

(11) *Número de Publicação:* **PT 792310 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08G063/60 A C08G018/42 B
C08G063/672 B

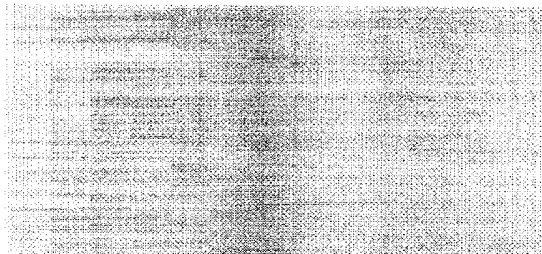
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.06.27	(73) <i>Titular(es):</i> BASF AKTIENGESELLSCHAFT - D-67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1994.11.15 DE 4440837	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.09.03	(72) <i>Inventor(es):</i> DIETER BOECKH VOLKER WARZELHAN URSULA SEELIGER MOTONORI YAMAMOTO PETER BAUER DE DE DE DE DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.04.11	(74) <i>Mandatário(s):</i> MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO 50, 5º AND. 1269-163 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO BEM COMO A SUA UTILIZAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE CORPOS MOLDADOS BIODEGRADÁVEIS

(57) *Resumo:*

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO BEM COMO A SUA UTILIZAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE CORPOS MOLDADOS BIODEGRADÁVEIS



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 21 881 81 00
Linha azul: 808 200 689
Fax: 21 887 53 08 - 21 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 792310 (11) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22) N.º Objectos ____ N.º Desenhos ____					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em 67056 Ludwigshafen, ALEMANHA CÓDIGO POSTAL ____					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) VOLKER WARZELHAN, BERND BRUCHMANN, DIETER BOECKH, URSULA SEELIGER, MOTONORI YAMAMOTO, PETER BAUER					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
15-11-94	ALEMANHA	4440837			
EPÍGRAFE (54) "POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, BEM COMO A SUA UTILIZAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE CORPOS MOLDADOS BIODEGRADÁVEIS"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					

NÃO ESCHREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

DESCRIÇÃO

"POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, BEM COMO A SUA UTILIZAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE CORPOS MOLDADOS BIODEGRADÁVEIS"

A presente invenção refere-se a ésteres polietéricos P1, que são obtidos através da reacção de uma mistura constituída essencialmente por

(a1) uma mistura, constituída essencialmente por

40 a 70 % em mole de ácido adípico ou de derivados deste formadores de ésteres ou misturas destes

30 a 60 % em mole de ácido tereftálico ou derivados deste formadores de ésteres ou misturas destes e

0 a 5 % em mole de um composto contendo grupos sulfonato,

(a2) uma mistura de compostos di-hidroxilados constituída essencialmente por

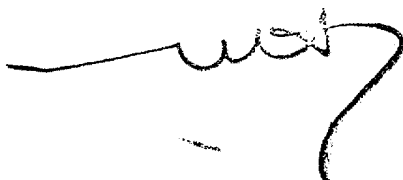
(a21) entre 15 e 99,8 % em mole de um composto di-hidroxilado, seleccionado do grupo constituído por alcanodióis-C₂-C₆ e cicloalcanodióis-C₅-C₁₀,

(a22) entre 85 e 0,2 % em mole de um composto di-hidroxilado contendo funções éter de acordo com a fórmula I



em que n representa 2, 3 ou 4 e m representa um número inteiro entre 2 e 250 ou misturas destes,

em que se estabelece uma proporção molar de (a1) para (a2) entre 0,4:1 e 1,5:1, com a condição de que o éster polietérico P1 apresente um peso molecular (M_n)



entre 5000 e 80000 g/mol, um índice de viscosidade entre os limites de 30 e 450 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico P1, a uma temperatura de 250 °C) e um ponto de fusão entre os limites de 50 e 200 °C e com a condição adicional de que se utilize entre 0 e 50 % em mole, relativamente à quantidade molar dos componentes (a1) utilizados, de um composto D com pelo menos três grupos capazes da formação de ésteres para a preparação do éster polietérico P1.

A presente invenção refere-se ainda a polímeros e massas moldáveis termoplásticas, biodegradáveis, de acordo com as reivindicações secundárias, ao processo para a sua preparação, sua utilização para a preparação de corpos moldados biodegradáveis tais como substâncias adesivas, corpos moldados biodegradáveis, espumas e misturas com amido, que podem ser obtidos a partir dos polímeros ou massas moldáveis de acordo com a presente invenção.

Os polímeros que são biodegradáveis, isto é, que se decompõem sob as condições atmosféricas ao longo de um período de tempo determinado e verificável são já conhecidos há algum tempo. A decomposição realiza-se em regra por hidrólise e/ou por oxidação mas principalmente através da intervenção de microorganismos tais como bactérias, leveduras, fungos e algas. Y. Tokiwa e T. Suzuki (Nature, vol. 270, p. 76-78, 1977) descrevem a decomposição enzimática de poliésteres alifáticos, também por exemplo poliéster à base de ácido succínico e dióis alifáticos.

Na EP-A 565,235 são descritos copoliésteres alifáticos contendo grupos $[-NH-C(O)O-]$ ("unidades de uretano"). Os copoliésteres da EP-A 565,235 são obtidos através da reacção de um pré-poliéster, obtido através da reacção essencialmente de ácido succínico e de um diol alifático, com um diisocianato, de preferência diisocianato de hexametileno. A reacção com o diisocianato é necessária de acordo com a EP-A 565,235, porque através da policondensação apenas só são obtidos polímeros com pesos moleculares que não apresentam características mecânicas satisfatórias. Uma desvantagem decisiva reside na utilização de ácido succínico ou dos seus derivados para a preparação do copoliéster porque o ácido succínico ou os seus derivados são caros e não se encontram no mercado em quantidade suficiente. Além disso, no caso da utilização do ácido succínico como único componente ácido, os poliésteres

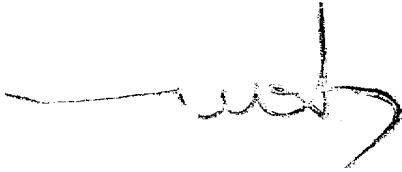
preparados decompõem-se com extrema lentidão.

A partir da WO 92/13020 são conhecidos ésteres de copoliésteres à base de ácidos dicarboxílicos essencialmente aromáticos, segmentos de eterdiol de cadeia curta tal como o dietilenoglicol, polialquilenoglicóis como o polietilenoglicol (PEG) e dióis alifáticos, em que pelo menos 85 % em mole do resíduo de poliesterdiol é constituído por um resíduo de ácido tereftálico. Através de modificações, tal como a introdução de até 2,5 % em mole de sais metálicos do ácido 5-sulfoisoftálico, pode-se aumentar o carácter hidrofílico do copoliéster e diminuir a cristalinidade. Desta forma, de acordo com a WO 92/13020, possibilita-se uma biodegradação do copoliéster. É porém desvantajoso nestes copoliésteres o facto de não se ter comprovado uma biodegradação através de microorganismos tendo sido apenas verificado o comportamento em água em ebulição.

Segundo instruções de Y. Tokiwa e T. Suzuki (Nature, vol. 270, 1977, p. 76-78 ou J. of Appl. Polymer Science, vol. 26, p. 441-448, 1981) deduz-se que os poliésteres que são principalmente constituídos por unidades de ácido dicarboxílico e dióis alifáticos, tal como PET (tereftalato de polietileno) e PBT (tereftalato de polibutileno), não são degradáveis por meios enzimáticos. Isto também é válido para copoliésteres e ésteres de copoliéster que contêm blocos de unidades de ácido dicarboxílico e dióis alifáticos ou eterdióis.

Witt et al. (*handout* de um poster do International Workshop do Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia, de 21 a 23.04.94) descrevem copoliésteres biodegradáveis à base de 1,3-propanodiol, ácido tereftálico e ácido adípico ou sebácico. É desvantajoso nestes copoliésteres o facto de os corpos moldados preparados com estes materiais, em especial películas, apresentarem características mecânicas insuficientes.

A EP-A-0569143 divulga poliésteres biodegradáveis com excelentes características mecânicas e que são decompostos por microorganismos e que são obtidos através da reacção de um glicol alifático (p. ex. 1,4-butanodiol), um ácido dicarboxílico alifático (p. ex. ácido succínico, ácido adípico) numa proporção molar de cerca de 1:1 e 0,1 a 5 % em mole de um componente trifuncional (p. ex. trimetilpropano). Os poliésteres possuem um peso molecular (M_n) maior que 5000 e um ponto de fusão de 60°C ou superior. Além disso apresenta D1 que podem



conter os glicóis alifáticos ou ácidos dicarboxílicos até 20 % em peso dos componentes aromáticos. Os poliésteres alifáticos são feitos reagir com 0,1 a 5 partes em peso de diisocianato por 100 partes em peso de poliéster. Os polímeros obtidos são biodegradáveis e possuem uma excelente estabilidade ao calor, resistência mecânica e flexibilidade. Os polímeros são extrudidos para fabricar tiras para embalagens.

Constitui assim objectivo da presente invenção a preparação de polímeros degradáveis por meios biológicos, isto é, através de microorganismos, que não apresentem esta desvantagem. Em especial, os polímeros de acordo com a presente invenção devem poder ser preparados a partir de elementos monoméricos económicos conhecidos e não devem ser hidrossolúveis. Além disso deve ser possível obter produtos à medida das utilizações de acordo com a presente invenção desejadas através de modificações específicas tais como prolongamento da cadeia, introdução de grupos hidrófilos e grupos com efeito ramificado. Nesta conformidade a capacidade de biodegradação deve ser possível através de microorganismos e não à custa das características mecânicas, de forma a não limitar as áreas de aplicação.

Em conformidade foram desenvolvidos os polímeros e massas moldáveis termoplásticas definidas inicialmente.

Além disso foram desenvolvidos processos para a sua preparação, sua utilização na preparação de corpos moldados biodegradáveis e substâncias adesivas, bem como os corpos moldados biodegradáveis obtidos a partir dos polímeros e massas moldáveis de acordo com a presente invenção.

Os ésteres polietéricos P1 de acordo com a presente invenção são caracterizados por um peso molecular (M_n) entre os 5000 e os 80000, de preferência entre os 6000 e os 45000, com especial preferência de 8000 a 35000 g/mol, com um índice de viscosidade entre 30 e 450, de preferência entre 50 e 400 g/ml (medidos em odiclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico P1, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre 50 e 200, de preferência entre 60 e 160 °C.

Os ésteres polietéricos P1 são obtidos de acordo com a presente invenção fazendo-se reagir uma mistura constituída essencialmente por

(a1) uma mistura, constituída essencialmente por

40 a 70 % em mole de ácido adípico ou de seus derivados formadores de ésteres, em especial os ésteres dialquílicos- C_1-C_6 como o adipato de dimetilo, adipato de dietilo, adipato de dipropilo, adipato de dibutilo, adipato de diisobutilo, adipato de dipentilo e adipato de di-hexilo ou misturas destes, de preferência ácido adípico e adipato de dimetilo ou misturas destes,

30 a 60 % em mole de ácido tereftálico ou de seus derivados formadores de ésteres, em especial os ésteres dialquílicos- C_1-C_6 como o tereftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, tereftalato de dipropilo, tereftalato de dibutilo, tereftalato de dipentilo e tereftalato de di-hexilo, ou misturas destes, de preferência ácido tereftálico e tereftalato de dimetilo ou misturas destes e

0 a 5, de preferência 0 a 3, com especial preferência 0,1 a 2 % em mole de um composto contendo grupos sulfonato.

(a2) uma mistura de compostos di-hidroxilados, constituída essencialmente por

(a21) 15 a 99,8, de preferência 60 a 99,5, com especial preferência entre 70 e 99,5 % em mole de um composto di-hidroxilado, seleccionado do grupo constituído por alcanodióis- C_2-C_6 e cicloalcanodióis- C_5-C_{10} ,

(a22) 85 a 0,2, de preferência 0,5 a 40, entre 0,5 e 30 % em mole de um composto di-hidroxilado contendo funções éter de acordo com a fórmula I



em que n representa 2, 3 ou 4, preferencialmente dois e três, com especial preferência dois e m representa um número inteiro entre 2 e 250, de preferência de 2 a 100, ou misturas destes,

em que se estabelece uma proporção molar de (a1) para (a2) entre 0,4:1 e 1,5:1, de preferência entre 0,6:1 e 1,25:1.

Utiliza-se normalmente como composto contendo um grupo sulfonato um

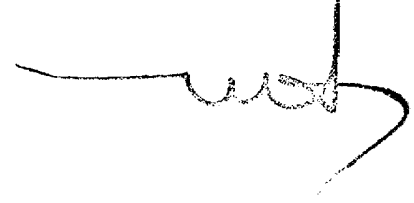
sal alcalino ou alcalinoterroso de um ácido dicarboxílico contendo um grupo sulfonato ou os seus derivados formadores de ésteres, de preferência sais alcalinos do ácido 5-sulfoisoftálico ou misturas destes, com especial preferência o sal de sódio.

De acordo com a presente invenção utiliza-se como compostos di-hidroxilados (a21) um composto escolhido do grupo constituído por alcanodióis-C₂-C₆ e cicloalcanodióis-C₅-C₁₀, tais como etilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol ou 1,6-hexanodiol, em especial etilenoglicol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, com especial preferência etilenoglicol e 1,4-butanodiol, bem como misturas destes.

São utilizados preferencialmente como compostos di-hidroxilados (a22) dietilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicol, polipropilenoglicol e politetra-hidrofurano (poli-THF), com especial preferência para o dietilenoglicol, trietilenoglicol e polietilenoglicol, em que também podem ser utilizadas as suas misturas ou compostos que apresentam diferentes valores de n (cf. fórmula I), por exemplo polietilenoglicol, que contém as unidades de propileno (n=3), que pode ser obtido, a título de exemplo, através de polimerização, segundo métodos conhecido em si, primeiro de óxido de etileno e depois com óxido de propileno, com especial preferência de um polímero à base de polietilenoglicol com diferentes valores de n, em que são preponderantes as unidades formadas a partir de óxido de etileno. O peso molecular (M_n) do polietilenoglicol é escolhido em regra entre 250 e 8000, de preferência entre 600 e 3.000 g/mol.

De acordo com a presente invenção utiliza-se entre 0 e 5, de preferência entre 0,01 e 4 % em mole, com especial preferência entre 0,05 e 4 % em mole, relativamente ao componente (a1), de pelo menos um composto D com pelo menos três grupos capazes de formação de ésteres.

Os compostos D contêm preferencialmente três a dez grupos funcionais, capazes de construção de ligações de éster. Os compostos D especialmente preferidos possuem três a seis grupos funcionais deste tipo na molécula, em especial três a seis grupos hidroxilo e/ou carboxilo. A título de exemplo podem-se mencionar:



ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico,
trimetilolpropano, trimetiloletano,
pentaeritritol,
polietertrióis,
glicerina,
ácido trimésico,
ácido trimelítico, anidrido do ácido trimelítico,
ácido piromelítico, dianidrido do ácido piromelítico e
ácido hidroxiisoftálico.

No caso da utilização de compostos D com um ponto de ebulição inferior a 200 °C pode-se remover por destilação, durante a preparação do poliéster P1 uma fracção antes da reacção, da mistura de policondensação. É, por isso, preferido que estes compostos sejam adicionados numa fase precoce do processo, tal como a fase de transesterificação ou de esterificação, de forma a evitar esta complicação e atingir a melhor homogeneidade da sua distribuição dentro do policondensado.

No caso de compostos D com um ponto de ebulição superior a 200 °C, estes podem ser utilizados também numa fase do processo posterior.

Através da adição do composto D pode-se, por exemplo, alterar a viscosidade do produto fundido à vontade, de forma a aumentar a resiliência e diminuir a cristalinidade dos polímeros ou massas moldáveis de acordo com a presente invenção.

A preparação de éster polietérico P1 biodegradável é conhecida no seu essencial (Sorensen e Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., Nova Iorque, 1961, páginas 111 a 127; Encyl. of Polym. Science and Eng., vol. 12, z. Ed., John Wiley & Sons, 1988, p. 75 a 117; Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, Carl Hanser Verlag, Munique, 1992, p. 15 a 23 (Herstellung von Polyestern); Wo 92/13020; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A 28,687), pelo que são desnecessários dados adicionais.

Assim, pode-se, por exemplo, realizar a reacção de ésteres dimetílicos do componente (a1) com o componentes (a2) (transesterificação) a temperaturas entre os 160 e os 230 °C, na massa fundida, à pressão atmosférica, vantajosamente sob atmosfera de gás inerte.

Utiliza-se vantajosamente, durante a preparação do éster polietérico P1 biodegradável, um excedente molar do componentes (a2), relativamente ao componente (a1), por exemplo até 2 vezes e meia, de preferência 1,67 vezes.

Normalmente a preparação do éster polietérico P1 biodegradável tem lugar com adição de catalisadores conhecidos como compostos metálicos à base dos seguintes elementos como Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li e Ca, de preferência compostos organometálicos à base destes metais tal como sais de ácidos orgânicos, alcóxidos, acetilacetonatos e semelhantes, com especial preferência à base de zinco, estanho e titânio.

No caso da utilização de ácido dicarboxílico ou dos seus anidridos como componente (a1), a sua esterificação com o componente (a2) pode ter lugar antes, em simultâneo ou depois da transesterificação. Por exemplo, pode ser utilizado o processo descrito na DE-A 23 26 026 para a preparação de tereftalatos de polialquileno modificados.

Após a reacção dos componentes (a1) e (a2) realiza-se em regra a policondensação sob pressão reduzida ou sob um gás inerte, por exemplo de azoto, prosseguindo o aquecimento a uma temperatura entre 180 e 260 °C, até atingir um peso molecular desejado.

Para evitar reacções de decomposição e/ou secundárias indesejadas pode-se também utilizar facultativamente estabilizadores nestas fases do processo (vide EP-A 21042 e US-A 4,321,341). Estes estabilizadores são, por exemplo, os compostos de fósforo descritos na EP-A 13 461, US 4,328,049 ou em B. Fortunato et al., Polymer Vol. 35, N.º 18, p. 4006 a 4010, 1994, Butterworth-Heinemann Ltd., Estes podem também actuar em parte como desactivadores dos catalisadores anteriormente descritos. A título de exemplo podem-se mencionar: organofosfitos, ácidos fosfónicos e ácidos fosfóricos. Como compostos que actuam apenas como estabilizadores podem-se citar a título de exemplo: fosfitos de trialquilo, fosfito de trifenilo, fosfatos de trialquilo, fosfato de

trifenilo e tocoferol (disponível por exemplo como Uvinul^R 2003AO (BASF)).

No caso da utilização dos copolímeros biodegradáveis de acordo com a presente invenção, por exemplo na embalagem, p. ex. de víveres, é em regra preferível optar por um conteúdo de catalisador utilizado o menor possível, bem como por evitar compostos tóxicos. Ao contrário de outros metais pesados, tais como o chumbo, zinco, antimônio, cádmio, crômio, etc. os compostos de titânio e de zinco em regra não são tóxicos ("Sax Toxic Substance Data Book", Shizuo Fujiyama, Maruzen, K.K., 360 p. (citado em EP-A 565,235), vide também Römpp Chemie Lexikon vol. 6, Thieme Verlag, Estugarda, Nova Iorque, 9.^a edição, 1992, p. 4626 a 4633 e 5136 a 5143). A título de exemplo podem-se mencionar: dibutoxidiacetoacetoxititânio, ortotitanato de tetrabutilo e acetato de zinco(II).

A proporção do peso do catalisador para o éster polietérico P1 biodegradável situa-se normalmente entre 0,01:100 e 3:100, de preferência entre 0,05:100 e 2:100, em que, no caso de compostos de titânio de alta actividade, podem ser também utilizadas quantidades menores, tais como 0,0001:100.

O catalisador pode ser aplicado logo no início da reacção, imediatamente após a separação do diol excedentário ou, facultativamente, pode ser também distribuído em várias porções durante a preparação do éster polietérico P1 biodegradável. Facultativamente podem também ser utilizados vários catalisadores ou mesmo misturas destes.

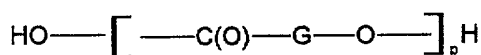
Os ésteres polietéricos Q1 biodegradáveis de acordo com a presente invenção são caracterizados por um peso molecular (M_n) entre 5000 e 100000, de preferência entre 8000 e 80000, por um índice de viscosidade entre 30 e 450, de preferência entre 50 e 400 g/ml (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico Q1, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre 50 e 235, de preferência entre 60 e 235 °C.

Os ésteres polietéricos Q1 são obtidos de acordo com a presente invenção fazendo-se reagir uma mistura constituída essencialmente por

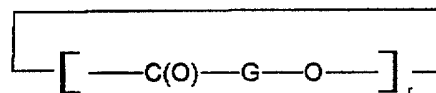
(c1) éster polietérico P1

- (c2) 0,01 a 50, de preferência de 0,1 a 40 % em peso, relativamente a (c1), de ácido hidroxicarboxílico B1,

em que o ácido hidroxicarboxílico B1 é definido através das fórmulas IIa ou IIb



IIa



IIb

em que p significa um número inteiro entre 1 e 1500, de preferência entre 1 e 1000 e r, 1, 2, 3 ou 4, de preferência 1 e 2 e G representa um resíduo seleccionado do grupo composto por fenileno, $-(\text{CH}_2)_k-$, em que k representa um número inteiro 1, 2, 3, 4 ou 5, de preferência 1 e 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$, em que R representa metilo ou etilo.

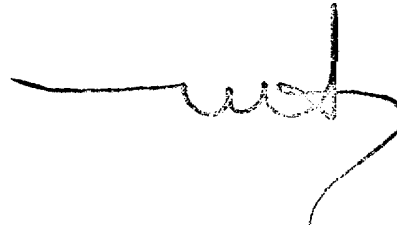
e

- (c3) 0 a 5, de preferência entre 0 e 4 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, do composto D.

A reacção do éster polietérico P1 com o ácido hidroxicarboxílico B1, eventualmente em presença do composto D, é realizada de preferência na massa em fusão, a temperaturas entre os 120 e os 260 °C, sob atmosfera de gás inerte, eventualmente também sob pressão reduzida. O processo pode ser realizado de forma descontínua como contínua, por exemplo em caldeiras agitadoras ou extrusoras (de reacção).

A reacção pode facultativamente ser acelerada através da adição de catalisadores de transesterificação (vide os descritos anteriormente, na preparação do éster polietérico P1).

Numa forma de concretização preferida utiliza-se como ácido hidroxicarboxílico B1 um ácido tal como ácido glicólico, ácido láctico D, L, D,L, ácido 6-hidroxi-hexanóico, os seus derivados cíclicos como glicólido (1,4-dioxano-



-2,5—diona), D-dilactido, L-dilactido (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), ácido p-hidroxibenzóico bem como oligómeros e polímeros como ácido 3-poli-hidroxibutírico, ácido poli-hidroxi valeriânico, polilactido (por exemplo ECOPLA® (Firma Cargill)) bem como uma mistura de ácido 3-poli-hidroxibutírico e ácido poli-hidroxi valerico (disponível, por exemplo, sob a designação Biopol® da Zeneca).

Uma forma de concretização preferida refere-se a éster polietérico Q1 com estruturas em bloco, constituídas pelos componentes P1 e B1: no caso da utilização de derivados cíclicos de B1 (compostos IIb) podem-se obter éster polietérico Q1 com estruturas em bloco, na reacção com o éster polietérico P1 biodegradável através de uma denominada "polimerização de abertura do anel", induzida pelos grupos finais de P1, de forma conhecida em si (sobre a "polimerização de abertura do anel" cf. *Encycl. of Polym. Science and Eng.* vol. 12, 2.^a Ed., John Wiley & Sons, 1988, p. 1 a 75, especialmente p. 36 a 41). A reacção pode ser eventualmente realizada com adição de catalisadores habituais, tais como os já anteriormente mencionados catalisadores de transesterificação, com especial preferência para o octanoato de estanho (cf. também *Encycl. of Polym. Science and Eng.* vol. 12, 2.^a Ed., John Wiley & Sons, 1988, p. 1 a 75, em especial p.36 a 41).

No caso da utilização de componentes B1 com pesos moleculares superiores, por exemplo com um p superior a 10 (dez), podem-se obter através de reacção com os ésteres polietéricos P1, em caldeira de agitação ou extrusora, as estruturas em bloco desejadas através da escolha de condições de reacção tais como a temperatura, tempo de repouso, adição de catalisadores de transesterificação tal como os anteriormente mencionados. Assim, está descrito em *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, p. 6191 a 6207, John Wiley & Sons, 1986 bem como em *Makromol. Chemie*, Vol. 136, p. 311 a 313, 1970 que se podem obter, na reacção de ésteres polietéricos na massa de fusão de uma *blend*, através de reacções de transesterificação, primeiro polímeros em bloco e depois copolímeros estatísticos.

Os ésteres polietéricos Q2 biodegradáveis de acordo com a presente invenção são caracterizados por um peso molecular (M_n) entre 6000 e 80000, de preferência entre 8000 e 50000, com especial preferência entre 10000 e 40000 g/mol, por um índice de viscosidade entre 30 e 450, de preferência 50 e 400 g/ml

(medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico Q2, a uma temperatura de 25 °C), e um ponto de fusão entre os 50 e os 200 °C, de preferência entre 60 e 160 °C.

O éster polietérico Q2 é obtido de acordo com a presente invenção, fazendo reagir uma mistura constituída essencialmente por

- (d1) de 95 a 99,9, de preferência entre 96 e 99,8, com especial preferência entre 97 e 99,65 % em peso de éster polietérico P1,
- (d2) entre 0,1 e 5, de preferência 0,2 e 4, com especial preferência entre 0,35 e 3 % em peso de um diisocianato C1 e
- (d3) 0 a 5, de preferência entre 0 e 4 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, de composto D.

Como diisocianato C1 podem-se utilizar, segundo observações realizadas até agora, todos os diisocianatos disponíveis no mercado. De preferência utiliza-se um diisocianato seleccionado do grupo constituído por 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano e diisocianato de 2,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona e metileno-bis-(4-isocianatociclo-hexano), com especial preferência diisocianato de hexametileno.

Em princípio pode-se também utilizar compostos de isocianato trifuncionais, que podem conter grupos isocianurato e/ou biureto com uma funcionalidade superior a três ou substituir parcialmente os compostos diisocianato C1 por triisocianatos ou poliisocianatos.

A reacção do éster polietérico P1 com o diisocianato C1 é realizada de preferência na massa fundente, devendo ter-se cuidado em evitar o mais possível a ocorrência de reacções secundárias que poderiam produzir uma reticulação ou formação de gel. Numa forma de concretização especial a reacção é conduzida normalmente a temperaturas entre 130 e 240, de preferência entre 140 e 220 °C, procedendo-se à adição do diisocianato de forma vantajosa em várias porções ou

de forma contínua.

Facultativamente pode-se também proceder à reacção do éster polietérico P1 com o diisocianato C1 em presença de solventes inertes correntes, tais como tolueno, metiletilcetona ou dimetilformamida ("DMF") ou misturas destes, sendo a temperatura de reacção seleccionada em regra entre os 80 e 200, de preferência entre os 90 e 150 °C.

A reacção com o diisocianato C1 pode ser realizada de forma contínua ou descontínua, por exemplo em caldeiras de agitação, extrusoras de reacção ou através de cabeça misturadora.

Pode-se também utilizar durante a reacção do éster polietérico P1 com o diisocianato C1 catalisadores vulgares conhecidos do estado da técnica (por exemplo os que são descritos na EP-A 534 295) ou os que são utilizáveis ou que foram utilizados na preparação dos ésteres polietéricos P1 e Q1 e que, no caso de durante a preparação do éster polietérico Q2 se proceder de forma a não isolar o éster polietérico P1, podem ser recuperados.

Podem-se citar a título de exemplo: aminas terciárias como trietilamina, dimetilcilo-hexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclo-[2,2,2]-octano e semelhantes, bem como especialmente compostos metálicos orgânicos como compostos de titânio, compostos de ferro, compostos de estanho, p. ex. dibutoxiacetoacetoxititânio, ortotitanato de tetrabutilo, diacetato de estanho, dioctoato de estanho, dilaurato de estanho ou os sais dialquílicos de estanho de ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de dibutil-estanho, dilaurato de dibutil-estanho ou semelhantes, em que, uma vez mais se deve ter cuidado em não utilizar sempre que possível compostos tóxicos.

Apesar de o ponto teórico óptimo para a reacção de P1 com os diisocianatos C1 se situar a uma proporção molar da função isocianato para o grupo final P1 (de preferência são ésteres polietéricos P1 com grupos finais hidroxilo preponderantes) de 1:1, a reacção pode também ser realizada sem problemas técnicos a proporções molares de 1:3 a 1,5:1. No caso de proporções molares > a 1:1 pode-se proceder facultativamente, durante a reacção ou mesmo depois da reacção, à adição de um agente prolongador da cadeia, seleccionado de entre os componentes (a2), de preferência um diol-C₂-C₆.

Os polímeros T1 biodegradáveis de acordo com a presente invenção são caracterizados por um peso molecular (M_n) entre 100000 e 1000000, de preferência entre 11000 e 80000, de preferência entre 11000 e 50000 g/mol, por um índice de viscosidade entre 30 e 450, de preferência 50 e 400 g/ml (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de polímero T1, a uma temperatura de 25 °C), e um ponto de fusão entre os 50 e os 235 °C, de preferência entre 60 e 235 °C.

Os polímeros T1 biodegradáveis são obtidos de acordo com a presente invenção fazendo reagir um éster polietérico Q1, de acordo com a reivindicação 2 com

- (e1) de 0,1 a 5, de preferência de 0,2 a 4, com especial preferência entre 0,3 e 3 % em peso relativamente ao éster polietérico Q1, do diisocianato C1 bem como com
- (e2) de 0 a 5, de preferência de 0 a 4 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, bem como do éster polietérico Q1, do composto D.

Desta forma consegue-se normalmente um prolongamento de cadeia, em que as cadeias de polímero apresentam preferencialmente uma estrutura em bloco.

A reacção é realizada em regra de forma análoga à preparação do éster polietérico Q2.

Os polímeros T2 biodegradáveis de acordo com a presente invenção são caracterizados por um peso molecular (M_n) entre os 10000 e os 100000, de preferência entre 11000 e 80000, com especial preferência entre 11000 e 50000 g/mol, por um índice de viscosidade entre 30 e 450, de preferência entre 50 e 400 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso do polímero T2, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre 50 e 235, de preferência entre 60 e 235 °C.

Os polímeros T2 biodegradáveis são obtidos de acordo com a presente invenção através de reacção do éster polietérico Q2 com

- (f1) de 0,01 a 50, de preferência entre 0,1 a 40 % em peso, relativamente ao éster polietérico Q2, do ácido hidroxicarboxílico B1 bem como com
- (f2) de 0 a 5, de preferência entre 0 e 4 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação do éster polietérico Q2 através do éster polietérico P1, do composto D.

procedendo-se adequadamente de forma análoga à reacção do éster polietérico P1 com o ácido hidroxicarboxílico B1 em éster polietérico Q1.

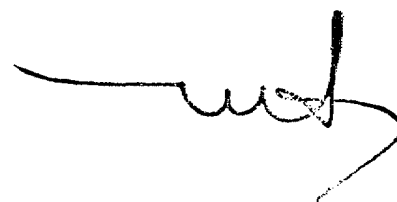
Os polímeros T3 biodegradáveis de acordo com a presente invenção são caracterizados por um peso molecular (M_n) entre os limites de 10000 e 100000, de preferência entre 11000 e 80000 g/mol, por um índice de viscosidade entre 30 e 450, de preferência 50 e 400 g/ml (medido em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de polímero T3, a uma temperatura de 25 °C, e por um ponto de fusão entre os 50 e os 235 °C, de preferência entre 60 e 235 °C.

Os polímeros T3 biodegradáveis são obtidos de acordo com a presente invenção fazendo-se reagir (g1) uma mistura constituída essencialmente por éster polietérico P1 e de 0,01 a 50, de preferência de 0,1 a 40 % em peso relativamente ao éster polietérico P1, de ácido hidroxicarboxílico B1, ou (g2) uma mistura constituída essencialmente por ésteres polietéricos P1 que apresentam uma composição diferente uns dos outros com

de 0,1 a 5, de preferência de 0,2 a 4, com especial preferência entre 0,3 e 2,5 % em peso relativamente à quantidade de éster polietérico utilizada, do diisocianato C1 bem como

com 0 a 5, de preferência de 0 a 4 % em mole, relativamente a cada uma das quantidades molares do componente (a1), utilizadas na preparação do éster polietérico (g1) a (g2) utilizado, do composto D, realizando-se adequadamente as reacções de forma análoga à preparação do éster polietérico Q2 a partir dos ésteres polietéricos P1 e diisocianatos C1.

As massas moldáveis termoplásticas, biodegradáveis T4 são obtidas de acordo com a presente invenção misturando-se de forma conhecida em si, de



preferência com adição dos aditivos habituais tais como estabilizadores, adjuvantes do processamento, agentes de carga, etc. (cf. J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 32, p. 6191 a 6207, John Wiley & Sons, 1986; WO 92/0441; EP 515 203; Kunststoff-Handbuch, vol. 3/1, Carl Hanser Verlag Munique 1992, p. 24 a 28)

(h1) 99,5 a 0,5 % em peso de éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1 ou de éster polietérico Q2 de acordo com a reivindicação 3 com

(h2) 0,5 a 99,5 % em peso de ácido hidroxicarboxílico B1.

Numa forma de concretização preferida utilizam-se ácidos hidroxicarboxílicos B1, como policaprolactona ou polilactido (p. ex. EcoPLA®) ou poliglicólido ou poli-hidroxialcanoatos como ácido 3-poli-hidroxibutírico, ácido poli-hidroxivalérico, bem como as suas misturas (p. ex. Biopol®) com um peso molecular (M_n) entre 10000 e 150000, de preferência entre 10000 e 100000 g/mol.

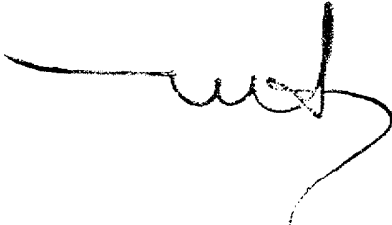
Da WO 92/0441 e EP-A 515 203 é sabido que polilactido de elevado peso molecular, sem adição de plastificantes, é demasiado frágil para a maior parte das aplicações. Numa forma de concretização preferida pode-se preparar uma *blend* a partir de 0,5 a 20, de preferência 0,5 a 10 % em peso de éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1 ou éster polietérico Q2 de acordo com a reivindicação 3 e

99,5 a 80, de preferência entre 99,5 e 90 % em peso de polilactido, o que apresenta um claro melhoramento das características mecânicas, por exemplo um aumento da resiliência em relação ao polilactido puro.

Uma outra forma de concretização preferida refere-se a uma *blend* obtida através da mistura de

99,5 a 40, de preferência de 99,5 a 60 % em peso de éster polietérico P1, de acordo com a reivindicação 1 ou éster polietérico Q2 de acordo com a reivindicação 3 e

de 0,5 a 60, de preferência de 0,5 a 40 % em peso de um ácido hidroxicarboxílico B1 de elevado peso molecular, com especial preferência polilactido (p. ex.



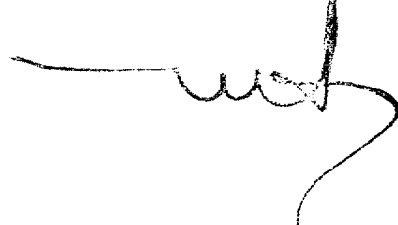
EcoPLA®), poliglicólido, ácido 3-poli-hidroxitubúrico, ácido poli-hidroxitubérico, bem como as suas misturas (p. ex. Biopol®) e policaprolactona. Este tipo de *blend* pode sofrer uma biodegradação completa e apresenta características mecânicas muito boas segundo as observações actuais.

Conforme as observações realizadas até à data, as massas moldáveis T4 termoplásticas de acordo com a presente invenção são obtidas de preferência através de tempos de mistura curtos, por exemplo através de passagem da mistura numa extrusora. Por meio da selecção dos parâmetros de mistura, em especial do tempo de mistura, e facultativamente da utilização de desactivadores, podem-se também obter massas moldáveis que apresentam principalmente estruturas de *blend*, isto é, o processo de mistura é conduzido de tal forma que podem ter lugar, pelo menos parcialmente, reacções de transesterificação.

Numa outra forma de concretização preferida, pode-se substituir 0 a 50, de preferência 0 a 30 % em mole do ácido adípico ou dos seus derivados formadores de ésteres ou de misturas destes por pelo menos um ácido dicarboxílico alifático-C₄-C₁₀ ou ácido dicarboxílico cicloalifático-C₅-C₁₀ ou ácidos gordos diméricos tais como ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico ou ácido sebácico ou um derivado do éster tal como os seus ésteres dialquílicos-C₁-C₆ ou os seus anidridos tais como anidrido de ácido succínico ou suas misturas, de preferência ácido succínico, anidrido de ácido succínico, ácido sebácico, ácidos gordos diméricos e ésteres dialquílicos-C₁-C₆ tal como éster dimetílico, éster dietílico, éster, di-n-propílico, éster diisobutílico, éster di-n-pentílico, éster dineopentílico, éster di-n-hexílico, em especial o éster do ácido dimetilsuccínico.

Uma forma de concretização especialmente preferida refere-se à utilização como componente (a1) da mistura descrita na EP-A 7445, composta por ácido succínico, ácido adípico e ácido glutárico, bem como pelos seus ésteres alquílicos-C₁-C₆, tais como éster dimetílico, dietílico, di-n-propílico, diisobutílico, di-n-pentílico, dineopentílico, di-n-hexílico, em especial os seus ésteres dimetílicos e ésteres diisobutílicos.

Numa outra forma de concretização preferida, pode-se substituir 0 a 50, de preferência 0 a 40 % em mole do ácido tereftálico ou dos seus derivados formadores de ésteres, ou as suas misturas, por pelo menos um outro ácido



dicarboxílico aromático como o ácido isoftálico, ácido ftálico ou ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, de preferência ácido isoftálico, ou um derivado éster tal como éster dialquilico-C₁-C₆, tal como o éster dimetílico, dietílico, di-n-propílico, diisobutílico, di-n-pentílico, dineopentílico, di-n-hexílico, em especial um éster dimetílico ou misturas destes.

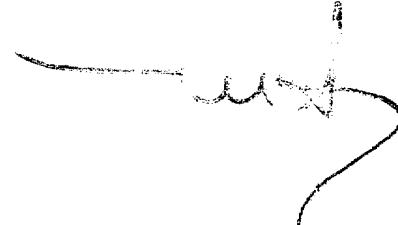
Pode-se anunciar em geral a possibilidade de se processar de forma normal os diferentes polímeros de acordo com a presente invenção, isolando-se os polímeros ou especialmente, quando se desejar continuar a reacção dos ésteres polietéricos P1, Q1 e Q2, não se isolando os polímeros e prosseguindo-se imediatamente com o processamento.

Os polímeros de acordo com a presente invenção podem ser aplicados sobre superfícies a serem revestidas através de laminagem, aplicação com pincel, pulverização ou moldagem. As superfícies de revestimento preferidas são as que são susceptíveis de serem transformadas em composto ou que apodrecem, tal como os corpos moldados de papel, celulose ou amido.

Os polímeros de acordo com a presente invenção podem ainda ser utilizados na preparação de corpos moldados que são susceptíveis de serem transformadas em composto. Podem-se indicar como corpos moldados, a título de exemplo: objectos descartáveis como pratos, talheres, sacos para o lixo, películas destinadas à maturação precoce das colheitas na agricultura, películas de embalagem e recipientes para a cultura de plantas.

Além disso os polímeros de acordo com a presente invenção podem ser fiados de um modo conhecido em si, em fios. Os fios podem ser estirados, retorcidos, dobrados, urdidos, gomados e texturados por estiragem. A estiragem dos chamados fios lisos pode ser realizada num só ciclo de trabalho (*fully drawn yarn* ou *fully oriented yarn*) ou num ciclo de trabalho em separado. A urdidura, a gomagem e a texturação são realizadas em geral num ciclo de trabalho independente da fiação. Os fios podem ser transformados em fibras de um modo conhecido em si. A partir das fibras é depois possível a formação de imagens em duas dimensões através de tecelagem, tricô ou malha.

Os corpos moldados, agentes de revestimento e fios, etc. anteriormente descritos podem também conter facultativamente agentes de carga que podem



ser incorporados durante o processo de polimerização, em qualquer das fases, ou posteriormente, por exemplo numa massa fundida do polímero de acordo com a presente invenção.

Relativamente aos polímeros de acordo com a presente invenção pode-se adicionar entre 0 e 80 % em peso de agentes de carga. Os agentes de carga adequados são, por exemplo fuligem, amido, pó de lenhina, fibras de celulose, fibras naturais tais como sisal e cânhamo, óxido de ferro, minerais de alumina, minérios, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e dióxido de titânio. Os agentes de carga podem conter ainda em parte estabilizadores como tocoferol (vitamina E), compostos de fósforo orgânicos, monofenóis, difenóis e polifenóis, hidroquinonas, diarilaminas, tioéteres, estabilizadores de UV, agentes de nucleação tais como talco, bem como agentes lubrificantes e de desmoldagem à base de hidrocarbonetos, álcoois gordos, ácidos carboxílicos superiores, sais metálicos de ácidos carboxílicos superiores, tais como estearato de cálcio e de zinco, e cera de montana. Estes estabilizadores estão descritos em Kunststoff-Handbuch, vol. 3/1, Carl Hanser Verlag, Munique, 1992, p. 24 a 28 de forma pormenorizada.

Os polímeros de acordo com a presente invenção podem ainda ser coloridos conforme se desejar através da adição de corantes orgânicos e inorgânicos. Os corantes podem também ser considerados como agentes de carga no seu sentido mais amplo.

Uma área de utilização dos polímeros de acordo com a presente invenção reside na utilização enquanto películas susceptíveis de serem transformadas em composto ou como um revestimento susceptível de ser transformado em composto para o revestimento exterior de fraldas. A camada exterior das fraldas impede com eficácia a passagem dos fluídos que foram absorvidos no interior das fraldas pelo enchimento e por superabsorventes, de preferência superabsorventes biodegradáveis, por exemplo à base de ácido poliacrílico reticulado ou poliacrilamida reticulada. Para as camadas interna da fralda pode-se utilizar uma manta de fibras de um material de celulose. A camada externa das fraldas descritas é biodegradável e, portanto, transformável em composto. Degrada-se durante a decomposição de forma a que toda a fralda apodrece, ao passo que as fraldas com uma camada externa de, por exemplo, polietileno só podem ser transformadas em composto após uma trituração prévia ou separação

dispendiosa da película de polietileno.

Uma outra utilização preferida dos polímeros e massas moldáveis de acordo com a presente invenção reside na preparação de substâncias adesivas de um modo conhecido em si (cf. por exemplo *Encycl. of Polym. Sc. and Eng.* Vol. 1, "Adhesive Compositions", p. 547 a 577). De forma análoga às instruções da EP-A 21042, podem-se também processar os polímeros e massas moldáveis de acordo com a presente invenção com resinas termoplásticas que conferem capacidade adesiva adequadas, de preferência resinas naturais, segundo os métodos aí descritos. De forma análoga às instruções da DE-A 4 234 305 podem-se também processar os polímeros e massas moldáveis de acordo com a presente invenção em sistemas adesivos isentos de solventes, tais como películas *hotmelt*.

Um outro âmbito de utilização preferido reside na preparação de *blends* totalmente degradáveis com misturas de amido (de preferência com amido termoplástico tal como descrito na WO 90/05161) de forma análoga ao processo descrito na DE-A 42 37 535. Os polímeros de acordo com a presente invenção podem-se, assim, misturar tanto sob a forma de granulado como de massa fundida de polímero com misturas de amido, sendo preferida a mistura com massa fundida de polímero, dado que desta forma se poupa uma fase do processo (granulação) (fabrico directo). Os polímeros e massas moldáveis termoplásticas de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas com vantagem como componentes de *blends* sintéticos, segundo as observações actuais, graças à sua natureza hidrófoba, às suas características mecânicas, à sua total biodegradabilidade, à sua boa compatibilidade com amido termoplástico e por fim devido à sua base de matéria prima favorável.

Outros âmbitos de utilização residem por exemplo na utilização dos polímeros de acordo com a presente invenção em substituto de palha para uso agrícola, material de embalagem para sementes e alimentos, substrato em películas adesivas, cuecas para bebé, bolsas, lençóis, garrafas, caixas, sacos de aspirador, etiquetas, fronhas, vestuário protector, artigos de higiene, lenços de bolso, brinquedos e esfregões.

Uma outra utilização dos polímeros e massas moldáveis de acordo com a presente invenção reside na preparação de espumas, em que se procede em

geral segundo métodos conhecidos em si (Cf EP-A 372 846; Handbook of Polymeric foams and Foam Technology, Hanser Publisher, Munique, 1991, p. 375 a 408). Nesta operação procede-se normalmente primeiro à fusão dos polímeros e massas moldáveis de acordo com a presente invenção, facultativamente com adição de até 5 % em peso do composto D, de preferência anidrido de ácido piromelítico e anidrido de ácido trimelítico, depois mistura-se com um propulsor e submete-se a mistura obtida desta forma a extrusão a pressão reduzida, gerando-se assim a espuma.

As vantagens dos polímeros de acordo com a presente invenção em relação aos polímeros biodegradáveis conhecidos residem nas suas matérias primas favoráveis, com substâncias de partida abundantes tais como o ácido adípico, ácido tereftálico e dióis correntes, nas suas interessantes características mecânicas através da combinação de segmentos "duros" (através dos ácidos dicarboxílicos aromáticos como por exemplo o ácido tereftálico) e "macios" (através de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como por exemplo ácido adípico) na cadeia de polímeros e na variação das aplicações através de modificações simples, numa boa capacidade de degradação através de microorganismos, em especial em composto e no solo, e numa certa resistência aos microorganismos em sistemas aquosos à temperatura ambiente, o que é especialmente vantajoso para muitos âmbitos de utilização. Através da formação estatística dos ácidos dicarboxílicos aromáticos dos componentes (a1) em vários polímeros, é possibilitada a agressão biológica e assim atingida a biodegradabilidade.

É especialmente vantajoso nos polímeros de acordo com a presente invenção o facto de através de receitas feitas à medida das necessidades se poder otimizar tanto a degradação biológica como as características mecânicas para cada uma das aplicações.

Além disso, conforme o processo de preparação, podem-se obter vantajosamente polímeros com componentes de monómeros com uma distribuição fundamentalmente estatística, polímeros com estruturas em bloco preponderantes bem como polímeros com uma estrutura preponderante em *blend* ou *blends*.

Exemplos

Teste enzimático

Os polímeros foram arrefecidos num moinho com azoto líquido ou gelo seco e foram finamente moídos (quanto maior a superfície do material a moer mais rápida será a decomposição enzimática). Para uma verdadeira realização do teste enzimático foram colocados 30 mg de pó de polímero finamente moído e 2 ml de uma solução tampão aquosa de K_2HPO_4/KH_2PO_4 20 mmol (valor de pH: 7,0) num reactor de Eppendorf (2 ml) e foram equilibrados durante 3 h a 37 °C num agitador orbital. Em seguida foram adicionadas 100 unidades de lipase de *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar* ou *Pseudomonas pl* e incubou-se durante 16 h a 37 °C sob agitação (250 rpm) no agitador orbital. Em seguida a mistura reaccional foi filtrada através de uma membrana Millipore® (0,45 µm) e analisou-se o DOC (*dissolved organic carbon*) do filtrado. De forma análoga foi realizada uma medição do DOC apenas com tampão e enzima (como controlo da enzima) e uma apenas com tampão e amostra (como valor cego).

Os valores Δ DOC (DOC (amostra + enzima) –DOC (controlo da enzima)-DOC (valor cego)) verificados podem ser considerados como escala da capacidade de degradação enzimática das amostras. São apresentados em comparação com uma medição com pó de Polycaprolacton® Tone P 787 (Union Carbide). Durante a avaliação deve-se ter em atenção que no caso dos valores Δ DOC se está perante dados não quantificáveis em absoluto (foi já feita uma chamada de atenção anterior acerca da relação entre a superfície do material moído e a rapidez da degradação enzimática. Além disso as actividades enzimáticas podem também oscilar).

A determinação do índice de hidroxilo (índice OH) e índice de acidez (IA) foi realizada segundo os seguintes métodos:

(a) Determinação do índice de hidroxilo aparente

A cerca de 1 a 2 g de substância de teste pesada com exactidão adicionaram-se 10 ml de tolueno e 9,8 ml de reagente de acetilação (vide abaixo) e aqueceu-se durante 1 h a 95°C sob agitação. Em seguida adicionaram-se 5 ml de água destilada. Após arrefecimento à temperatura ambiente adicionaram-se 50

ml de tetra-hidrofurano (THF) e submeteu-se a titulação com solução padrão etanólica de KOH contra ponto de inflexão por potenciografia.

A experiência foi repetida sem substância teste (amostra cega).

O índice de OH aparente foi então determinado a partir da seguinte fórmula:

Índice de OH aparente $c \cdot t \cdot 56,1 \cdot (V_2 - V_1) / m$ (em mg KOH/g)

em que c = concentração da quantidade de substância da solução padrão etanólica de KOH em mol/l,

t = título do solução padrão etanólica de KOH

m = peso em mg da substância teste

V1 = consumo da solução padrão com substância teste em ml

V2 = consumo da solução padrão sem substância teste em ml

Reagentes utilizados:

Solução padrão etanólica de KOH, c = 0,5 mol/l, título 0,9933

(Merck, Art. N.º 1.09114)

Anidrido acético p.a. (Merck, Art. N.º 42)

piridina p.a: (Riedel de Haen, Art. N.º 33638)

Ácido acético p.a. (Merck, Art. N.º 1.00063)

reagente de acetilação: 810 ml de piridina, 100 ml de anidrido acético e 9 ml de ácido acético

água, desionizada

THF e tolueno

(b) Determinação do índice de acidez

Cerca de 1 a 1,5 g de substância de teste foi pesada com exactidão e foi misturada a 10 ml de tolueno e 10 ml de piridina e depois aqueceu-se a 95°C. Após dissolução deixou-se arrefecer à temperatura ambiente, adicionaram-se 50

ml de água e 50 ml de THF e submeteu-se a titulação com solução padrão etanólica de KOH 0,1 N. A experiência foi repetida sem substância teste (amostra cega).

O índice de acidez foi então determinado a partir da seguinte fórmula:

$$IA = c \cdot t \cdot 56,1 \cdot (V1 - V2) / m \text{ (em mg KOH/g)}$$

em que c = concentração da quantidade de substância da solução padrão etanólica de KOH em mol/l,

t = título da solução padrão etanólica de KOH

m = peso em mg da substância teste

V1 = consumo da solução padrão com substância teste em ml

V2 = consumo da solução padrão sem substância teste em ml

Reagentes utilizados:

Solução padrão etanólica de KOH, c = 0,1 mol/l, título = 0,9913

(Merck, Art. N.º 9115)

Piridina p.a. (Riedel de Haen, Art. N.º 33638)

água, desionizada

THF e tolueno

(c) Determinação do índice de OH

O índice de OH é resultado da soma do índice de OH aparente e do IA:

$$\text{Índice de OH} = \text{Índice de OH apar.} + \text{IA.}$$

Abreviaturas utilizadas:

DOC: *dissolved organic carbon*

DMT: tereftalato de dimetilo

- PCL: Polycaprolacton[®] Tone P 787 (Union Carbide)
- PMDA: dianidrido de ácido piromelítico
- IA: Índice de acidez
- TBOT: ortotitanato de tetrabutilo
- IV: Índice de viscosidade (medido em o-diclorobenzeno/fenol)
(proporção em peso 50/50) a uma concentração de
0,5 % em peso do polímero a uma temperatura de 25 °C.
- T_m: "Temperatura de fusão" = temperatura à qual ocorre um fluxo de calor
endotérmico máximo (extremo das curvas DSC)
- T_g: Temperatura de transição vítrea (ponto médio das curvas DSC)

As medições DSC foram realizadas com um aparelho DSC 912+Thermal Analyzer 990 da DuPont. A calibração da temperatura e da entalpia foi realizada da forma habitual. A pesagem das amostras foi tipicamente de 13 mg. As velocidades de aquecimento e de arrefecimento foram de 20 K/min, excepto quando indicado em contrário. As amostras foram medidas sob as seguintes condições: 1º Fluxo de aquecimento em amostras nas condições do fornecimento, 2º Arrefecimento rápido a partir do estado de fusão, 3º Fluxo de aquecimento em amostras arrefecidas a partir do estado de fusão (amostras do ponto 2º). Os segundos ciclos de DSC destinam-se a possibilitar uma comparação entre as diferentes amostras após estabelecimento de um antecedente térmico unitário.

Preparação do poliéster P1

Exemplo 1

4.672 kg de 1,4 butanodiol, 7000 kg de ácido adípico e 50 g de dioctanoato de estanho foram feitos reagir, sob uma atmosfera de azoto, a uma temperatura entre os 230 e 240 °C. Após remoção por destilação da maior parte da água formada durante a reacção adicionaram-se 10 g TBOT à mistura reaccional. Depois do índice de acidez ter descido abaixo do valor 1 procedeu-se à remoção por destilação sob pressão reduzida do 1,4-butanodiol excedentário até se ter atingido um índice de OH de 56.

Exemplo 2

384 g de 1,4-butanodiol, 316 g de DMT e 1 g de TBOT foram colocados num balão de três tubuladuras e foram aquecidos sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, até aos 180 °C. Nesta operação removeu-se o metanol formado durante a reacção de transesterificação por destilação. Após adição de 101,6 g de ácido adípico, aqueceu-se sob atmosfera de azoto, num período de 2 h, com aumento da velocidade de rotação, até 230 °C e removeu-se por destilação a água formada durante a reacção de condensação. Depois adicionou-se, sob atmosfera de azoto, 278 g de Pluriol E 600 (polietilenoglicol com um peso molecular de 600 g/mol) e 0,5 g de TBOT. A pressão foi reduzida gradualmente para 5 mbar e a 230 °C foi mantida durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido por destilação a água formada durante a reacção de condensação e o 1,4-butanodiol excedentário.

Índice de OH: 5 mg de KOH/g

IA: 0,5 mg de KOH/g

IV: 109,38 g/ml

Tm: 127,5 °C

Tg: -46 °C (DSC, condições do fornecimento)

Teste enzimático com *Rhizopus arrizus*: Δ DOC: 72 mg/l; Δ DOC (PCL):

2455 mg/l

Exemplo 3

384 g de 1,4-butanodiol, 315,8 g de DMT, 710,5 g de Pluriol® E 1500 (BASF, polietilenoglicol com peso molecular de 1500 g/mol) e 1 g de TBOT foram colocados num balão de três tubuladuras e foram aquecidos sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, até aos 180 °C. Nesta operação removeu-se por destilação o metanol formado durante a reacção de transesterificação. Após adição de 101,6 de ácido adípico e 12 g de sal de sódio do ácido sulfoisoftálico aqueceu-se sob atmosfera de azoto, num espaço de 2 h, com aumento da velocidade de rotação, até 230 °C e removeu-se por destilação a água formada durante a reacção de condensação. Em seguida adicionaram-se sob atmosfera de azoto 1,3 g de PMDA e passada mais uma hora 0,4 g de ácido fosfórico

aquoso a 50 %. A pressão foi reduzida gradualmente para 5 mbar e a 230 °C foi mantida durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido por destilação a água formada durante a reacção de condensação e o 1,4-butanodiol excedentário.

Índice de OH: 12 mg de KOH/g
 IA: 0,8 mg de KOH/g
 IV: 68,4 g/ml
 Tm: 107,8 °C (DSC, condições do fornecimento)

Exemplo 4

2,5 kg do polímero do exemplo 1, 5,6 kg de DMT, 5,6 kg de 1,4-butanodiol, 6,22 kg de Systol® T 122 (BASF, polietilenoglicol com peso molecular de 600 g/mol) e 20 g de TBOT foram aquecidos num reactor, sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, a 180 °C. Nesta operação removeu-se por destilação o metanol formado durante a reacção de transesterificação. No período de 3 h aqueceu-se a 230 °C com aumento da velocidade de agitação e passada mais uma hora adicionaram-se ainda 8 g de ácido fosfórico aquoso a 50 %. No espaço de 2 h diminuiu-se a pressão para 5 mbar e manteve-se a 240 °C durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido o 1,4-butanodiol excedentário por destilação.

Índice de OH: 4 mg de KOH/g
 IA: 2,5 mg de KOH/g
 IV: 107 g/ml
 Tm: 111 °C
 Tg: -47 °C (DSC, condições do fornecimento)

Exemplo 5

506,6 g do polímero do exemplo 1, 1.359,3 g de DMT, 134 g de sal de sódio do ácido sulfoisoftálico, 1025 g de 1,4-butanodiol, 491 g de dietilenoglicol e 3,5 g de TBOT foram aquecidos num reactor, sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, a 180 °C. Nesta operação removeu-se por destilação o metanol formado durante a reacção de transesterificação. No período de 3 h aqueceu-se a 230 °C com aumento da velocidade de agitação e passada mais uma hora

adicionaram-se ainda 8 g de ácido fosfórico aquoso a 50 %. No período de 2 h diminuiu-se a pressão para 5 mbar e manteve-se a 240 °C durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido o 1,4-butanodiol excedentário por destilação.

Índice de OH: 7 mg de KOH/g

IA: 1,9 de KOH/g

Exemplo 6

90 g do polímero do exemplo 4 foi aquecido com 60 g de policaprolactona (PCL) e 0,75 g de dianidrido de ácido piromelítico, sob atmosfera de azoto a 180 °C e agitado durante 2 horas. Depois adicionaram-se no período de 15 min 1,21 g de diisocianato de hexametileno e prosseguiu-se a agitação durante mais 30 min.

Produto antes da adição de HDI:

IV: 148 g/ml

Produto após a adição de HDI:

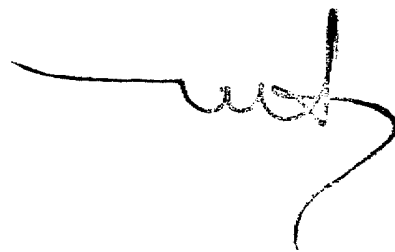
IV: 190 g/ml

Exemplo 7

335 g de etilenoglicol, 64 g de dietilenoglicol, 388 g de DMT, 2,6 g de anidrido de ácido piromelítico, 1 g de TBOT e 12 g de sal de sódio de ácido sulfoisotáltico foram colocados num balão de três tubuladuras e foram aquecidos sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, a 180 °C. Nesta operação removeu-se por destilação o metanol formado durante a reacção de transesterificação. Depois foram adicionados 75 g de ácido adípico e 43,5 g de ácido láctico aquoso a 91 % em peso. No período de 2 h aqueceu-se a 200 °C com aumento da velocidade de agitação. Depois a pressão foi reduzida gradualmente para 5 mbar e a 210 °C foi mantida durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido por destilação a água formada durante a reacção de condensação e o etilenoglicol excedentário.

Índice de OH: 15 mg de KOH/g

IA: 0,4 mg de KOH/g



Exemplo 8

335 g de etilenoglicol, 240 g de Lutrol® E 400 (BASF, polietilenoglicol com peso molecular de 400 g/mol), 388 g de DMT e 1 g de TBOT foram colocados num balão de três tubuladuras e foram aquecidos sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, até aos 180 °C. Nesta operação removeu-se por destilação o metanol formado durante a reacção de transesterificação. Depois foram adicionados 75 g de ácido adípico e 43,5 g de ácido láctico aquoso a 91 % em peso. No período de 2 h aqueceu-se a 200 °C com aumento da velocidade de agitação. Depois a pressão foi reduzida gradualmente para 5 mbar e a 210 °C foi mantida durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido por destilação a água formada durante a reacção de condensação e o etilenoglicol excedentário.

Índice de OH: 20 mg de KOH/g

IA: 0,3 mg de KOH/g

Tm: 135 °C (DSC, condições do fornecimento)

Teste enzimático com *Rhizopus arrizus*: Δ DOC: 143 mg/l; Δ DOC (PCL): 1989 mg/l

Exemplo 9

486,6 g de 1,4-butanodiol, 240 g de Lutrol® E 400 (BASF, polietilenoglicol com peso molecular de 400 g/mol), 388 g de DMT, 3,1 g de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico e 1 g de TBOT foram colocados num balão de três tubuladuras e foram aquecidos sob atmosfera de azoto, com agitação lenta, até aos 180 °C. Nesta operação removeu-se por destilação o metanol formado durante a reacção de transesterificação. Depois foram adicionados 75 g de ácido adípico e 43,5 g de ácido láctico aquoso a 91 % em peso. No período de 2 h aqueceu-se a 200 °C com aumento da velocidade de agitação. Depois a pressão foi reduzida gradualmente para 5 mbar e a 210 °C foi mantida durante 1 h a < 2 mbar, tendo-se removido por destilação a água formada durante a reacção de condensação e o etilenoglicol excedentário.

Índice de OH: 14 mg de KOH/g

IA: 0,3 mg de KOH/g

Teste enzimático com *Rhizopus arrizus*: Δ DOC: 193 mg/l; Δ DOC (PCL): 1989 mg/l

Exemplo 10

150 g do polímero do exemplo 3 foram aquecidos sob atmosfera de azoto a 180 °C. Depois adicionou-se, sob agitação, no espaço de 15 min 1,15 g de diisocianato de hexametileno e prosseguiu-se a agitação durante mais 30 min.

Produto após a adição de HDI:

IA: 112 g/ml

Lisboa, 15 JUN. 2001



Dra. Maria Silvana Ferreira
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 50 - 4º - 1250 - 163 LISBOA
Telefs. 213 851339 - 2138150 50

REIVINDICAÇÕES

1. Ésteres polietéricos P1 biodegradáveis, que podem ser obtidos através da reacção de uma mistura constituída essencialmente por

(a1) uma mistura constituída essencialmente por

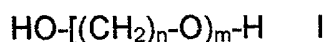
40 a 70 % em mole de ácido adípico ou de derivados deste formadores de ésteres ou misturas destes,

30 a 60 % em mole de ácido tereftálico ou dos derivados deste formadores de ésteres ou misturas destes e

0 a 5 % em mole de um composto contendo grupos sulfonato, (a2)
uma mistura de compostos di-hidroxilados, constituída essencialmente por

(a21) entre 15 e 99,8 % em mole de um composto di-hidroxilado, seleccionado do grupo constituído por alcanodióis-C₂-C₆ e cicloalcanodióis-C₅-C₁₀,

(a22) entre 85 e 0,2 % em mole de um composto di-hidroxilado contendo funções éter de acordo com a fórmula I



em que n representa 2, 3 ou 4 e m representa um número inteiro entre 2 e 250 ou misturas destes,

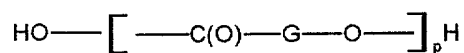
em que se estabelece uma proporção molar de (a1) para (a2) entre os limites de 0,4:1 e 1,5:1, com a condição de que o éster polietérico P1 apresente um peso molecular (M_n) entre os limites de 5000 e 80000 g/mol, um índice de viscosidade entre 30 e 450 g/ml (medidos em o-dicloro-benzeno/fenol (proporção em peso 50/50) a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico P1, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre 50 e 200 °C e com a condição adicional de que se utilize entre 0

e 50 % em mole, relativamente à quantidade molar dos componentes (a1) utilizados, de um composto D com pelo menos três grupos capazes da formação de ésteres para a preparação do éster polietérico P1.

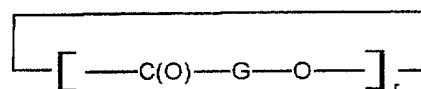
2. Éster polietérico Q1 biodegradável, com um peso molecular (M_n) entre os limites de 5000 e 10000 g/mol, um índice de viscosidade entre os limites de 30 e 450 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50), a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico Q1, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre os 50 e 235 °C, que pode ser obtido através da reacção de uma mistura constituída essencialmente por

- (c1) um éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1,
 (c2) 0,01 a 50 % em peso relativamente a (c1), de um ácido hidroxicarboxílico B1,

em que o ácido hidroxicarboxílico B1 é definido através das fórmulas IIa ou IIb



IIa



IIb

em que p representa um número inteiro entre 1 e 1500 e r representa um número inteiro entre 1 e 4 e G representa um resíduo seleccionado do grupo constituído por fenileno, $-(\text{CH}_2)_k-$, em que k representa um número inteiro entre 1 e 5, $-\text{C(R)H}-$ e $-\text{C(R)HCH}_2$, em que R representa metilo ou etilo e

- (c3) 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.
3. Éster polietérico Q2 biodegradável, com um peso molecular (M_n) entre os limites de 6000 e 80000 g/mol, um índice de viscosidade entre os limites de 30 e 450 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50), a uma concentração de 0,5 % em peso de éster polietérico Q2, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre os 50 e 200 °C, que

pode ser obtido através da reacção de uma mistura constituída essencialmente por

- (d1) de 95 a 99 % em peso de éster polietérico P1, de acordo com a reivindicação 1
- (d2) de 0,1 a 5 % em peso de um diisocianato C1 e
- (d3) de 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.

4. Polímero biodegradável T1 com um peso molecular (M_n) entre os limites de 10000 e 100000 g/mol, um índice de viscosidade entre os limites de 30 e 450 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50), a uma concentração de 0,5 % em peso de polímero T1, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre os 50 e 235 °C, que pode ser obtido através da reacção do éster polietérico Q1 de acordo com a reivindicação 2 com (e1) 0,1 a 5 % em peso relativamente ao éster polietérico Q1, diisocianato C1 bem como com (e2) 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação do éster polietérico Q1 através do éster polietérico P1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.

5. Polímero T2 biodegradável, com um peso molecular (M_n) entre os limites de 10000 e 10000 g/mol, com um índice de viscosidade entre os limites de 30 e 450 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50), a uma concentração de 0,5 % em peso de polímero T2, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre os 50 e 235 °C, que pode ser obtido através da reacção do éster polietérico Q2, de acordo com a reivindicação 3, com

- (f1) 0,01 a 50 % em peso, relativamente ao éster polietérico Q2, de um ácido hidroxicarboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2, bem como com
- (f2) 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação do éster polietérico Q2 através do éster polietérico P1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.

6. Polímero T3 biodegradável, com um peso molecular (M_n) entre os limites de 10000 e 100000 g/mol, com um índice de viscosidade entre os limites de 30 e 450 g/ml (medidos em o-diclorobenzeno/fenol (proporção em peso 50/50), a uma concentração de 0,5 % em peso de polímero T3, a uma temperatura de 25 °C) e um ponto de fusão entre os 50 e 235 °C, que pode ser obtido através da reacção de
- (g1) uma mistura constituída essencialmente por éster polietérico P1, de acordo com a reivindicação 2, e 0,01 a 50 % em peso relativamente ao éster polietérico P1, de um ácido hidroxicarboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2 ou
- (g2) uma mistura constituída essencialmente por ésteres polietéricos P1 que apresentam composições diferentes entre si,
- com 0,1 a 5 % em peso, relativamente à quantidade do éster polietérico, do diisocianato C1 utilizados, bem como
- com 0 a 5 % em mole, relativamente a cada quantidade molar do componente (a1) utilizada na preparação dos ésteres polietéricos empregues (g1) a (g2), de composto D de acordo com a reivindicação 1.
7. Massas moldáveis termoplásticas biodegradáveis T4, que podem ser obtidas através de mistura de um modo conhecido em si de
- (h1) 99,5 a 0,5 % em peso de éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1 ou éster polietérico Q2 de acordo com a reivindicação 3 com
- (h2) 0,5 a 99,5 % em peso de ácido hidroxicarboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2.
8. Processo para a preparação do éster polietérico biodegradável P1 de acordo com a reivindicação 1 de um modo conhecido em si, caracterizado por se fazer reagir uma mistura constituída essencialmente por
- (a1) uma mistura constituída essencialmente por

40 a 70 % em mole de ácido adípico ou de derivados deste formadores de ésteres ou misturas destes,

30 a 60 % em mole de ácido tereftálico ou dos derivados deste formadores de ésteres ou misturas destes e

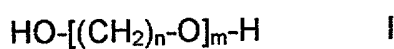
0 a 5 % em mole de um composto contendo grupos sulfonato

e

(a2) uma mistura de compostos di-hidroxiados, constituída essencialmente por

(a21) entre 15 e 99,8 % em mole de um composto di-hidroxiado, seleccionado do grupo constituído por alcanodióis- C_2-C_6 e cicloalcanodióis- C_5-C_{10} ,

(a22) entre 85 e 0,2 % em mole de um composto di-hidroxiado contendo funções éter de acordo com a fórmula I



em que n representa 2, 3 ou 4 e m representa um número inteiro entre 2 e 250 ou misturas destes,

seleccionando-se a proporção molar de (a1) para (a2) entre os limites de 0,4:1 e 1,5:1 e

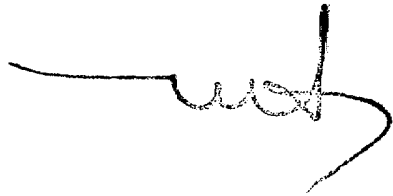
de 0,01 a 5 % em mole, relativamente à quantidade molar dos componente (a1) utilizado, de composto D de acordo com a reivindicação 1.

9. Processo para a preparação do éster polietérico biodegradável Q1 de acordo com a reivindicação 2 de um modo conhecido em si, caracterizado por se fazer reagir

(c1) um éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1

(c2) 0,01 a 50 % em peso relativamente a (c1) de um ácido hidroxi-carboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2 e

- (c3) 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.
10. Processo para a preparação do éster polietérico biodegradável Q2 de acordo com a reivindicação 3 de um modo conhecido em si, caracterizado por se fazer reagir uma mistura constituída essencialmente por
- (d1) de 95 a 99,9 % em peso de éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1
- (d2) de 0,1 a 5 % em peso de um diisocianato C1 e
- (d3) de 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.
11. Processo para a preparação dos polímeros biodegradáveis T1 de acordo com a reivindicação 4, de um modo conhecido em si, caracterizado por se fazer reagir um éster polietérico Q1 de acordo com a reivindicação 2 com
- (e1) 0,1 a 5 % em peso relativamente ao éster polietérico Q1, de diisocianato C1 bem como com (e2) 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1, bem como de éster polietérico Q1, de composto D de acordo com a reivindicação 1.
12. Processo para a preparação dos polímeros biodegradáveis T2 de acordo com a reivindicação 5 de um modo conhecido em si, caracterizado por se fazer reagir um éster polietérico Q2 de acordo com a reivindicação 3 com
- (f1) 0,01 a 50 % em peso, relativamente ao éster polietérico Q2, de um ácido hidroxicarboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2, bem como com
- (f2) 0 a 5 % em mole, relativamente ao componente (a1) da preparação de P1 bem como do éster polietérico Q2, de composto D de acordo com a reivindicação 1.
13. Processo para a preparação dos polímeros biodegradáveis T3 de acordo



com a reivindicação 6, de um modo conhecido em si, caracterizado por se fazer reagir

(g1) uma mistura constituída essencialmente por éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1 e 0,01 a 50 % em peso, relativamente ao éster polietérico P1, de ácido hidroxicarboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2, ou

(g2) uma mistura constituída essencialmente por ésteres polietéricos P1 que apresentam composições diferentes entre si

com 0,1 a 5 % em peso, relativamente à quantidade do éster polietérico, de diisocianato C1 utilizados, bem como

com 0 a 5 % em mole, relativamente a cada quantidade molar do componente (a1) utilizada na preparação dos ésteres polietéricos empregues (g1) a (g2), de composto D de acordo com a reivindicação 1.

- 14.** Processo para a preparação das massas moldáveis termoplásticas biodegradáveis T4 de acordo com a reivindicação 7, de um modo conhecido em si, caracterizado por se misturar

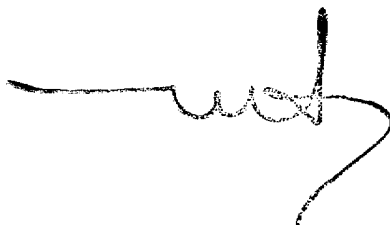
99,5 a 0,5 % em peso de éster polietérico P1 de acordo com a reivindicação 1 ou de éster polietérico Q2 de acordo com a reivindicação 3 com

0,5 a 99,5 % em peso de um ácido hidroxicarboxílico B1 de acordo com a reivindicação 2.

- 15.** Utilização dos polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7 ou preparados de acordo com as reivindicações 8 a 14 para a preparação de corpos moldados susceptíveis de serem transformados em composto.

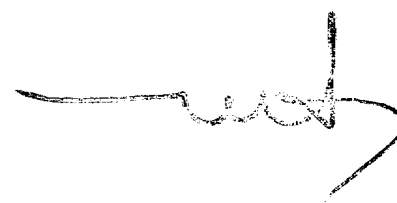
- 16.** Utilização dos polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7 ou preparados de acordo com as reivindicações 8 a 14 para a preparação de substâncias adesivas.

- 17.** Corpos moldados susceptíveis de serem transformados em composto, que



podem ser obtidos a partir de polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7.

18. Substâncias adesivas, que podem ser obtidas a partir de polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7.
19. Utilização dos polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7 ou preparados de acordo com as reivindicações 8 a 14 para a preparação de *blends* biodegradáveis, contendo essencialmente os polímeros de acordo com a presente invenção e amidos.
20. *Blends* biodegradáveis, que podem ser obtidas a partir de polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7.
21. Processo para a preparação de *blends* biodegradáveis de acordo com a reivindicação 20 de um modo conhecido em si, caracterizado por se misturarem amidos com os polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6.
22. Utilização dos polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7 ou preparados de acordo com as reivindicações 8 a 14 para a preparação de espumas biodegradáveis.
23. Espumas biodegradáveis, que podem ser obtidas a partir de polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7.
24. Utilização dos polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7 ou preparados de acordo com as reivindicações 8 a 14 para a preparação de agentes de revestimento de papel.

- 
25. Agentes de revestimento de papel, que podem ser obtidos a partir de polímeros biodegradáveis de acordo com as reivindicações 1 a 6 ou das massas moldáveis termoplásticas de acordo com a reivindicação 7.
26. Polímero P1 biodegradável de acordo com a reivindicação 1, em que o composto D é utilizado numa quantidade de 0,01 a 4 % em mole, relativamente ao componente (a1).
27. Polímero Q2 biodegradável de acordo com a reivindicação 3, que pode ser obtido através da reacção de uma mistura de 95 a 99,9 % em peso de um poliéter P1 de acordo com a reivindicação 26 e de 0,1 a 5 % em peso de um diisocianato C1.

Lisboa, 15 JUN. 2001



Dra. Maria Silvana Ferreira
Agente Oficial do Estado Industrial
R. Castilho, 50 - 2.º - 1600-163 LISBOA
Telefs. 213 851359 - 2138150 50