldagem por compressão, extrusão de película soprada, co-extrusão de película soprada, moldagem por sopro, moldagem por rotação, moldagem por transferência, moldagem por extrusão, moldagem por co-extrusão, moldagem por vácuo, moldagem por pressão, moldagem por insuflação e moldagem por injeção. Numa aplicação concreta preferida, o método de atribuição de forma é a moldagem por injeção. Depois da composição da invenção, sob a forma de uma massa, ter arrefecido e solidificado, a unidade de moldagem é aberta e obtém-se um artigo sólido com a forma da cavidade do molde. Numa aplicação concreta específica, um artigo em espuma de baixo índice de expansão, moldado a partir da composição da invenção, é preparado utilizando uma extrusora de parafuso duplo contra-rotativo, equipada com uma fieira para espuma. A extrusora de parafuso duplo executa ambas as funções de processamento para a preparação da composição da invenção e de extrusão da espuma. Uma extrusora de parafuso único útil, adequada para a preparação de espuma de baixo índice de expansão, é uma extrusora Rheomex 302 com um parafuso único padrão e uma fieira para espuma, UD de 30:1. O artigo em espuma pode ser moldado por qualquer técnica de moldagem ou extrudido para fornecer artigos em espuma como materiais de embalagem, cargas soltos, pratos e copos em espuma e semelhantes. Numa aplicação concreta específica, a água presente na composição da invenção poderá ser adequadamente utilizada como agente dilatador. De acordo com outra aplicação concreta específica do referido processo, é bombeado dióxido de carbono para uma zona de medição de uma extrusora de parafuso duplo co-rotativo, como a AVP tipo MP

19 TC, sob uma pressão de cerca de 30 bar a 90 bar. O dióxido de carbono dissolve-se dentro da composição da invenção. Uma concentração preferida de dióxido de carbono é de cerca de 0,2 a 5% de peso, com base na composição da invenção.

Numa aplicação concreta específica, a invenção é moldada numa película plana, compreendendo o processo de fabrico (i) pressionar a composição para fora através de uma fiação ranhurada, (ii) obtenção de uma película primária; (iii) estendê-la por meio de rolo num sistema de calandras aquecidas até serem obtidas a espessura de parede e a largura da película pretendidas. Noutra aplicação concreta específica, a composição da invenção é moldada numa película tubular, compreendendo o processo de fabrico: (i) pressionar a composição para fora através de uma fiação anular; e (ii) formar uma película tubular por meio de extrusão da película por sopro. A película tubular assim obtida pode ser orientada mono ou biaxialmente por meio de tecnologias conhecidas do fabrico de tubos plástico pela pessoa especializada, tal como a produção de invólucros para salsichas a partir de películas à base de poliamidas. Noutra aplicação concreta específica, a composição da invenção é moldada numa fita, compreendendo o processo de fabrico (i) pressionar a composição para fora através de uma fiação plana e formando uma fita. Noutra aplicação concreta específica, a composição da invenção é moldada num corpo oco, compreendendo o processo de fabrico (i) pressionar a composição para fora através de uma fiação de parison; e (ii) soprá-la até adquirir a forma de um corpo oco. Numa outra aplicação concreta específica, a composição da invenção é moldada por co-extrusão de duas ou mais

películas sobrepostas, planas ou tubulares, que podem levar acabamentos diferentes em termos de cor, composição e/ou dotadas de diferentes propriedades químicas e/ou físicas, para produzir uma película plana ou tubular de camadas múltiplas. A película tubular pode, por sua vez, envolver uma parte interna da mesma ou de diferente natureza que tenha sido simultaneamente extrudida através do orifício central da fiação de película soprada de camadas múltiplas. Películas de camadas múltiplas co-extrudidas de composição termoplástica podem obter-se quer combinando camadas de diferentes composições da invenção, quer combinando camadas da composição da invenção com outras camadas constituídas por materiais poliméricos naturais ou sintéticos.

Adicionalmente, após ter sido fabricado um artigo de forma sólida, este pode opcionalmente ser submetido a um banho de cura ou a uma atmosfera de cura conhecidos a técnica, que inclua um reticulador químico. Agentes reticulantes habitualmente utilizados num banho de cura incluem, mas não se limitam a, formaldeído, aldeídos bifuncionais, transglutaminase, carbodiimidas, alguns ferros polivalentes como Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} . Uma atmosfera de cura normal inclui um agente reticulante gasoso como acroleína. Este processo de cura pode conferir diferentes propriedades aos artigos sólidos moldados formados a partir da composição da invenção, tal como, por exemplo, uma redução da capacidade de expandir, um aumento da resistência à água, uma modificação das propriedades físicas e/ou mecânicas para os tornar insolúveis.

De forma vantajosa, artigos sólidos moldados a partir da composição da invenção revelam uma elevada resistência à água, sendo capazes de tolerar a exposição à água ao logo

de um período de tempo prolongado. Os artigos fabricados a partir da composição da invenção degradar-se-ão ao longo do tempo quando expostos a humidade, originária, por exemplo, do conteúdo envolvido no referido artigo como carne ou emulsão de carne, ou da imersão em água ou contacto directo com a água, mas os artigos permanecem substancialmente intactos, com degradação mínima ou nula por um período de tempo suficientemente prolongado. O tempo em causa pode ser determinado em função da formulação da composição da invenção seleccionada para dar forma ao artigo sólido moldado e do tratamento de cura opcional do artigo.

Os artigos da invenção revelam um elevado nível de resistência à tracção e alongamento, elevada resistência à ruptura, alta resistência à compressão e boa resiliência. Numa aplicação concreta específica, os artigos fabricados por molde por injeção apresentam um elevado grau de resistência à tracção de cerca de 20 MPa e uma percentagem de alongamento no momento da ruptura de cerca de 200%. A contracção dos artigos sólidos moldados é muito ligeira e é definível por meio da adição de aditivos, por exemplo, reticulantes e/ou plastificantes numa quantidade eficaz. Outra vantagem dos artigos sólidos moldados da invenção pode ser observada no facto de reterem uma cor clara, o que é desejável para produtos de consumo. Depois de utilizados, os artigos sólidos moldados da invenção como utensílios para produtos alimentares, pratos e recipientes e similares também podem e devem ser recolhidos, pasteurizados, triturados e transformados em alimento para animais, condicionadores para solos, entre outros.

O exposto acima é ilustrativo da presente invenção. No entanto, a presente invenção não se limita às aplicações

concretas precisas seguintes, aqui descritas, mas engloba todas as modificações equivalentes dentro do âmbito das reivindicações, como se segue.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Preparação do pó de colagénio seco

10 kg tiras de pele de bovino tratadas com cal são mergulhadas em 30 l de água à temperatura ambiente num tambor de curtimento. O material fica completamente saturado no decorrer de 24 horas. Depois, a água de imersão é drenada e a matéria-prima do colagénio re-hidratado é cortado em pedaços com um diâmetro de cerca de 10 mm, numa primeira fase de redução. Para alcançar este grau de pré-fragmentação, a material prima de colagénio re-hidratado é tratada numa cortadora durante 1 minuto. A material prima do colagénio previamente reduzida, descarregada da cortadora, é transferida para uma máquina de passar, equipada com um crivo com orifícios de 2 mm de diâmetro. A matéria reduzida resultante consiste em tiras com forma de verme, sendo o diâmetro da respectiva secção transversal de cerca de 2 mm

As partículas cilíndricas obtidas são então empilhadas numa camada de 3 cm sobre placas e colocadas numa câmara de combustão de tipo forno a 80°C. Após 16 horas, toda a secção transversal das partículas empilhadas está seca, tendo um teor residual de água inferior a 7 % por peso. Esta matéria seca é frágil, o que constitui um pré-requisito para ser triturada num pó fino de colagénio. Através de um alimentador de parafuso atwin, as partículas frágeis são alimentadas para o interior da tremonha de um

moinho Turbo-Rotor-Mill (TRM; Görgens Company, Alemanha). A distribuição do tamanho das partículas pode ser variada, definindo diferentes velocidades de rotação do rotor turbo. A uma taxa de fluxo de 200 g/min no moinho e uma velocidade de rotação de 4221 rpm do rotor turbo, conclui-se que o tamanho médio das partículas do pó seja inferior a 60 μ m.

Após armazenamento em condições ambientes (22 °C / 60 % humidade rel. / 48 h) o pó de colagénio absorve cerca de 7 % por peso de água.

Exemplo 2: Preparação de uma aglomerado granuloso, partindo de um pó de colagénio seco fino e água

700 g do pó de colagénio seco obtido de acordo com o exemplo 1 (com um teor de água residual de 7% por peso) e 300 g de água são adicionados a um recipiente e brevemente misturados manualmente. A mistura resultante é depois transferida para um misturador de laboratório rápido (MSHK 25, Plasttechnik Company, Greiz). Uma lâmina gira a 3000 rpm no fundo do misturador de laboratório rápido e dá origem a uma mistura eficiente dos componentes. Após 15 segundos, o recipiente é esvaziado através de um orifício de descarga no fundo do misturador. O resultado do processo de mistura é um aglomerado granuloso, que pode ser novamente processado, de acordo com o passo (ii) do processo para a preparação da composição termoplástica homogénea da invenção.

Exemplo 3a: Preparação de uma aglomerado granuloso grosseiro, partindo de um pó de colagénio seco fino, água e plastificante

É preparada uma mistura plastificante aquosa misturando 300 g de água e 175 g de glicerol num recipiente. A seguir, 700 g do pó de colagénio seco fabricado de acordo com o exemplo 1 (com um teor de água residual de 7% por peso) são adicionados à solução plastificante aquosa e todos os componentes são brevemente misturados manualmente. A mistura obtida é depois transferida para dentro de um misturador de laboratório rápido (MSHK 25, Plasttechnik Company, Greiz). Uma lâmina gira a 3000 rpm no fundo do referido misturador e dá origem a uma mistura eficiente dos componentes. Após 15 segundos, o recipiente é esvaziado através de um orifício de descarga no fundo do misturador. O resultado do processo de mistura é um aglomerado granuloso grosseiro. O aglomerado obtido é armazenado num saco hermeticamente selado para evitar perda de água.

Este aglomerado granuloso grosseiro é opcionalmente introduzido numa extrusora e novamente processado, de acordo com o passo (ii) do processo para a preparação da composição termoplástica homogénea da invenção sob a forma de grânulos.

Exemplo 3b: Preparação de uma composição da invenção à base de pó de colagénio seco, água e plastificante, misturando os componentes individuais numa extrusora de parafuso único:

O pó de colagénio seco (p) preparado de acordo com o exemplo 1 (com um teor de água residual de 7% por peso) e os componentes líquidos como água (w) e glicerol (g) são

alimentados na tremonha de uma extrusora de parafuso único (extrusora de parafuso único HAAKE RHEOMEX 302 (UD = 30)). Os componentes são introduzidos em quantidades relativas de p/w/g = 55 % por peso / 30% por peso/ 15 % por peso numa velocidade de fluxo total de 1 kg/h.

Os componentes individuais são misturados transportando-os através das zonas de mistura ao longo do cilindro da extrusora. Uma secção de homogeneização na extremidade do parafuso dá origem a um processo de mistura eficiente. Ao longo do cilindro, todas as zonas de aquecimento estão reguladas para 90°C. a mistura é extrudida através de uma fiação de granulação em tiras com um diâmetro de cerca de 2 mm. As tiras extrudidas são processadas em grânulos por um granulador de tiras (Modelo N.º 8 812 01, Brabender Company). Durante o processo de extrusão, a pressão é de 150 bar. Os grânulos obtidos são armazenados num saco hermeticamente selado para evitar perda de água.

Exemplo 3c: Preparação de uma composição da invenção à base de pó de colagénio seco, água e plastificante, misturando os componentes individuais numa extrusora de parafuso duplo:

O pó de colagénio seco (p) preparado de acordo com o exemplo 1 (com um teor de água residual de 7% por peso é alimentado na tremonha de uma extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV, tipo MP19TC (UD = 40:1)). Água (w) e glicerol (g) são alimentados lateralmente através de bombas de engrenagens em zonas adjacentes. Os componentes são introduzidos em quantidades relativas de

p/w/g = 55 % por peso / 30% por peso/ 15 % por peso numa velocidade de fluxo total de 1 kg/h.

Os componentes individuais são misturados transportando-os através das zonas de mistura ao longo do cilindro da extrusora. A mistura de elementos do parafuso duplo na zona de medição dá origem a um processo de mistura eficiente. Ao longo do cilindro, todas as zonas de aquecimento estão reguladas para 90°C. A mistura é extrudida através de uma fiação de granulação em tiras com um diâmetro de cerca de 2 mm. As tiras extrudidas são processadas em grânulos por um granulador de tiras (Modelo N.º 8 812 01, Brabender Company). Durante o processo de extrusão, a pressão é de 180 bar. Os grânulos obtidos são armazenados num saco hermeticamente selado para evitar perda de água.

Exemplo 4: Preparação de grânulos

Uma composição preferida de grânulos é a seguinte:

50% por peso de pó de colagénio seco (preparado de acordo com o exemplo 1)

25% por peso de água

15% por peso de glicerol

5% por peso de glúten de trigo

2% por peso de pó de *cochonilha* (como corante)

2% por peso de aroma de baunilha (como aromatizante)

1% por peso de ácido cítrico (para regular as propriedades de fluxo da composição da invenção sob a forma de uma massa)

Os grânulos são preparados utilizando uma extrusora de parafuso duplo. O pó de colagénio seco fabricado de acordo com o exemplo 1 e todos os outros componentes sólidos (glúten de trigo, pó de cochonilha, aroma e baunilha e ácido cítrico) são alimentados na tremonha na secção de alimentação de uma extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV, tipo MP19TC (UD = 40:1)). A água e o glicerol são alimentados por meio de bombas de engrenagens em zonas adjacentes, de modo que todos os componentes sejam misturados e transformados numa massa termoplástica num único processo contínuo. As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante a transformação numa massa termoplástica e durante o processo de extrusão. A velocidade de rotação dos parafusos é regulada para 70 rpm. Durante o processo de extrusão, a pressão é de 180 bar. A mistura é extrudida através de uma fieira de granulação em tiras com um diâmetro de cerca de 2 mm. As tiras extrudidas são processadas em grânulos por um granulador de tiras (Modelo N.º 8 812 01, Brabender Company). Os grânulos obtidos são armazenados num saco hermeticamente selado para evitar perda de água.

Exemplo 5: Utilização de ácido cítrico para regular as propriedades de fluxo da massa

Exemplo 5a: Ensaio sem ácido cítrico

Grânulos com a seguinte composição são preparados de acordo com qualquer dos métodos descritos nos exemplos 3 ou 4:

56% por peso de pó de colagénio seco (preparado de acordo com o exemplo 1) 24% por peso de água

20% por peso de glicerol

Os grânulos obtidos são depois introduzidos na tremonha de uma extrusora de parafuso único (extrusora de parafuso único HAAKE RHEOM EX 302 (UD = 30)) a uma velocidade de fluxo de 1 kg/h. A extrusora de parafuso único é operada sob condições estáveis. As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante o processo de extrusão. A velocidade de rotação do parafuso é regulada para 70 rpm. A massa termoplástica transformada é extrudida numa fita através duma fieira plana (secção transversal da fieira: 70 mm x 0,8 mm). Com as definições acima, a pressão de Extrusão medida na extremidade do cilindro de Extrusão é de 350 bar.

Exemplo 5b: Ensaio com ácido cítrico

Grânulos com a seguinte composição são preparados de acordo com qualquer dos métodos descritos nos exemplos 3 ou 4:

56% por peso de pó de colagénio seco (preparado de acordo com o exemplo 1) 24% por peso de água

17,5% por peso de glicerol

2,5% por peso de ácido cítrico

Os grânulos obtidos são depois introduzidos na tremonha de uma extrusora de parafuso único (extrusora de parafuso único HAAKE RHEOM EX 302 (UD = 30)) a uma velocidade de fluxo de 1 kg/h. A extrusora de parafuso único é operada sob condições estáveis. As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C

durante o processo de extrusão. A velocidade de rotação do parafuso é regulada para 70 rpm. A massa termoplástica é extrudida numa fita através duma fieira plana (secção transversal da fieira: 70 mm x 0,8 mm). Com as definições acima, a pressão de extrusão medida na extremidade do cilindro da extrusora é de 150 bar.

A presença de ácido cítrico origina uma viscosidade inferior da massa termoplástica durante o processo de extrusão. A alteração das propriedades de fluxo devido à viscosidade reduzida da massa é indicada por uma menor pressão de extrusão, em comparação com o exemplo 5^a.

Exemplo 6: Fabrico de um osso para cão a partir de uma composição termoplástica, de acordo com a invenção por moldagem por injeção:

Exemplo 6a: Fabrico de um osso para cão pela extrusão de massa termoplástica e da transferência directa de grânulos para dentro da tremonha de uma unidade de moldagem por injeção

O pó de colagénio seco preparado de acordo com o exemplo 1 é alimentado na tremonha de uma extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV, tipo MP19TC (UD = 40:1)). Em zonas adjacentes ao longo do cilindro da extrusora, é possível alimentar adicionalmente componentes líquidos e sólidos, por via lateral, ao fluxo de pó de colagénio.

Os componentes individuais são misturados transportando-os através das zonas de mistura ao longo do cilindro da extrusora. A mistura de elementos do parafuso

duplo na zona de medição dá origem a um processo de mistura eficiente. Ao longo do cilindro, todas as zonas de aquecimento são reguladas para 90°C. A velocidade de rotação dos parafusos está regulada para 80 rpm.

Numa primeira zona de alimentação lateral, uma mistura prévia de água, corante 'coramer (10% por peso, baseado na água); um aroma "bacon" (10% por peso da água) e uma fragrância "fumado" (6% por peso da água) é adicionada numa proporção de 15% por peso (baseado no pó) através duma bomba de engrenagens, para o fluxo de pó. Da mesma forma, noutra zona de alimentação lateral adjacente, 20% por peso (baseado no pó) de glicerina é adicionado ao fluxo de pó de colagénio seco. Durante o processo de extrusão, a pressão é de 180 bar. A massa termoplástica é extrudida através de uma fieira de granulação em tiras com um diâmetro de cerca de 2 mm. As tiras extrudidas são processadas em grânulos por um granulador de tiras (Modell Nr. 8 812 01, Brabender Company). Os grânulos são conduzidos directamente para dentro da tremonhas de uma máquina de moldagem por injeção (ARBURG Allrounder 221 M 350-55). As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90 °C. Na unidade de moldagem por injeção, os grânulos são transformados numa massa termoplástica e é injectada num molde para obter o artigo moldado com a forma de um osso para cão. Depois da massa termoplástica ter arrefecido e solidificado, a unidade de moldagem é aberta e obtém-se um artigo com a forma da cavidade do molde.

No início da fase de injeção, a temperatura da ferramenta é regulada para 70°C. A cavidade do molde tem um volume de 140 cm³. Após a fase de injeção, a ferramenta é arrefecida até aos 30°C, o que requer 15 minutos. Assim que

a ferramenta tiver atingido a temperatura de 30°C, o osso para cão moldado é ejectado.

Definições da unidade de moldagem por injeção (ARBURG Allrounder 221 M 350-55):

Temperatura do cilindro: 90°C

Temperatura da fieira: 90°C

Volume de injeção: 140 cm³

Pressão: 800 bar

Velocidade: 80 cm³/s

Volume de manutenção 3 cm³

Pressão de manutenção 150 bar

Tempo de pressão de manutenção 3 s

Tempo total do ciclo: 15 minutos

Seria possível alcançar tempos de ciclo significativamente mais curtos utilizando uma unidade de intrusão em vez de uma unidade para moldagem por injeção. Exemplo 6b: Fabrico de um osso para cão, transferindo grânulos preparados para dentro da tremonha de uma unidade de moldagem por injeção

Grânulos preparados de acordo com qualquer dos métodos descritos nos exemplos 3 e 4 mas com a composição do exemplo 5b, são transferidos para dentro da tremonhas de uma máquina de moldagem para injeção. A temperatura ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C. A cavidade do molde tem uma forma negativa de um osso para cão com um volume de 140 cm³. No início da fase de injeção, a temperatura da ferramenta é regulada para 70°C.

Após a fase de injeção, a ferramenta é arrefecida até aos 30°C, o que requer 15 minutos. Assim que a ferramenta tiver atingido a temperatura de 30°C, o osso para cão moldado é ejectado.

Definições da unidade de moldagem por injeção (ARBURG Allrounder 221 M 350-55):

Temperatura do cilindro: 90°C

Temperatura da fieira: 90°C

Volume de injeção: 140 cm³

Pressão: 800 bar

Velocidade: 80 cm³/s

Volume de manutenção 3 cm³

Pressão de manutenção 150 bar

Tempo de pressão de manutenção 3 s

Tempo total do ciclo: 15 minutos

Seria possível alcançar tempos de ciclo significativamente mais curtos utilizando uma unidade de intrusão em vez de uma unidade para moldagem por injeção.

Exemplo 7: Formação de uma película plana a partir de uma composição termoplástica, de acordo com a invenção, calandrando:

Grânulos preparados de acordo com qualquer dos métodos descritos nos exemplos 3 e 4 mas com a composição do exemplo 5b, são alimentados a uma velocidade de fluxo de 1 kg/h para dentro da tremonha de uma extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV tipo MP19TC (UD = 40:1)).

As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante o processo de extrusão. A velocidade de rotação dos parafusos é regulada para 70 rpm. A massa termoplástica é extrudida numa fita através duma fieira plana (secção transversal da fieira: 70 mm x 0,8 mm).

Em alternativa, o pó de colagénio seco fabricado de acordo com o exemplo 1 e o ácido cítrico são alimentados na tremonhas na secção de alimentação. A água e o glicerol são alimentados lateralmente por meio de bombas de engrenagens em zonas adjacentes, de modo que o pó, o ácido cítrico, a água e o glicerol sejam misturados e transformados numa massa termoplástica num único processo contínuo. As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante a transformação numa massa termoplástica e durante o processo de extrusão. A velocidade de rotação dos parafusos é regulada para 70 rpm. Mais uma vez, a composição soba a forma de uma massa é extrudida numa fita através duma fieira plana (secção transversal da fieira: 70 mm x 0,8 mm). Durante o processo de extrusão, a pressão é de 250 bar.

A fita extrudida gerada de acordo com qualquer dos processos acima referidos, é depois inserida na ranhura (0,03 mm) entre os rolos aquecidos de uma pilha de polimento (Chill-Roll 136/350 (H), COLLIN Company).

As temperaturas dos rolos da pilha de polimento, à excepção do rolo de arrefecimento, estão reguladas para 60°C. Devido à pressão na ranhura, a fita extrudida é calandrada numa película plana com uma espessura inferior a 100 µm e uma largura de 150 mm. A película calandrada é

conduzida sobre os rolos de arrefecimento e finalmente enrolada numa unidade bobinadora.

Exemplo 8: Formação de uma película tubular a partir de uma composição termoplástica, de acordo com a invenção, por extrusão de película por sopro:

Grânulos preparados de acordo com qualquer dos métodos descritos nos exemplos 3 e 4 mas com a composição do exemplo 5b, são alimentados a uma velocidade de fluxo de 1 kg/h para dentro da tremonha de uma extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV tipo MP19TC (UD = 40:1)). As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante o processo de extrusão. A velocidade de rotação dos parafusos é regulada para 70 rpm.

Em alternativa, o pó de colagénio seco fabricado de acordo com o exemplo 1 e o ácido cítrico são alimentados na tremonhas na secção de alimentação. A água e o glicerol são alimentados lateralmente por meio de bombas de engrenagens em zonas adjacentes, de modo que o pó, o ácido cítrico, a água e o glicerol sejam misturados e transformados numa massa termoplástica num único processo contínuo. As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante os processos de transformação e extrusão. A velocidade de rotação dos parafusos é regulada para 70 rpm.

A massa termoplástica criada de acordo com qualquer dos métodos acima referidos, é extrudida num tubo através duma fieira de película por sopro (diâmetro nominal: 30 mm, folga anular nominal: 0,8 mm). O ar de insuflação forma a

bolha de película e subsequentemente fá-la manter a respectiva forma. Durante o processo de extrusão, a pressão é de 260 bar.

A película tubular extrudida é conduzida sobre rolos de aperto até uma unidade bobinadora.

Exemplo 9: Formação de um produto de espuma a partir de uma composição termoplástica, de acordo com a Invenção

Uma composição termoplástica à base de colagénio, de acordo com a invenção, é gerada numa extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV, tipo MP19TC (UD = 40:1)), procedendo da seguinte maneira:

O pó de colagénio seco fabricado de acordo com o exemplo 1, pó de cochonilha e o ácido cítrico são alimentados na primeira tremonha na secção de alimentação. Uma solução plastificante à base de água e glicerol são alimentados lateralmente por meio de uma bomba de engrenagens na zona de alimentação adjacente, de modo que o pó e a solução plastificante são misturados e transformados numa massa termoplástica num único processo contínuo. Etanol é alimentado lateralmente por meio de uma bomba de engrenagens numa Terceira zona de alimentação. As temperaturas ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 90°C durante os processos de transformação e extrusão. A velocidade de rotação dos parafusos é regulada para 70 rpm. A velocidade de fluxo total da composição termoplástica à base de colagénio é de 1 kg/h. A composição da massa é a seguinte:

50% por peso de pó de colagénio seco, fabricado de acordo com o exemplo 1, 24% por peso de água

15% por peso de glicerol

5% por peso de pó de cochonilha

5% por peso de etanol como agente espumante

Na zona de medição, é necessário que seja atingida uma temperatura de formação de espuma de, pelo menos, 80°C. O vapor de etanol libertado é homogeneamente dispersado pelos parafusos duplos equipados com discos de mistura na zona de medição.

A massa é extrudida através de uma fieira com uma secção transversal circular com um diâmetro de 3 mm. Durante o processo, a pressão de extrusão é de 230 bar. As tiras extrudidas cilíndricas de cor vermelhas são transformadas em espuma, ao sair da fieira, devido à expansão do gás libertado. O diâmetro das tiras em espuma é de 8 mm.

Exemplo 10: Preparação de um produto com forma de garrafa a partir de uma composição termoplástica, de acordo com a invenção, por meio de moldagem por sopro

Grânulos preparados de acordo com qualquer dos métodos descritos nos exemplos 3 e 4 mas com a composição do exemplo 5b, são alimentados a uma velocidade de fluxo de 1 kg/h para dentro da tremonha de uma extrusora de parafuso duplo (extrusora de parafuso duplo APV tipo MP19TC (UD = 40:1)). Ao longo do cilindro, todas as zonas de aquecimento são reguladas para 90°C. A velocidade de rotação dos parafusos está regulada para 70 rpm.

A massa termoplástica criada de acordo com qualquer dos métodos acima referidos, é extrudida num tubo através duma fieira de película por sopro (diâmetro nominal: 30 mm, folga anular nominal: 1.0 mm). Durante o processo de extrusão, a pressão é de 210 bar.

O parison tubular extrudido é agarrado pelo molde de sopro a fechar e soprado até atingir a forma de uma garrafa por meio de ar comprimido fornecido através de um mandril de sopro. A altura da garrafa moldada por sopro é de 150 mm e o diâmetro de 80 mm. A temperatura do molde por sopro está regulada para 20°C. A pressão do ar comprimido é de 6 bar. Depois de o parison ter sido soprado até atingir a forma, o molde soprado abre e a garrafa é ejectada. A espessura do poço da garrafa moldada por sopro é de 300 prn.

Exemplo 11: Utilização de grânulos preparados de modo análogo ao exemplo 3 (ou 3a) na formação de um produto espumante por moldagem por injeção

Grânulos com uma determinada quantidade de agente espumante físico são preparados de forma análoga ao exemplo 3 ou 3ª. (No caso dos grânulos serem preparados de modo análogo aos exemplos 3b, 3c ou 4, a temperatura de extrusão tem que ser regulada para um valor inferior ao ponto de ebulição do agente espumante físico).

A composição dos grânulos com uma agente espumante físico e a seguinte:

50% por peso de pó de colagénio seco, fabricado de acordo com o exemplo 1, 24% por peso de água

20% por peso de glicerol

5% por peso de etanol como agente espumante

Os grânulos são transferidos para dentro da tremonha de uma máquina de moldagem por injeção. A temperatura ao longo do cilindro e a temperatura da fieira são reguladas para 110°C. A temperatura da ferramenta é regulada para 20°C. A cavidade do molde tem a forma de uma placa com as dimensões 180 mm x 80 mm x 8 mm. Um volume de massa de volume de 105 cm³ é injectado no molde. A cavidade é completamente preenchida com massa, devido à expansão do gás libertado (vapor de etanol e água). A massa é arrefecida devido ao contacto com o poço do molde durante um período de 120 segundos. Após a fase de injeção, a placa espuma moldada é ejectada.

Definições da máquina de moldagem por injeção (ARBURG Allrounder 221 M 350-55):

Temperatura do cilindro: 110°C

Temperatura da fieira: 110°C

Temperatura da ferramenta 20°C

Volume de injeção: 105 cm³

Pressão de injeção: 800 bar

Velocidade: 80 cm³/s

Tempo do ciclo: 120 s

Deve entender-se que as disposições acima descritas são simplesmente ilustrativas da aplicação dos princípios da invenção. É possível divisar prontamente um grande número de outras disposições, por especialistas na técnica, que serão aplicações concretas da invenção e se enquadrarão no espírito e âmbito da mesma.

Exemplo comparativo 12: Soldagem por contacto comparado, utilizando uma prensa de soldagem

Pedaços de uma película tubular seca a ar com uma largura plana de 150 mm e uma espessura de poço de 100 Mm moldado a partir da composição termoplástica de colagénio de acordo com o exemplo 8, obtida por extrusão de película soprada, é utilizada para preparar sacos por selagem a quente. A selagem a quente é efectuada numa prensa de soldagem tipo SP3, JOKE-company. A prensa de soldagem tem duas barras selantes, cuja área de contacto é de 250 mm x 3 mm. A temperatura da barra de selagem superior é regulada para 100°C. A barra de selagem inferior, revestida a PTFE, não é aquecida. Uma extremidade aberta da película tubular é introduzida entre a folga das barras selantes. Durante o processo de soldadura, a barra selante aquecida superior é deslocada para baixo, sobre a barra revestida a PTFE. A pressão de soldadura é regulada para 300 N, o tempo de soldagem de 2 segundos. Depois disso, a barra aquecida é libertada.

A resistência de soldagem da linha atinge mais de 100% da resistência à tracção do material da película.

Foi efectuado o mesmo tipo de ensaio utilizando uma película de colagénio seca a ar comercialmente disponível (película "Coffi", fabricada pela Naturin GmbH & Co. KG, Alemanha) em que o componente de colagénio da película é constituído por colagénio intacto (nativo, fibrilar). Esta película não era passível de ser soldada.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista das referências citadas pelo requerente serve apenas para conveniência do leitor. Não faz parte do documento da patente europeia. Apesar da compilação cuidadosa das referências, os erros ou as omissões não podem ser excluídos e o IEP rejeita toda a responsabilidade a este respeito.

Documentos de patente citados na descrição:

- US 3123482 A
- US 3346402 A
- US 4992100 A
- US 5316717 A
- DE 19712400
- WO 2004073407 A
- DE 972854

Lisboa, 3/05/2010

REIVINDICAÇÕES

1. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, incluindo um pó de colagénio seco à base de colagénio que forma fibrilas, desnaturado ou parcialmente desnaturado, apresentando uma peso molecular médio de, pelo menos, 500 kD, uma solubilidade igual ou superior a 25% em água a 60 °C e um tamanho médio de partículas compreendido entre 30 e 350 µm e água.
2. Composição à base de colagénio termoplastica homogénea de acordo com a reivindicação 1, compreendendo:
 - (i) cerca de 20 % em peso a 95 % em peso de pó de colagénio seco e
 - (i) cerca de 5 % em peso a 80 % em peso de água.
3. Composição à base de colagénio termoplástico homogénea, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, compreendendo ainda um plastificante.
4. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, compreendendo entre cerca de 5 % em peso e 50 % em peso de um plastificante.
5. Composição à base de colagénio termoplástico homogénea, de acordo com as reivindicações 1 ou 4, compreendendo:
 - (i) cerca de 40 % em peso a 65 % em peso de pó de colagénio seco;

- (ii) cerca de 20 % em peso a 40 % em peso de água e
- (iii) cerca de 10 % em peso a 20 % em peso de plastificante.

6. Composição à base de colagénio termoplástico homogénea, de acordo com as reivindicações 3 ou 5, em que o plastificante mencionado é glicerina.
7. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, compreendendo ainda um aditivo seleccionado do grupo das proteínas, polímeros biodegradáveis, agentes de expansão, modificadores, cargas, lubrificantes, agentes reticulantes, conservantes, corantes, melhoradores de fluidez, aromatizantes e agentes perfumantes, agentes nutricionais e respectivas misturas.
8. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio de acordo com a reivindicação 7, em que a proteína mencionada é seleccionada de uma proteína animal derivada, proteína vegetal derivada, proteína microbiana e respectivas misturas.
9. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 8, em que o teor de pó de colagénio seco é superior a 30 % em peso do teor total de proteína.
10. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 7, em que o polímero biodegradável mencionado é um termoplástico natural ou

sintético seleccionado do grupo constituído por um poli-hidroxiálcanoato, um éster de polialquilenos, um ácido poliláctico, um poliláctido, uma poli- ϵ -caprolactona, um éster de polivinilo, um álcool de polivinilo e respectivas misturas.

11. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 7, consistindo em cerca de 56 % em peso de pó de colagénio seco, cerca de 24 % em peso de água, cerca de 17,5 % em peso de glicerina e cerca de 2,5 % em peso de ácido cítrico.
12. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 7, consistindo em cerca de 50 % em peso de pó de colagénio seco, cerca de 25 % em peso de água, cerca de 15 % em peso de glicerina e cerca de 5 % em peso de cochenilha em pó e cerca de 5 % em peso de etanol.
13. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 7, consistindo em cerca de 50 % em peso de pó de colagénio seco, cerca de 25 % em peso de água, cerca de 15 % em peso de glicerina, cerca de 5 % em peso de glúten de trigo, cerca de 2 % em peso de pó de cochenilha, cerca de 2 % em peso de aroma a baunilha e cerca de 1 % em peso de ácido cítrico.
14. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 7, consistindo em de pó de colagénio seco, cerca de 15 % em peso de água,

compreendendo cerca de 10 % em peso de corante de caramelo à base de água, cerca de 10 % em peso de aroma de bacon à base de água e cerca de 6 % em peso de corante de caramelo com aroma fumado, cerca de 20 % em peso de glicerina e cerca de 2,5 % em peso de ácido cítrico.

15. Composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com a reivindicação 7, consistindo em cerca de 50 % em peso de pó de colagénio seco, cerca de 25 % em peso de água, cerca de 20 % em peso de glicerina e cerca de 5 % em peso de etanol.
16. Processo para a obtenção de uma composição à base de colagénio termoplástico homogénea de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, compreendendo as seguintes etapas:
 - (i) misturar pó de colagénio seco e água;
 - (ii) sujeitar a mistura de pó de colagénio seco e água obtida no passo (i) a forças de cisalhamento, a uma temperatura compreendida entre 30 e 160°C e a uma pressão compreendida entre 20 e 350 bar até os componentes serem transformados numa composição termoplástica homogénea à base de colagénio sob a forma de uma massa; e opcionalmente
 - (iii) transformar a referida composição termoplástica homogénea à base de colagénio sob a forma de uma massa, em grânulos.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, compreendendo ainda a adição de um ou mais aditivos, simultânea ou separadamente, ao pó de colagénio seco, à água, ao passo (i) ou ao passo (ii) e no qual o referido aditivo é homogeneamente integrado na composição termoplástica homogénea à base de colagénio, obtida sob a forma de uma massa ou grânulos.
18. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que o processo é executado num sistema misturador contínuo.
19. Utilização de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, para o fabrico de um artigo sólido moldado.
20. Artigo sólido moldado a partir de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15.
21. Artigo sólido moldado, de acordo com a reivindicação 20, seleccionado a partir de um artigo de desporto ao ar livre; uma folha; um saco; um tabuleiro; uma garrafa; uma tubagem; loiça, incluindo uma caneca, um prato e uma travessa; talheres incluindo uma faca, um garfo, uma colher ou outro utensílio para comer; um brinquedo para animal de estimação; um artigo para um animal de estimação roer; um produto alimentar incluindo um rebuçado, um doce, um alimento tipo "snack"; alimento para animais; uma película plana; uma película tubular; um isco e um engodo para a pesca; um

produto de tipo goma; um artigo em espuma; um material para embalagem para outros artigos; grânulos para enchimento solto de embalagens; um material de embalagem para produtos alimentares e um recipiente.

22. Artigo sólido moldado, de acordo com a reivindicação 21 em que o artigo para o animal de estimação roer é uma artigo para um cão roer.
23. Processo para o fabrico de um artigo sólido moldado, de acordo com a reivindicação 20, que inclui moldar a composição termoplástica homogénea à base de colagénio.
24. Processo para o fabrico de um artigo sólido moldado, de acordo com a reivindicação 23, compreendendo a moldagem subsequente da composição termoplástica homogénea à base de colagénio sob a forma de uma massa obtida no passo (ii) ou a moldagem de grânulos conforme obtidos no passo (iii) de acordo com a reivindicação 16.
25. Processo para o fabrico de um artigo sólido moldado, de acordo com qualquer das reivindicações 23 ou 24, por um método de moldagem seleccionado entre moldagem por compressão, extrusão-sopro de películas , co-extrusão-sopro de películas, moldagem por sopro, moldagem por rotação, moldagem por transferência, moldagem por extrusão, moldagem por co-extrusão, moldagem por vácuo, moldagem por pressão, moldagem por insuflação e moldagem por injeção.

26. Processo para o fabrico de um artigo sólido moldado, de acordo com a reivindicação 25, em que o método de moldagem é a moldagem por injeção.
27. Processo de acordo com a reivindicação 24, compreendendo (i) a compressão de uma composição através de uma matriz com ranhuras, (ii) a obtenção de uma película primária; (iii) a laminagem da película num sistema de calandras aquecidas até se obter a espessura de parede e a largura da película pretendidas.
28. Processo de acordo com a reivindicação 24, compreendendo (i) a compressão de uma composição através de uma matriz anelar; e (ii) a moldagem de uma película tubular por meio de extrusão-sopro de película.
29. Processo de acordo com a reivindicação 24, compreendendo (i) a compressão de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio através de uma matriz plana e formando uma fita.
30. Processo de acordo com a reivindicação 24, compreendendo (i) a compressão de uma composição termoplástica homogénea à base de colagénio através de uma matriz parison; e (ii) a sopragem para obter a forma de um corpo oco.
31. Artigo sólido moldado obtido pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 23 a 30, que é

posteriormente submetido a um banho de cura ou uma atmosfera de cura.

Lisboa, 3/05/2010