

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94 659

REQUERENTE: WARNER-LAMBERT COMPANY, norte-americana,
estabelecida 201 Tabor Road, Morris Plains
New Jersey 07950, Estados Unidos da Amé-
ra

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES
DE MISTURAS POLIMERICAS POSSUINDO AMIDO
DESESTRUTURADO E DE PRODUTOS QUE AS CONTEM"

INVENTORES: Dr. Jean-Pierre Sachetto, Dr. Jakob Silbiger
e Dr. David John Lentz.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.


Estados Unidos América - 18 de Julho de 1989 sob os
números de série 407,644 e 449,314.

Descrição referente à patente de invenção de WARNER-LAMBERT COMPANY, norte-americana, industrial e comercial, estabelecida em 201 Tabor Road, Morris Plains, New Jersey 07950, Estados Unidos da América, (inventores: Dr. Jean-Pierre Sachetto, residente na Suíça, Dr. David John Lentz, residente nos E.U.A. e Dr. Jakob Silbiger, residente na Suíça), para "PROCESSO PARA APREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE MISTURAS POLIMÉRICAS POSSUINDO AMIDO DESESTRUTURADO E DE PRODUTOS QUE AS CONTÊM".

DESCRIÇÃO

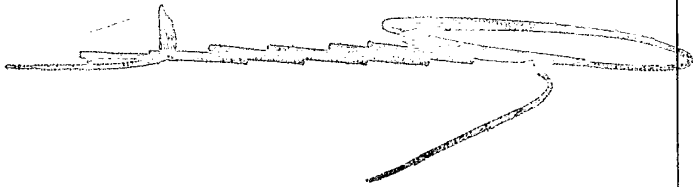
A presente refere-se a composições poliméricas susceptíveis de serem submetidas a calor e pressão de modo a formarem produtos que possuem estabilidade dimensional e propriedades físicas melhoradas e a pré-misturas úteis para a preparação dessas composições. Essas composições e pré-misturas são constituídas por amido desestruturado e por outros polímeros conformz adiante descrito.

Sabe-se que o amido natural existente nos produtos de origem vegetal e que contem uma quantidade definida de água, pode ser tratado a uma temperatura elevada e



num volume fechado, a pressões elevadas, de modo a proporcionar um produto fundido. O processo efectua-se convenientemente numa máquina de moldagem por injeccção ou numa extrusora,. A alimentação do amido faz-se por tremonha sobre um veio rotativo de movimento helicoidal alternado . O material move-se ao longo do veio em direcção à extremidade. Durante este processo a temperatura aumenta por acção de caloríferos externos colocados no exterior do tambor e pela acção das forças de corte do veio. A partir da zona de alimentação e continuando para a zona de compressão, a substância constituida por particulas diminutas funde gradualmente. Depois é transportada através da zona de regulação, onde ocorre a homogeneização da substância fundida, até à extremidade do veio. O material fundido que se encontra na extremidade ainda pode ser tratado depois por moldagem por injeccção ou por extrusão ou por qualquer outra técnica conhecida utilizada para tratar substâncias termoplásticas fundidas, de modo a proporcionar produtos com uma configuração adequada.

Este tratamento que se encontra descrito no Pedido de Patente Europeia Nº. 84 300 940.8 (Publicação Nº. 118240), indicando-se aqui aquela patente a título de referência , proporciona um amido substancialmente desestruturado. Conforme descrito na patente anteriormente referida, a razão para que assim seja reside no facto de o amido ser aquecido a uma temperatura superior à temperatura de transição de amorfismo e superior às temperaturas de fusão dos seus componentes. Em consequência, ocorre um fenómeno de fusão e de desordenamento da estrutura molecular dos grânulos de amido, obtendo-se um amido substancialmente desestruturado. A expressão "amido desestruturado" define o amido que se obtem pela formação dessas substância fundida termoplástica. Faz-se também referência aos Pedido de Patente Europeia Nº. 88810455.1 (Publicação Nº. 298920), Nº. 88810548.3 (Publicação Nº. 304401) e Nº 89810046.6 (Publicação Nº. 326 517) os quais descrevem também amido desestruturado, métodos para a sua produção e suas utilizações. Estes pedidos de patente são também aqui a título



de referência.

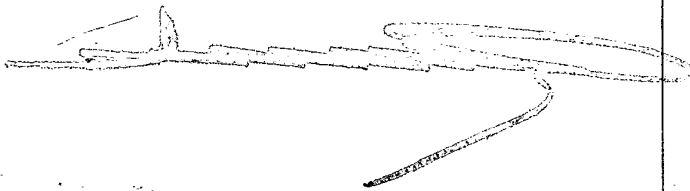
É preferível que o amido desestruturado utilizado na presente invenção seja aquecido a uma temperatura suficientemente elevada e durante um período de tempo suficientemente longo, de tal modo que a análise de transição endotérmica específica tal como representada pela curva de calorimetria de varrimento diferencial (CVD) indique o desaparecimento do pico relativamente estreito específico imediatamente antes da degradação oxidativa e térmica, conforme descrito no já referido Pedido de Patente Europeia Nº. 89810046.6 (Publicação Nº. 326 517).

O amido desestruturado é um material novo útil para muitas aplicações. Uma propriedade importante é a sua biodegradabilidade. Todavia, quando exposto ao ar húmido, o amido desestruturado extrai água do ar aumentando desse modo o seu teor em humidade. Consequentemente, um produto de determinada configuração feito com amido desestruturado pode, sob determinadas condições a sua estabilidade dimensional. Por outro lado, um produto desse tipo pode secar em ambientes com fraca humidade e tornar-se quebradiço.

O amido termoplástico possui um conjunto único de propriedades e, embora podendo ser muito úteis, podem limitar a sua utilidade nos casos em que se pretenda um polímero mais macio, mais elástico, mais duro ou mais resistente.

O amido termoplástico referido pode ser extrudido e moldado de modo a proporcionar diversos objetos de configuração e perfis úteis. Todavia, os parâmetros de processamento tais como o teor em água, a temperatura e a pressão são críticos e devem ser estritamente controlados de modo a proporcionar produtos de qualidade reprodutível. Isto constitui outra desvantagem para diversas aplicações.

No sentido de se ultrapassar estas limitações potenciais é conveniente aumentar a estabilidade dimensional para um intervalo de variação da humidade mais am-



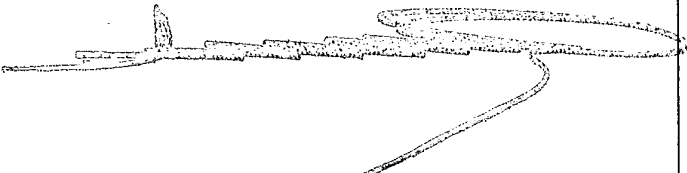
plo; aumentar a resistência (medida através da energia necessária para fracturar); aumentar a elasticidade (medida pela alongação); diminuir a rigidez do polímero (medida pelo módulo de Young) e aumentar a dureza .

O alargamento da latitude de processamento aumenta a variedade de configurações e de compósitos e diminui a necessidade de controlos apertados. Em consequência também seria útil melhorar o controlo da durabilidade do produto fundido, por exemplo, aumentando a latitude de processamento para extrusão, para moldagem por injeção, para insuflação de películas ou para trefilar fibras e para controlar a aderência e a adesão da superfície a outros substratos.

Os materiais termoplásticos convencionais são polímeros substancialmente insolúveis em água e hidrofóbicos os quais são processados convencionalmente na ausência de água e de materiais voláteis. Pelo contrário, o amido forma um produto fundido na presença de água mas decompõe-se a uma temperatura elevada, isto é, próximo de 240°C. Em consequência seria de esperar que um tal produto de amido fundido não pudesse ser utilizado como componente termoplástico em conjunto com materiais poliméricos substancialmente insolúveis em água e hidrofóbicos, não só pelo facto de o amido formar um produto fundido em presença de água conforme descrito antes, mas também devido à sua estrutura química e à sua natureza hidrofílica.

Descobriu-se agora que o amido ao ser aquecido em volume fechado conforme anteriormente descrito para formar um produto fundido de amido desestruturado, é substancialmente compatível, em todo o seu processamento, com produtos fundidos formados por polímeros termoplásticos substancialmente solúveis em água e hidrofóbicos e que os dois tipos de materiais fundidos apresentam uma interessante combinação de propriedades, especialmente após a solidificação da substância fundida.

Um aspecto muito importante reside



na surpreendente estabilidade dimensional melhorada desse amido desestruturado misturado com aqueles materiais termoplásticos hidrofóbicos. Tais composições poliméricas encontram-se descritas no Pedido de Patente Europeia co-pendente Nº 89810078.9 (Publicação Nº 327505) a qual aqui se indica a título de referência. Embora os produtos feitos a partir dessas composições possuam uma estabilidade dimensional superior à dos produtos feitos a partir apenas de amido desestruturado as propriedades físicas das composições ali descritas não são tão boas quanto seria desejável para algumas utilizações. Em particular, é importante que os produtos feitos de composições de amido desestruturado possuam uma durabilidade suficiente e uma estabilidade dimensional de modo a satisfazerem a função que se pretende, continuando a ser biodegradáveis descartados.

Descobriu-se agora que os produtos feitos a partir desses amidos desestruturados misturados com materiais termoplásticos hidrofóbicos, tal como agora descrito, apresentam um surpreendente acréscimo em todas ou numa parte das suas propriedades físicas e no compostamento dos seus produtos de fusão, de modo a ultrapassar as limitações referidas antes. Além disso, descobriu-se surpreendentemente que muitas das misturas agora descritas apresentam uma estabilidade dimensional significativamente melhorada, quando expostos ao ar húmido, comparativamente com o amido desestruturado não misturado, ao mesmo tempo que mantem um surpreendente elevado grau de desintegração em contacto com água o que origina consequentemente um elevado grau de biodegradabilidade.

No sentido de se conseguir obter essas propriedades descobriu-se que era útil preparar composições poliméricas constituídas por:

- a) amido desestruturado,
- b) pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído por polimeros de polialqui-

leno-imina e por copolímeros de polialquileno-imina (aqui referidos como "componente b)"), e facultativamente

- c) um polímero substancialmente insolúvel em água diferente dos definidos como componente b).

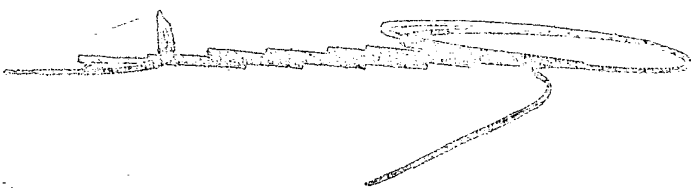
De acordo com um dos seus aspectos a presente invenção refere-se a uma composição constituída por amido desestruturado e pelo componente b). Esta composição é útil para a preparação de produtos acabados, mas é essencialmente útil como uma "pré-mistura" para combinação com o polímero substancialmente insolúvel em água,. De acordo com um segundo aspecto a presente invenção engloba a composição ternária de amido desestruturado, de componente b) e de pelo menos um polímero substancialmente insolúvel em água (componente C)). Estas composições podem estar na forma de misturas pulverulentas dos componentes, de substâncias fundidas ou no estado sólido. A presente invenção refere-se também aos métodos para a preparação e utilização das duas composições anteriormente descritas e engloba os produtos acabados com elas formados.

As composições de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção são constituídas por:

- a) amido desestruturado, e
- b) pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído por polímeros de polialsuileno-imina e por copolímeros de polialquileno-imina.

Essas composições poliméricas podem conter facultativamente outros aditivos.

Especificamente, de acordo com o seu primeiro aspecto a presente invenção refere-se a uma composição polimérica susceptível de ser utilizada para a preparação de produtos que possuem uma substancial estabilidade dimensional, constituída por:

- 
- a) amido desestruturado, e
- b) pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituido por polímeros de polialquileno-imina e por copolímeros de polialquileno-imina; encontrando-se os referidos polímeros e copolímeros presentes numa quantidade eficaz para melhorar as propriedades físicas dos referidos produtos (essa quantidade é frequentemente referida nesta memória descritiva como "quantidade eficaz" do componente b).

De preferência esta composição polimérica incorpora adicionalmente pelo menos im componente c):

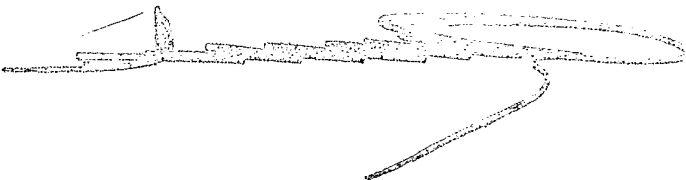
- c) um polímero termoplástico substancialmente insolúvel em água o qual não se encontra abrangido pela definição atribuida aos compostos agora definidos como sendo o componente b).

A presente invenção engloba as referidas composições poliméricas na forma de misturas pulverulentas dos seus componentes, na forma de substâncias fundidas ou no estado sólido.

O componente b) é escolhido agora descrito de modo a ser substancialmente compatível com o amido e de modo a promover também a compatibilidade do componente c) com a combinação de amido e de componente b).

A presente invenção refere-se também a um método para a preparação das referidas composições poliméricas no estado fundido ou no estado sólido e também a um método para a preparação de produtos finais de configuração adequada a partir das referidas composições poliméricas, abrangendo também os referidos artigos acabados resultantes feitos com essas composições .

As composições poliméricas de acordo com a presente invenção são preparadas misturando amido desestruturado, o componente b) e opcionalmente o componente c)

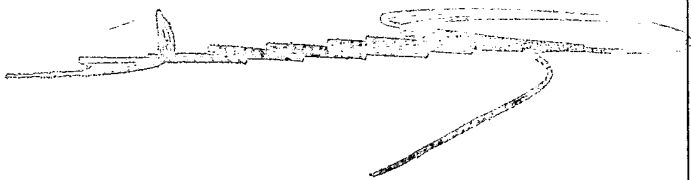


e quaisquer outros aditivos. Esta mistura é aquecida depois em volume fechado, a temperaturas elevadas, até se obter uma substância fundida homogênea, podendo com ela produzir-se produtos finais de configuração adequada.

Existe um método alternativo para a preparação de composições poliméricas de acordo com a presente invenção que consiste no seguinte: Aquece-se o amido que se encontra em condições de ser desestruturado, num volume fechado, a temperaturas elevadas e a pressões elevadas durante um período de tempo suficiente para desestruturar esse amido e para formar uma substância; adiciona-se o componente b) e também outro polímero ou polímeros e/ou aditivos, antes, durante ou após essa desestruturação do amido; e mantém-se o aquecimento da mistura até se obter uma substância fundida homogênea. É preferível que o componente b) e, se desejado, o componente c), e bem assim os outros aditivos, sejam combinados com o amido e que com essa combinação se obtenha uma substância. O amido desta combinação pode estar já total ou parcialmente desestruturado ou essa desestruturação pode ocorrer durante a formação da substância fundida.

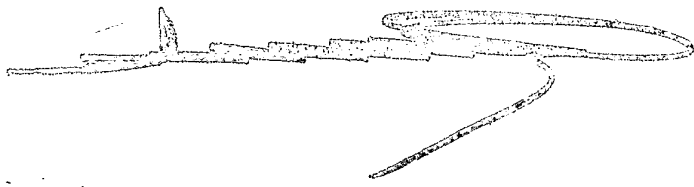
A presente invenção refere-se também ao método de processamento da referida composição polimérica sob condições de controlo do teor em água, temperaturas e pressão, de modo a proporcionar uma substância fundida termoplástica, sendo esse método de processamento qualquer processo conhecido tal como, por exemplo, a moldagem por injeção, a moldagem por insuflação, a extrusão, a coextrusão, a moldagem por compressão, modelação no vácuo, termo-moldação ou por processamento de espuma,. Todos estes processos são referidos colectivamente daqui em diante pelo termo "modelação".

O termo "amido" aqui utilizado engloba os amidos praticamente não modificados quimicamente tais como, por exemplo, os hidratos de carbono de origem natural, e de origem vegetal, constituídos principalmente por amilose e/ou amilopectina. Esses amidos podem ser extraídos de diver-



sas plantas, indicando-se a título de exemplo as batatas, o arroz, a tapioca, os cereais (milho), ervilhas e outros cereais tais como o centeio, a aveia e o trigo. Dá-se preferência ao amido obtido a partir de batatas, milho, trigo ou arroz. Considera-se englobadas as misturas de amidos obtidos a partir daquelas fontes. Esse termo engloba também os amidos modificados fisicamente tais como os amidos gelatinizados ou cozidos, os amidos com um valor modificado de acidez (pH), por exemplo, em que se adicionou ácido para diminuir a sua acidez para um valor compreendido entre 3 e 6 aproximadamente. Engloba também os amidos, por exemplo, o amido de batata nos quais os iões divalentes tais como os iões Ca^{+2} ou Mg^{+2} associados aos grupos fosfato foram parcial ou totalmente eliminados do amido ou facultativamente os amidos em que os iões presentes nesse amido foram substituídos parcial ou totalmente por iões mono- ou poli-valentes do mesmo tipo ou de tipo diferente. Engloba também os amidos pré-extrudidos, conforme descrito no Pedido de Patente Europeia anteriormente referido com o Nº 89810046.6 (Publicação Nº 326 517).

Conforme se descreveu antes, descobriu-se que os amidos, por exemplo com um teor em água compreendido no intervalo entre 5 e 40% em peso, tomando como base o peso da composição, sofrem uma transição endotérmica restrita e específica ao serem aquecidos a temperaturas elevadas e num volume fechado, imediatamente antes da modificação endotérmica caracterizada da degradação oxidativa e térmica. A transição endotérmica específica pode ser determinada por análise calorimétrica de varrimento diferencial (CVD) e é indicada no diagrama CVD por um pico relativamente estreito e específico imediatamente antes da característica endotérmica de degradação oxidativa e térmica. O pico desaparece logo que haja ocorrido a transição endotérmica específica referida. O termo "amido" engloba também os amidos tratados em que a referida transição endotérmica específica haja já ocorrido. Esse tipo de amido encontra-se descrito no Pedido de Patente Europeia Nº 89810046.6 (Publicação Nº 326 517).



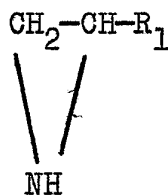
Embora actualmente a desestruturação do amido exija a presença de água no intervalo já referido, as composições da presente invenção contêmplam também a utilização de amido desestruturado preparado por outros métodos por exemplo, sem utilização de água.

O teor em água dessas composições de amido/água encontra-se preferencialmente compreendido entre 5 e 40% de água, tomando como referência o peso do componente amido/água, e preferencialmente está compreendido entre 5 e 30%. Todavia, no sentido de se trabalhar com material próximo do seu equilíbrio em teor de água o qual é atingido quando finalmente fica em exposição à atmosfera livre, deve utilizar-se no processamento e dá-se preferência a um teor em água compreendido entre 10 e 22%, e preferencialmente compreendido entre 14 e 18% em peso, sendo o cálculo efectuado como base o componente amido/água.

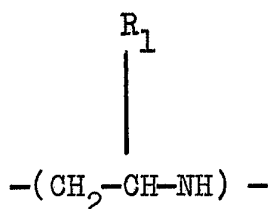
Os compostos do componente b) são seleccionados entre o grupo constituido por polialquileno-iminas e por copolímeros de polialquileno-imina.

As polialquileno-iminas são poliamidas derivadas de precursores de amida ciclica. Esses precursores são amidas ou amidas secundárias ou terciárias. As polialquileno-iminas são conhecidas e encontram-se descritas, por exemplo, na "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering John Wiley & Sons, Volume 1, páginas 680 ff (1987)",.

As poliaminas do componente b) podem ser derivadas de etileno-iminas insubstituidas ou substituidas (aziridinas)



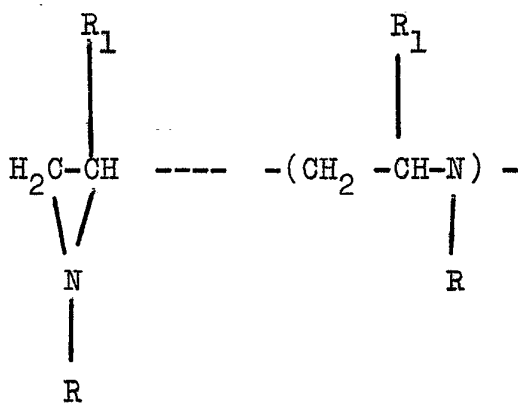
suportando um polímero de fórmula



em que

R_1 representa H ou CH_3 ; preferencialmente H;
na forma de um polímero linear, possuindo geralmente
um peso molecular médio (M_w) compreendido entre 25 000 e
430 000, ou um polímero ramificado possuindo um peso molecu-
lar médio compreendido entre 300 e 100 000.

Outras poli-iminas úteis podem ser
derivadas de etileno-iminas N-substituídas, de acordo com
o seguinte:



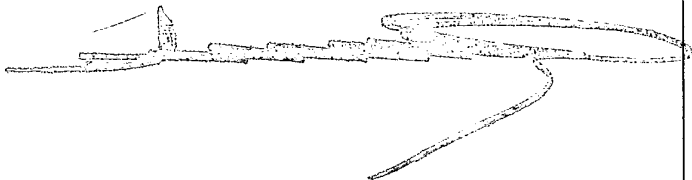
em que R_1 representa metilo ou hidrogênio, preferencialmente
hidrogênio e em que R tem o significado indicado no Quadro 1.

QUADRO 1

Nº	monómero	peso molecular do polímero (M_w)
1a	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$	25,000-430,000 (linear)
1b	"	300-100,000 (ramificado)
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{NR} \end{array} \quad \text{R}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Ca. 2,000
3	" $\text{R}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	Ca. 2,000
4	" $\text{R}=\text{COCH}_3$	Ca. 24,000-40,000
5	" $\text{R}=-\text{COC}_2\text{H}_5$	Ca. 24,000-40,000
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{-N-R} \quad \text{R=H} \end{array}$	Ca. 300-100,000
7	" $\text{R}=\text{CH}_3$	Ca. 2,000
8	" $\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Ca. 2,500

Em princípio essas poli-iminas que possuem grupos NH de reação livre, podem ser submetidas a uma reação diferente, tal como a acilação e a arilação.

Essas poli-iminas também são conhecidas de per-si, podendo ser usados como componente b) de acordo com a presente invenção.



Os diferentes copolímeros de alquilenos-íminas podem ser copolímerizados em conjunto. São também conhecidas numerosos copolímeros de enxertia. Também se podem usar esses compostos como componente b), de acordo com a presente invenção.

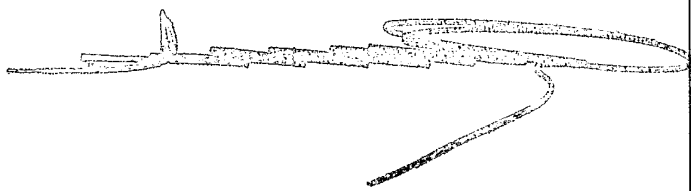
São preferíveis como componente b) as polialquilenos-íminas derivadas de pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído por alquilenos-ímina N-substituída e 2-metil-etileno-ímina.

Ainda mais preferenciais como componente b) são as polialquilenos-íminas derivadas de pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído por etileno-ímina, N-acetil-etileno-ímina (contendo o grupo $=N-CO-CH_3$) e N-propionil-etileno-ímina (contendo o grupo $=N-CO-C_2H_5$).

Conforme referido antes, a composição polimérica contendo os componentes a) e b) possui opcionalmente um ou vários polímeros hidrofóbicos substancialmente insolúveis em água (componente c) e ainda outros aditivos .

O componente c) é um polímero substancialmente insolúvel em água ou uma mistura desses polímeros substancialmente insolúveis em água. De preferência o componente c) encontra-se presente numa quantidade eficaz para melhorar as propriedades físicas dos produtos feitos a partir da composição da presente invenção (essa quantidade é frequentemente referida como "quantidade eficaz" de componente c)), por exemplo aumentar a estabilidade dimensional dos produtos finais produzidos a partir desta composição ou ajustar o grau de biodegradabilidade.

Tal como agora utilizado, o termo "polímero termoplástico substancialmente insolúvel em água" é um polímero que absorve preferencialmente menos do que 10% de água, mais preferencialmente menos do que 5% de água por 100 g de polímero à temperatura ambiente e ainda

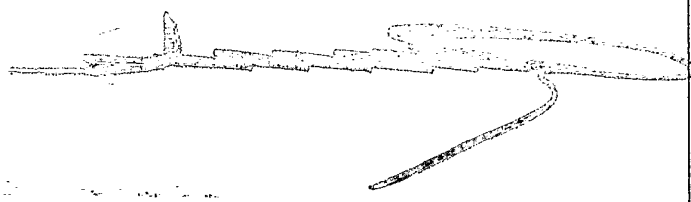


mais preferencialmente menos do que 2% de água por 100 g de polímero à temperatura ambiente.

São exemplos de materiais termoplásticos substancialmente insolúveis em água as poliolefinas tais como o polietileno (PE), os poli-isobutilenos, os polipropilenos; os polímeros vinílicos tais como os acetatos de polivinilo; os polistirenos; os poliácridonitrilos (PAN); os poliácridatos ou polimetacrilatos substancialmente insolúveis em água; os poliacetais; os policondensados termoplásticos tais como as poliamidas (PA); os poliésteres, os poliuretanos, os policarbonatos, os tereftalatos de polialquilenos; os éteres poliariílicos; e os óxidos de polialquileno de elevada massa molar substancialmente insolúveis em água ou cristalizáveis tais como os polímeros ou os copolímeros de óxido de etileno e de óxido de propileno.

Engloba-se também os copolímeros termoplásticos essencialmente insolúveis em água tais como os copolímeros de alquileno/éster vinílico, de preferência os copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EAV); os copolímeros de etileno/álcool vinílico (EALV); os copolímeros de alquileno/acrilatos ou metacrilato preferencialmente os copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA); os copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EAE); os copolímeros de etileno/acrilato de metilo (EAM); os copolímeros de ABE (AB/estireno); os copolímeros de estireno/acrilonitrilo (EAN), os copolímeros de ésteres de ácido acrílico/acrilonitrilo; os copolímeros de acrilamida/acrilonitrilo; os copolímeros de bloco de amida/éteres e de amida/ésteres; os copolímeros de bloco de uretano-éteres e de uretano-ésteres; assim como as suas misturas.

Entre estes dá-se preferência aquelas que fundem num determinado intervalo de temperaturas de processamento, de preferência compreendidas entre 95°C e 260°C, preferencialmente compreendidas entre 95°C e 220°C e mais preferencialmente compreendidas entre 95°C e 190°C.



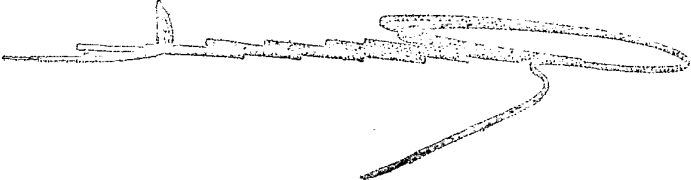
Também são preferíveis os polímeros que contêm grupos polares tais como os grupos éter, amida ou uretano. Esses polímeros englobam, por exemplo, os copolímeros de etileno, de propileno ou de isobutileno com compostos vinílicos tais como os copolímeros de etileno/álcool vinílico (EALV), os copolímeros de estireno/acrilonitrilo (EAN); os copolímeros de bloco de amida/éteres, e de amida/ésteres; os copolímeros de bloco de uretano/éteres, e de uretano/ésteres; e também as suas misturas.

Esses polímeros termoplásticos substancialmente insolúveis em água podem ser adicionados em quaisquer quantidades desejadas conforme agora descrito.

Esses polímeros podem ser utilizados em qualquer forma conhecida. O seu peso molecular também é geralmente conhecido na especialidade. Também é possível utilizar polímeros de peso molecular relativamente baixo (oligômeros). A escolha de um peso molecular particular é um assunto que deve ser otimizado e sujeito a experiência de rotina que são do conhecimento dos especialistas na matéria.

Na composição de acordo com a presente invenção os dois componentes a) e b) ou os três componentes a), b) e c) adicionam-se sempre até 100% e os valores dos componentes adiante indicados (em percentagem) referem-se a uma soma de 100%.

A proporção entre amido desestruturado e o componente b) e opcionalmente entre aquele e a soma dos componentes b) e c) está compreendida entre 1:99 e 99:1. Todavia, é preferível que o amido desestruturado contribua visivelmente para as propriedades do produto final. Em consequência, é preferível que o amido desestruturado se encontre presente numa quantidade de pelo menos 20%, mais preferencialmente cerca de 56% e ainda mais preferencialmente no intervalo compreendido entre 70% e 90% em peso da composição total. Isto é, a soma dos componentes b) e c) encontram-se presentes em quantidades da ordem dos 80% ou inferiores, mais preferenci



almente menores ou iguais do que 40% e ainda mais preferencialmente no intervalo compreendido entre 30% e 10% em peso da composição total.

A proporção do amido desestruturado do componente b) varia preferencialmente entre 99:1 e 60:40, preferencialmente entre 98:2 e 70:30. Mais preferencialmente tem uma proporção compreendida entre 90:10 e 80:20.

O componente b) é um material relativamente polar, . A sua existência nas composições da presente invenção em combinação com o componente c) permite-mhe misturar-se mais rapidamente com um componente c) de maior polaridade do que com um de menor polaridade. Em consequência com componente c) de maior polaridade será necessário utilizar quantidades relativamente menores de componente b) do que com os componentes de menor polaridade. Um especialista na matéria é capaz de seleccionar as proporções apropriadas entre os componentes b) e c) de modo a obter uma composição fundida substancialmente homogênea.

No caso de o amido desestruturado conter água, a percentagem deste componente de amido desestruturado será a do amido desestruturado/componente de água, isto é, englobado o peso da água.

O amido pode ser misturado antes da desestruturação com os aditivos adiante referidos para proporcionar um pó fluido livre útil para processamento contínuo e é desestruturado e granulado antes de ser misturado com os componentes b) e c) ou com outros componentes adicionados opcionalmente. Os outros componentes adicionáveis são granulados preferencialmente segundo uma granulometria igual à do amido desestruturado granulado.

Contudo, é possível processar amido natural ou amido pré-extrudido e/ou desestruturado, granulado ou pulverizado, em conjunto com aditivos pulverizados ou granulados e/ou com material polimérico de acordo com qualquer sequência ou mistura desejadas.

~~CONFIDENTIAL~~

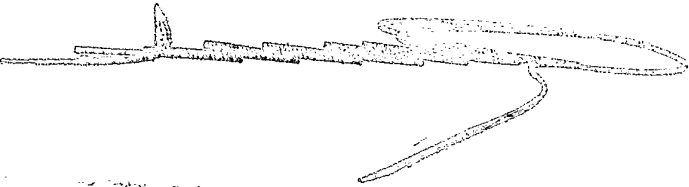
Deste modo, é preferível que os componentes a), b) e c) e os aditivos sejam misturados numa misturadora convencional. Depois pode-se fazer passar esta mistura através de uma extrusora para produzir granulados ou grãos como forma de artigos cuja configuração é também útil como material de partida para processamento de outros artigos. Todavia é possível evitar a granulação e efectuar o processamento da substância fundida obtida, utilizando directamente equipamento a juzante para produzir películas, incluindo as películas insufladas, folhas, perfilados, condutas, tubos, espumas ou outros produtos de configuração adequada. As folhas podem ser utilizadas para termo-modelação.

É preferível que os agentes de enchimento, os lubrificantes e/ou os plastificantes sejam adicionados ao amido antes da desestruturação. Contudo, a adição de agentes corantes e também dos componentes b), c) e de outros aditivos diferentes dos anteriormente referidos pode ser efectuada antes, durante ou após a desestruturação.

O componente amido substancialmente desestruturado/água ou os grânulos possuem um teor preferencial de água variável entre 10% e 22% em peso do componente amido/água, mais preferencialmente compreendido entre 12% e 19% e ainda mais preferencialmente compreendido entre 14% e 18% em peso do componente amido/água.

O teor em água descrito antes refere-se à percentagem de água relativamente ao peso do componente amido/água existente na composição total e não ao peso da própria composição total; a qual englobará também o peso de qualquer polímero termoplástico substancialmente insolúvel em água que se tenha adicionado.

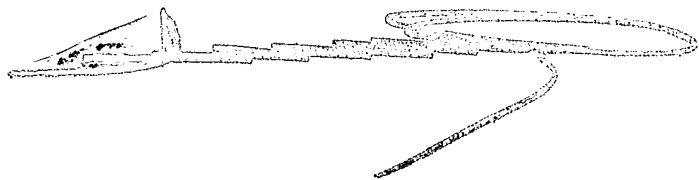
No sentido de se desestruturar o amido e/ou formar uma substância fundida da nova composição polimérica de acordo com a presente invenção, procede-se adequadamente ao aquecimento num veio e num tambor de uma extrusora durante um período de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação e proporcionar a formação da subs-



tância fundida. A temperatura encontra-se preferencialmente compreendida no intervalo entre 105°C e 240°C, mais preferencialmente compreendida no intervalo entre 130°C e 190°C, dependendo do tipo de amido utilizado. Para esta desestruturação e formação da substância fundida aquece-se preferencialmente a composição num volume fechado. Um volume fechado pode ser um recipiente fechado ou volume criado pela acção de vedação do material de alimentação não fundido, conforme sucede no veio e no tambor do equipamento de extrusão ou de moldagem por injeção. Sendo assim, o veio e o tambor de uma extrusora ou de uma máquina de moldagem por injeção devem ser considerados como sendo um volume fechado. As pressões criadas num volume fechado correspondem à pressão de vapor de água para os valores da temperatura utilizada mas, como é evidente pode recorrer-se à utilização de uma pressão adicional e/ou gerá-la conforme normalmente ocorre no veio e no tambor. As pressões preferenciais aplicadas e/ou geradas encontram-se compreendidas no intervalo de pressões que ocorrem na extrusão e que são conhecidas de per-si, por exemplo, compreendidas entre 5 e 150×10^5 N/m², de preferência compreendidas entre 5 e 75×10^5 N/m² e mais particularmente compreendidas entre 5 e 50×10^5 N/m². No caso de a composição assim obtida ser constituída apenas por amido desestruturado, é possível granulá-la e prepará-la para ser misturada com outros componentes de acordo com um critério de mistura escolhido e de acordo com um procedimento de processamento de modo a proporcionar a mistura granular de material de partida constituído por amido desestruturado/polímero, com o qual se alimenta o veio e o tambor.

Todavia, a substância fundida obtida no veio e no tambor pode ser moldada por injeção directa num molde adequado, isto é processada directamente de modo a proporcionar um produto final no caso de todos os componentes necessários se encontrarem já presentes.

Ao longo do veio, a mistura granular obtida conforme descrito antes, é aquecida a uma tempera-



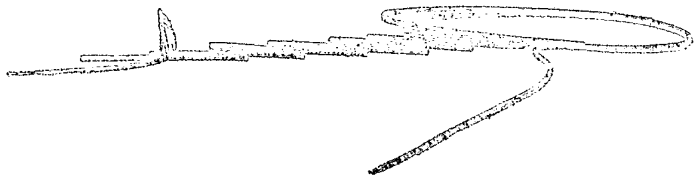
tura geralmente compreendida no intervalo entre 80°C e 240°C, de preferência compreendida entre 120°C e 220°C e especialmente compreendida no intervalo entre 130°C e 190°C aproximadamente. De preferência essa mistura é aquecida a uma temperatura suficientemente elevada e durante um período de tempo suficientemente longo até a análise de transição endotérmica (CVD) indicar o desaparecimento do pico relativamente estreito e específico imediatamente antes da característica endotérmica da degradação oxidativa e térmica do amido.

As pressões mínimas para as quais se formam as substâncias fundidas correspondem às pressões de vapor de água produzida a essas temperaturas. O processo desenvolvimento num volume fechado conforme explicado antes, isto é, no intervalo de pressões que ocorre nos processos de extrusão ou de moldagem e que são conhecidos de per si, por exemplo, entre 0 e 150×10^5 N/m², de preferência entre 0 e 75×10^5 N/m² e mais particularmente entre 0 e 50×10^5 N/m².

Quando se prepara por extrusão um artigo de determinada configuração, as pressões são preferencialmente as referidas antes. No caso de a substância fundida de acordo com a presente invenção ser, por exemplo, moldada por injeção, aplica-se o intervalo normal de pressões de injeção utilizadas na moldagem por injeção, por exemplo entre 300×10^5 N/m² e 30000×10^5 N/m² e de preferência entre 700×10^5 e 2200×10^5 N/m².

7 Em consequência, a presente invenção proporciona uma substância fundida substancialmente homogênea de amido desestruturado termoplástico, formada por um processo que consiste em:

- 1) proporcionar uma mistura constituída por amido e pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído por polímeros de polialquilenimina e por copolímeros de polialquilenimina
- 2) aquecer a referida mistura num volume fechado,



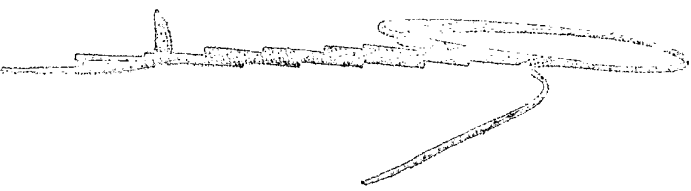
a uma temperatura e pressão suficiente durante um período de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação do referido amido e proporcionar a referida substância fundida.

A presente invenção proporciona também um produto de amido desestruturado termoplástico que possui uma substancial estabilidade dimensional, formado por um processo que consiste em:

- 1) proporcionar uma mistura constituída por amido e pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído por polimeros de polialquileno-imina e por copolímeros de polialquileno-imina (componete c));
- 2) aquecer a referida mistura num volume fechado, a uma temperatura e pressão suficiente durante um periodo de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação do referido amido e proporcionar uma substância fundida substância homogénea;
- 3) conferir uma configuração à referida substância fundida proporcionando um produto acabado; e
- 4) permitir que o referido produto de configuração adequada arrefeça de modo a originar um produto termoplástico dimensionalmente estável.

A mistura preparada no passo 1) de qualquer dos processos referidos antes pode conter adicionalmente o componente c) e os aditivos aqui descritos.

Como aditivos é possível utilizar diversos polímeros hidrofílicos. Esses aditivos englobam os polímeros solúveis em água e expansíveis com água. A título




de exemplo é possível referir as gelatinas de origem animal, as gelatinas de origem vegetal; as proteínas tais como a proteína de girassol, as proteínas de soja, as proteínas de semente de algodão, as proteínas de amendoim, as proteínas de colza, as proteínas acriladas; os poli-sacaridos solúveis em água, as alquil-celuloses, as hidroxil-alquil-celuloses e as hidroxil-alquil-alquil-celuloses como as metil-celuloses, hidroxil-metil-celuloses, hidroxil-etil-celulose, hidroxil-propil-celulose, hidroxil-etil-metil-celulose, hidroxil-propil-metil-celulose, hidroxil-butil-metil-celulose, os esteres celulósicos e esteres hidroxil-alquil-celulósicos tais como o acetil-ftalato de celulose (AFC), hidroxil-propil-metil-celulose (HPMCP); polímeros conhecidos análogos feitos a partir de amido; polímeros sintéticos solúveis em água ou expansíveis com água tais como; os poliacrilatos, os polimetacrilatos, a goma-laca e outros polímeros idênticos.

Dá-se preferência aos polímeros sintéticos, mais preferencialmente os poliacrilatos, os polimetacrilatos, os alcoois polivinílicos.

Esses polímeros hidrofílicos podem ser adicionados opcionalmente até à proporção de 50% tomando como base o componente amido/água, de preferência até à proporção de 30% e mais preferencialmente até a um valor compreendido entre 5% e 20% tomando como base o componente amido/água. No caso de se adicionar qualquer polímero hidrofílico, a sua massa deverá ser tomada em consideração em conjunto com o amido ao fazer-se a determinação da quantidade apropriada de água existente na composição.

Os outros aditivos úteis podem ser, por exemplo, adjuvantes, agentes de enchimento, lubrificantes, agentes libertadores de fungos, plastificantes, agentes espumantes, estabilizadores, agentes corantes, pigmentos, expansores, modificadores químicos, aceleradores de fluxo e suas misturas.

Como exemplos de agentes de enchi-

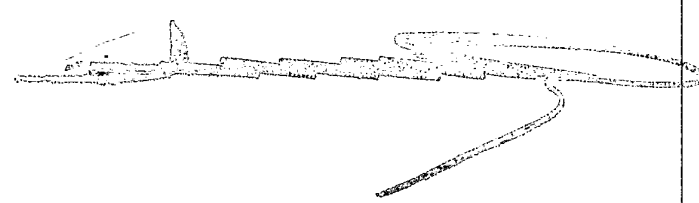


mento é possível referir os agentes de enchimento inorgânicos tais como os óxidos de magnésio, de alumínio, de silício, de titânio, etc.; de preferência numa concentração compreendida aproximadamente entre 0,02 e 50% em peso, de preferência compreendida entre 0,20 e 20%, tomando como base o peso de todos os componentes.

Como exemplos de lubrificantes é possível referir os estearatos de alumínio, de cálcio, de magnésio e de estanho e também o talco, os silicones, etc., os quais podem estar presentes em concentrações aproximadamente compreendidas entre 0,1 e 5%, de preferência entre 0,1 e 3%, tomando como base o peso da composição total.

Como exemplos de plastificantes é possível referir os óxidos de polialquileno de baixo peso molecular tais como os polietileno-glicóis, os polipropileno-glicóis, os polietileno-propileno-glicóis; os plastificantes orgânicos de baixa massa molar tais como o glicerol; o penta-eritritol, o monoacetato, diacetato ou triacetato de glicerol; o propileno-glicol, o sorbitol, o dietil-sulfosuccinato de sódio, etc., cuja adição é feita em concentrações aproximadamente compreendidas entre 0,5 e 15% de preferência compreendidas entre 0,5 e 5%, tomando como base o peso de todos os componentes. Como exemplos de agentes corantes é possível referir as tintas de radical azo, os pigmentos orgânicos ou os agentes corantes de origem natural. Dá-se preferência aos pigmentos inorgânicos tais como os óxidos de ferro ou de titânico, adicionando-se esses óxidos, conhecidos de per si em concentrações aproximadamente compreendidas entre 0,001 e 10%, de preferência compreendidas entre 0,5 e 3%, tomando como base o peso de todos os componentes.

É possível adicionar ainda compostos para melhorar as propriedades de fluidez do amido, tais como gorduras de origem animal ou vegetal, de preferência na sua forma hidrogenada, especialmente as que são sólidas à temperatura ambiente. Essas gorduras devem possuir preferencialmente um ponto de fusão da origem dos 50°C ou superior. Dá-se



preferência aos triglicéridos de ácidos gordos C₁₂, C₁₄, C₁₆ e C₁₈.

Estas gorduras podem ser adicionadas isoladamente sem adição de expansores ou de plastificantes.

Essas gorduras podem ser adicionadas vantajosamente isoladas ou em conjunto com mono- e/ou di-glicéridos ou com fosfatidos, especialmente a lecitina. De mono- e di-glicéridos derivam preferencialmente dos tipos de gorduras descritos antes, isto é, derivam dos ácidos gordos C₁₂, C₁₄, C₁₆ e C₁₈.

A quantidade total de gorduras, de mono- , de di-glicéridos e/ou de lecitinas utilizadas varia até cerca de 5% e de preferência encontra-se compreendida no intervalo entre 0,5 e 2% em peso do amido total e de qualquer polímero hidrofílico adicionado.

Os materiais podem conter ainda esta bilizadores tais como os anti-oxidantes, por exemplo, os tio-bis-fenóis, os alquilideno-bis-fenóis, as aminas aromáticas secundárias; estabilizadores leves tais como os absorsores de UV e os moderadores de UV; um agente para decompor o hidropéroxido; purificadores de radical livre; estabilizadores contra micro-organismos.

As composições da presente invenção formam substâncias fundidas termoplásticas ao serem aquecidas num volume fechado, isto é, sob condições de pressão e de conteúdo de água controlados. Essas substâncias fundidas podem ser processadas de modo idêntico ao utilizado para os materiais termoplásticos convencionais utilizando, por exemplo, aparelhos convencionais para a moldagem por injeção, para a moldagem por insuflação, para a extrusão e para a co-extrusão (extrusão de filamentos, condutas e películas), para a moldagem por compressão, para a preparação de espumas, de modo a proporcionar produtos conhecidos. Esses produtos englobam as garrafas, as folhas, as películas, os materiais de embalagem, as condutas, os filamentos, as películas laminadas,

os sacos, os cartuchos, as cápsulas farmacêuticas, os grânulos, os pós ou as espumas.

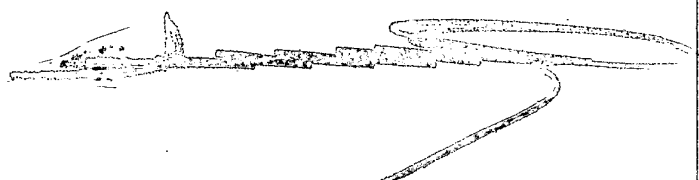
A título de exemplo estas composições podem ser utilizadas para a preparação de materiais de embalagem de baixa densidade (por exemplo espumas) utilizando métodos bem conhecidos. Os agentes de insuflação convencionais podem ser utilizados se desejado ou, no caso de algumas composições, a própria água pode desempenhar a função de um agente de insuflação. É possível preparar espumas de células abertas e de células fechadas conforme desejado variando a composição e as condições de processamento. Essas espumas produzidas a partir das composições da presente invenção possuem propriedades melhoradas (por exemplo, estabilidade dimensional resistência à humidade, etc.,) quando comparadas com as espumas preparadas a partir de amido sem incorporação dos componentes b) e c) de acordo com a presente invenção.

Estas composições podem ser utilizadas como materiais veiculares para a substâncias activas e podem ser misturadas com ingredientes activos tais como os compostos farmacêuticamente activos/ e/ou activos em agricultura tais como os insecticidas ou os pesticidas para posteriores aplicações de libertação desses ingredientes. Os materiais extrudidos resultantes podem ser granulados ou processados para proporcionar pós finos.

Os exemplos que se seguem são apresentados com o intuito de explicar e exemplificar a presente invenção, mas não limitam o seu âmbito, o qual fica definido pelas reivindicações anexas.

Exemplo 1

(a) Colocou-se num misturador de alta velocidade 9500 g de amido de batata contendo 15,1 % de água, e adicionou-se, sob agitação, 850 g de uma solução aquosa de polietileno-imina a 50% (componente b)) vendido sob a designa-



ção de "Polymin P" pela BASF; 80,75 g de gordura hidrogenada (agente lubrificante) vendido sob a designação "Boeson VP" da Boeringer Ingelheim, 40,37 g de um acelerador do fluxo da substância fundida (lecitina) vendido sob a designação de "Metarin P" da Lucas Meyer. O teor em água da mistura final é de 14,8%.

(b) Através de uma tremonha procedeu-se à alimentação de 10 000 g de uma mistura preparada em (a), para o interior de uma extrusora de dois veies girando conjuntamente da "Werner & Pfleiderer" (modelo Continua 37).

O diagrama de temperatura das quatro secções do tambor é respectivamente de 20°C / 180°C / /80°C.

Efectua-se a extrusão com uma mistura cujo débito é de 8,4 kg/hora (velocidade do veio de 200 rpm). Adiciona-se água à entrada com um débito de 2,1 kg/hora. Em consequência o teor em água do material durante a extrusão é de 32,5%. Na última secção da extrusora aplica-se uma pressão reduzida de 400 mbar para se remover parte da água sob a forma de vapor.

O teor de água dos granulados é de 17,4%, fazendo-se a medição após se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente.

(c) Os granulados da mistura pré-combinada, conforme se obteve na alínea (b) (teor em H₂O: 16,9%) são descarregados por uma tremonha numa máquina de moldagem por injeção "Arburg 329-210-750" para a produção de peças destinadas ao ensaio de tensão. O diagrama de temperatura no tambor é: 90°C / 165°C / 165°C / 165°C.

O peso do granulado é de 8 g, o tempo de resistência é de 450 segundos, a pressão de injeção é de 1 470 bar, a retropressão é de 80 bar, a velocidade do veio é de 180 rpm.

As peças para o ensaio de tensão assim produzidas são condicionadas num compartimento clima-

tizado para valores de humidade relativa de 50% durante cinco dias, numa situação normalizada arbitrária.

As peças de ensaio são concebidas de acordo com as normas DIN (DIN Nº. 53455).

(d) As peças condicionadas para o ensaio de tensão são depois submetidas ao teste de comportamento resistência/tensão num aparelho de ensaio de tensão "Zwick".

As medições efectuadas sobre as amostras são realizadas à temperatura ambiente utilizando uma razão de alongamento de 10 mm por minuto. Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1 e são comparados com os resultados obtidos em peças submetidas ao ensaio de tensão, produzidas com o mesmo tipo de amido processado de forma idêntica mas na ausência dos componentes b) e c).

QUADRO 1

	amido não mis- turado	Exemplos Nºs.					
		1	3	4	6	7	8
tensão de ruptura %	22	30	30	26	33	29	55
Energia de ruptura KJ/m ²	325	390	490	350	444	410	850

Exemplo 2

Repetiu-se o Exemplo 1 com a excepção de se variar a proporção entre os componentes conforme se indica no Quadro 2. Para permitir efectuar uma comparação o Exemplo 1 encontra-se designado por " Mistura Nº. 1".

QUADRO 2

Mistura	<u>Amido:</u> Componente b)+c) (proporção em peso)	<u>Componente b):</u> Componente c) (proporção em peso)
2	50 : 50	100 : 0
3	60 : 40	99 : 1
4	70 : 30	50 : 1
5	80 : 20	20 : 1
Ex.1	91.5 : 8.5	10 : 1
6	90 : 10	1 : 1
7	94 : 6	1 : 10
8	98 : 2	1 : 50
9	99 : 1	1 : 99

Os polimeros resultantes moldados por injeção são mais duros e mais resistentes ao ar húmido do que os polímeros de amido não misturado. A dureza avaliada pela resistência à ruptura sob torção aumenta desde a mistura 9 até à mistura 2 concomitantemente com o acréscimo combinado no teor em polietileno-imina. Apesar de a resistência ao amaciamento em atmosfera húmida ter melhorado em todos os casos relativamente ao amido não misturado, a resistência das misturas 1, 4, 5 e 6 é particularmente boa. Estes resultados i-

lustram as inesperadas características aperfeiçoadas das combinações.

Exemplo 3

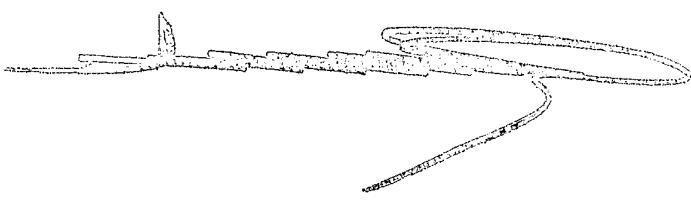
(a) Colocou-se 8 900 g de amido de batata contendo 15% de água numa misturadora de alta velocidade e adicionou-se-lhe 170 g de uma solução aquosa de polietileno-imina a 50% (componente b)) vendido sob a designação de "Polymin P" pela BASF; 85 g de polietileno-co-ácido acrílico (componente c)) vendido sob a designação de "Primacor 5980" pela Dow Chemical Company contendo 80% em peso de etileno e 20% em peso de ácido acrílico; 765 g de gordura hidrogenada (agente lubrificante) vendido sob a designação "Boeson VP" pela Boehringer Ingelheim, 37,8 g de acelerador de fluxo da substância fundida (lecitina) vendida sob a designação de "Metarin P" pela Lucas Meyer, sob agitação. O teor em água da mistura final é de 13,6%.

(b) Através de uma tremonha injectou-se 10 000g da mistura preparada na alínea (a) numa extrusora de dois veios girando conjuntamente da marca "Werner & Pfleiderer" (modelo Continua 37).

O diagrama de temperaturas para as quatro secções do tambor é de 20°C / 180°C / 180°C / 80°C.

Efectuou-se a extrusão com uma mistura cujo débito gfoi de 8,4 kg/hora (velocidade do veio de 200 rpm). Adicionou-se água à entrada com um débito de 2,1 kg/hora. Em consequência o teor em água do material durante a extrusão é de 31,5%. Na última secção da extrusora aplicou-se uma pressão reduzida de 100 mbar para se remover parte da água na forma de vapor.

O teor de água dos granulados é de 13,9%, fazendo-se a medição após se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente. Ajusta-se os granulados para um teor de água de 17% aspergindo água, sob agitação, numa misturado-



ra convencional.

(c) Os granulados da mistura pré-combinada, conforme se obteve na alínea (b) (teor em H₂O: 17%) são descarregadas por uma tremonha numa máquina de moldagem por injeção "Arburg 329-210-750" para a produção de peças destinadas ao ensaio de tensão. O diagrama de temperatura no tambor é: 90°C / 165°C / 165°C / 165°C.

O peso do granulado é de 7,7 g, o tempo de residência é de 450 segundos, a pressão de injeção é de 2 200 bar, a retropressão é de 80 bar, a velocidade do veio é de 180 rpm.

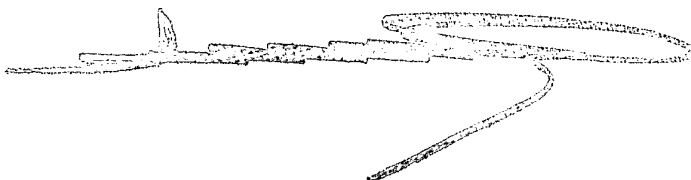
As peças para o ensaio de tensão assim produzidas são condicionadas num compartimento climatizado para valores de humidade relativa de 50% durante cinco dias, numa situação normalizada arbitrária.

As peças de ensaio são concebidas de acordo com as normas DIN (DIN Nº. 53455).

(d) As peças condicionadas para o ensaio de tensão são depois submetidas ao teste de comportamento resistência/tensão num aparelho de ensaio de tensão "Zwick", conforme indicado no Exemplo 1. Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1.

Exemplo 4

(a) Colocou-se 8 000 g de amido de batata contendo 15,1% de água numa misturadora de alta velocidade e adicionou-se, sob agitação, 680 g de uma solução aquosa de polietileno-imina a 50% (componente b) vendido sob a designação de "Polymin P" pela BASF; 680 g de elastómero de poliamida termoplástico (componente c)) conhecido sob a designação de "PEBAX MA-4011" vendido pela Atochem; 680 g de poliuretano termoplástico (componente c)) conhecido sob a designação de "Pellethane 2103-80-AEF" vendido pela Dow Chemical



Company, 68 g de gordura hidrogenada (agente lubrificante) conhecido pela designação de "Boeson VP" e 37,82 g de um acelerador do fluxo da substância fundida (lecitina/Metarín P). O teor em água da mistura final é de 12,4%.

(b) Através de uma tremonha injectou-se 9 000 g da mistura preparada na alínea (a) na mesma extrusora de dois veios girando conjuntamente descrita no Exemplo 1. Efectuou-se a extrusão da mistura de acordo com o seguinte diagrama de temperaturas : 20°C / 50°C / 190°C / 150°C. Os outros parâmetros da experiência de extrusão são os seguintes:

débito saída de material	7.4 kg/hr
velocidade do veio	200 rpm
água adicionada	0.5 kg/hr
pressão reduzida (última secção)	800 mbar
teor em água durante a extrusão:	17.6 %

O teor em água dos granulados é de 3%, efectuando-se a medição depois de se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente. Ajusta-se o teor em água para 17% aspergindo com água, sob agitação, numa misturadora convencional.

(c) Os granulados obtidos na alínea (b) são processados utilizando a mesma máquina de moldagem por injeção descrita na alínea (c) do Exemplo 1. O diagrama de temperatura no tambor é de 90°C / 175°C / 175°C / 175°C. Os outros parâmetros de processamento foram :

peso do granulado	7.7 g
tempo de resistência	450 sec.
pressão de injeção	1900 bar
retropressão	80 bar
velocidade do veio	180 rpm

As peças para o ensaio de tensão assim produzidas forma condicionadas e submetidas ao teste num aparelho de ensaio de tensão "Zwick" conforme descrito na alínea (d) do Exemplo 1.

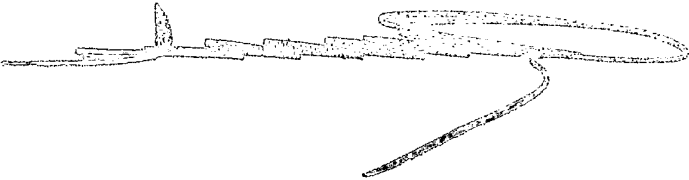
Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1.

Exemplo 5

(a) Repetiu-se o Exemplo 1 substituído o componente b) por poli-(N-hidroxi-etilo-etileno-imina) com um peso molecular médio (M_w) compreendido entre 60 000 a 80 000 (numa solução aquosa a 31%) vendida pela Polysciences Ltd. Adiciona-se à mistura copolímero de etileno-álcool vinílico (componente c)) (com uma proporção molar de 27% de etileno e de 73% de álcool vinílico) vendido sob a designação de "EVAL-L-101" pela Kuraray. A proporção dos componente varia conforme indicado no Quadro 3.

QUADRO 3

Mistura Nº	amido: Componente b)+c) (proporção em peso)	Componente b): Componente c) (proporção em peso)
12	50 : 50	1 : 10
13	60 : 40	1 : 20
14	70 : 30	1 : 50
15	80 : 20	1 : 90
16	90 : 10	10 : 1
17	94 : 6	20 : 1
18	98 : 2	50 : 1
19	99 : 1	100 : 1



Os polímeros moldados por injeção resultantes são mais rígidos e mais resistentes ao ar húmido do que o polímero do amido não misturado.

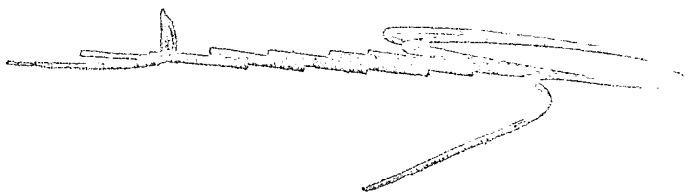
Exemplo 6

(a) Colocou-se 8 900 g de amido de batata contendo 15% de água numa misturadora de alta velocidade e adicionou-se-lhe, sob agitação, 510 g de uma solução aquosa de polietileno-imina a 50% (componente b)) vendido sob a designação de "Polymin P" pela BASF, 85 g de polietileno-co-ácido acrílico (componente c)) contendo 80% em peso de etileno e 20% em peso de ácido acrílico, vendido sob a designação de "Primacor 5980" pela Dow Chemical Company; 425 g de polistireno (componente c)) conhecido sob a designação de "Polystyrol 144-C" vendido pela BASF; 75,65 g de gordura hidrogenada (agente lubrificante) designado "Boeson VP"; 37,82 g de um acelerador do fluxo da substância fundida (lecitina) designado por "Metarin P" . O teor em água da mistura final foi de 15,8%.

(b) Através de uma tremonha injectou-se 9 000 g da mistura preparada na alínea (a) na mesma extrusora de dois veios girando conjuntamente descrita no Exemplo 1.

Efectuou-se a extrusão da mistura com os seguintes parâmetros de processamento:

diagrama de temperatura	20°C/ 200°C/ 200°C/ 80°C
débito de material	8.4 kg/hr
velocidade do veio	200 rpm
água adicionada	2.1 lg/hr
pressão reduzida (última secção)	100 mbar
teor em água durante a extrusão:	33.3 %



O teor em água dos granulados é de 13,9% depois de se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente. Ajusta-se o teor em água para 17% aspergindo água, sob agitação, numa misturadora convencional.

(c) Os granulados obtidos na alínea (b) foram processados utilizando a mesma máquina de moldagem por injeção descrita no Exemplo 1. Os parâmetros de processamento são os seguintes:

diagrama de temperatura	90°C/ 165°C/ 165°C/ 165°C
peso do granulado	7.8 g
tempo de resistência	450 sec
moldagem por injeção	2220 bar
retropressão	80 bar
velocidade do veio	180 rpm

As peças para ensaio de tensão assim produzidas foram condicionadas e submetidas a teste num aparelho para ensaio de tensão de "Zwick" descrito na alínea (d) do Exemplo 1.

Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1.

Exemplo 7

(a) Colocou-se 8 800 g de amido de batata contendo 15,1% de água numa misturadora de alta velocidade e adicionou-se-lhe, sob agitação, 680 g de uma solução aquosa de polietileno-imina (componente b)) vendido sob a designação de "Polymin P" pela BASF; 1360 g de um elastómero termoplástico de poliuretano-bloco-poliéter (componente c)) vendido sob a designação de "Pellethane 2103-80-AE" pela Dow Chemical Company; 75 g de gordura hidrogenada (agente lubrificante) designado "Boeson VP"; 38 g de um acelerador do fluxo da substância fundida (lecitina) designado por "Metarin P". 0

teor em água da mistura final foi de 15,2%.

(b) Através de uma tremonha injectou-se 9 000 g da mistura preparada na alínea (a) na mesma extrusora de dois veios girando conjuntamente descrita no Exemplo 1.

Efectuou-se a extrusão da mistura com os seguintes parâmetros de processamento:

diagrama de temperatura	20°C/ 50°C/ 190°C/ 150°C
débito de saída do material	8 kg/hr
velocidade do veio	200 rpm
água adicionada	0.5 kg/hr
pressão reduzida (última secção)	600 mbar
teor em água durante a extrusão:	20.2 %

O teor em água dos granulados foi de 5% depois de se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente. Depois ajustou-se o teor em água para o valor de 17% aspergindo água, sob agitação, numa misturadora convencional.

(c) Os granulados obtidos na alínea (b) foram processados utilizando a mesma máquina de moldagem por injeção descrita na alínea (c) do Exemplo 1. Os parâmetros de processamento são os seguintes:

diagrama de temperatura	90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C
peso do granulado	7.8 g
tempo de resistência	450 sec
moldagem por injeção	1800 bar
retropressão	80 bar
velocidade do veio	180 rpm

As peças para ensaio de tensão assim produzidas foram condicionadas e submetidas a teste num apa-

relho para ensaio de tensão de "Zwick" descrito na alínea (d) do Exemplo 1.

Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1.

Exemplo 8

(a) Colocou-se 8 000 g de amido de batata contendo 15,1% de água numa misturadora de alta velocidade e adicionou-se-lhe, sob agitação, 680 g de uma solução aquosa de polietileno-imina a 50% (Polymin P) (componente b)); 680g de elastomero de poliamida-bloco-poliéter termoplástico (componente c)) vendido sob a designação de "Pebax MA-4011" pela Atochem; 68 g de gordura hidrogenada (agente lubrificante) conhecido por "Boeson VP"; 34 g de um acelerador do fluxo da substância fundida (lecitina) conhecido por "Metarin P". O teor em água da mistura final foi de 16,3%.

(b) Através de uma tremonha injectou-se 9 000 g da mistura preparada na alínea (a) na mesma extrusora de dois veios girando conjuntamente, descrita no Exemplo 1.

A extrusão da mistura foi efectuada com os seguintes parâmetros de processamento:

diagrama de temperatura	20°C/ 200°C/ 200°C/ 150°C
débito de saída do material	7.8 kg/hr
velocidade do veio	200 rpm
água adicionada	0,5 kg/hr
pressão reduzida (última secção)	800 mbar
teor em água durante a extrusão:	21.2 %

O teor em água dos granulados foi de 3% depois de se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente. Depois ajustou-se o teor em água para 17% aspergindo

com água, sob agitação, numa misturadora convencional.

(c) Os granulados obtidos na alínea (b) foram processados utilizando a mesma máquina de moldagem por injeção descrita na alínea (c) do Exemplo 1. Os parâmetros de processamento são os seguintes:

diagrama de temperatura	90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C
peso do granulado	7.8 g
tempo de resitência	450 sec
moldagem por injeção	1850 bar
rectopressão	80 bar
velocidade do veio	180 rpm

As peças para ensaio de tensão assim produzidas foram cpndicionadas e submetidas a teste numa aparelho para ensaio de tensão de "Zwick" descrito na alínea (d) do Exemplo 1.

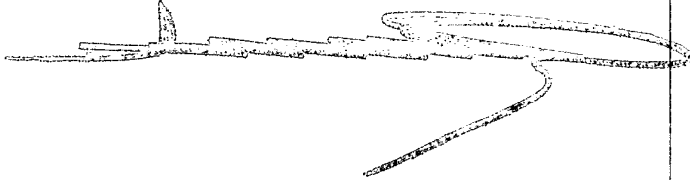
Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1.

Exemplo 9

Repetiu-se o Exemplo 1 (alínea a) e b)) com a excepção de se ajustar o teor em água para 22%, e se remover o cortador da face de moldagem. Obtem-se um extrudado contínuo sob a forma de espuma, em resultados da evaporação do excesso de água. Corta-se essa espuma em segmentos de 30-40 mm de comprimento úteis como substância de enchimento e material para o isolamento de embalagens.

Exemplo 10

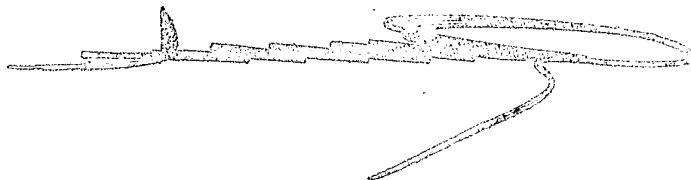
Durante cada uma das operações de moldagem por injeção nos Exemplos 2-8, efectua-se uma experiência para se demonstrar a utilidade da produção de es-



pumas. Obtem-se o material fundido conforme descrito no Exemplo 1, nas alíneas a), b) e c), tendo-se feito em qualquer dos casos uma extrusão em atmosfera livre (alínea c) em vez de se efectuar a moldagem por injeção num molde fechado. Em todos os casos o material foi convertido num extrudado espumoso útil como agente de enchimento em aplicações para embalagens.

Exemplo 11

Os granulados do Exemplo 1 foram misturados com polistireno na proporção de 30 a 70 partes em peso e foram tratados de acordo com o Exemplo 10. O extrudado resultante na forma de espuma contém uma estrutura celular muito fina e uniforme adequada para uma diversidade de aplicações, incluindo as aplicações de espuma estrutural.



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de um produto de amido termoplástico possuindo estabilidade dimensional substancial a partir de uma composição compreendendo amido desestruturado, caracterizado por:

- 1) se proporcionar uma mistura constituida por amido e pelo menos um composto seleccionado entre o grupo que consiste em polímeros de poli-alquileno-imina e copolímeros de poli-alquileno-imina, estando os referidos polímeros e copolímeros presentes numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas do referido produto,
- 2) aquecer-se a referida mistura num volume fechado sob temperatura e pressão suficiente durante um intervalo de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação do referido amido e formar uma mistura homogénea;
- 3) moldar-se a referida mistura em artigos; e
- 4) arrefecer-se o referido artigo moldado num produto termoplástico dimensionalmente estável.

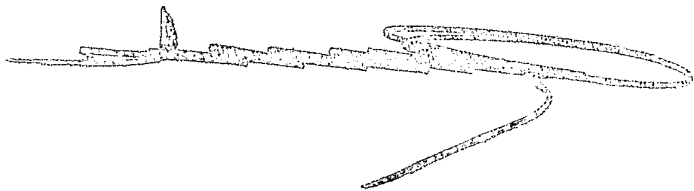
- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a desestruturação do amido ser efectuada a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão e à temperatura de transição vítrea.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a desestruturação do amido ser efectuada a temperaturas compreendidas entre aproximadamente 105°C e 240°C, de preferência a temperaturas entre 130°C e cerca de 190°C.

- 38 -



- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a mistura fundida ser moldada sob pressão compreendidas entre a pressão mínima necessária para evitar a formação de vapor de água à temperatura aplicada e cerca de $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por se manter a temperatura e pressão até que o amido atinja a transição endotérmica específica limite imediatamente antes da sua transformação endotérmica característica de degradação oxidante e térmica.

- 6ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 2 a 5, caracterizado por o produto se apresentar na forma de grânulos, grãos ou pó.

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por se fundir e processar o produto para formar artigos moldados seleccionados entre o grupo constituído por recipientes, garrafas, tubos, hastes, material de embalagem, folhas, espumas, películas, sacos, bolsas e cápsulas farmacêuticas.

- 8ª -

Processo para a formação de artigos moldados de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a fusão e o processamento adicionais serem constituídos por formação de espumas, formação de películas, moldagem por compres

são, moldagem por injeção, moldagem por sopro, extrusão, co-extrusão, moldagem por vácuo, termo-moldagem e suas combinações.

- 9ª -

Processo para a preparação de uma composição susceptível de ser moldada em artigos possuindo estabilidade dimensional substancial, caracterizado por se incorporar:

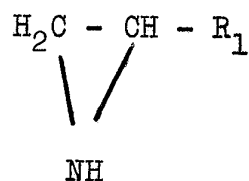
- a) amido desestruturado; e
- b) pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituido por polímero de poli-alquileno-imina e copolímeros de poli-alquileno-imina; estando os referidos polímeros e copolímeros presentes em quantidades eficazes para aumentar as propriedades físicas dos referidos artigos.

- 10ª -

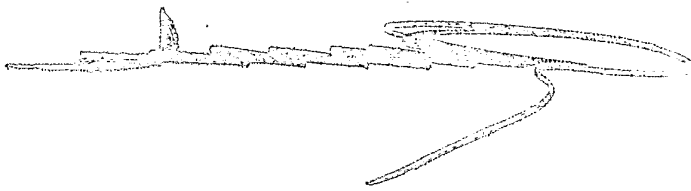
Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o referido componente b) ser derivado a partir de etileno-imas não substituidas ou substituidas.

- 11ª -

Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o referido componente b) ser derivado a partir de etileno-imas que correspondem à fórmula geral



em que R_1 é hidrogénio ou metilo.



- 12ª -

Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o componente b) ser uma poli-alquileno-imina derivada de um composto seleccionado entre o grupo constituido por etileno-imina, N-acetil-etileno-imina e N-propionil-etileno-imina.

- 13ª -

Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o componente b) ser derivado de etileno-imina e possuir um peso molecular médio compreendido entre 25 000 e 430 000 aproximadamente.

- 14ª -

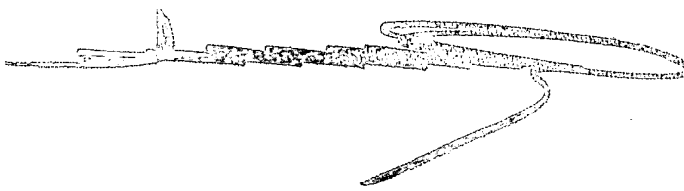
Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por a razão das percentagens em peso do amido desestruturado e do componente b) estar compreendida entre cerca de 1:99 e 99:1.

- 15ª -

Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o amido desestruturado estar presente em quantidades compreendidas entre 60% e 99% aproximadamente da composição total.

- 16ª -

Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por um amido desestruturado possuir um conteúdo em água compreendido entre cerca de 5% e 40% em peso do conteúdo de amido total, de preferência entre 10% e 22% em peso do conteúdo de amido total.



- 17ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 9 a 16, caracterizado por se incorporar adicionalmente o componente c) constituído por um polímero termoplástico substancialmente insolúvel em água o qual não está abrangido pela definição dos compostos definidos como componente b).

- 18ª -

Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por poli-olefinas, polímeros venílicos, polisterenos, poli-acrilonitrilos, poli (vinil carbazóis), poli-acrilatos, poli-metacrilatos, poliacetais, poli-condensados termoplásticos, éteres poli-arílicos, poli-óxidos de alquilenos cristalizáveis ou substancialmente insolúveis em água e suas misturas.

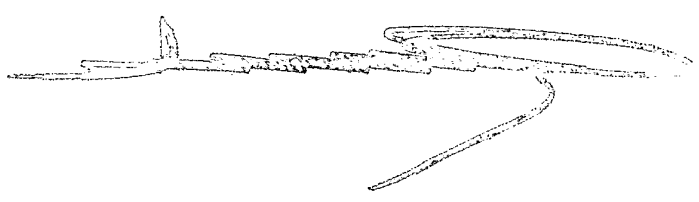
- 19ª -

Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por poli-etilenos, poli-propilenos, poli-iso-butilenos, poli(coloretos de vinilo), poli(acetatos de vinilo), polistirenos; poliamidas, poliésteres, poli-uretanos, poli-carbonatos, poli(tereftalatos de alquilenos).

- 20ª -

Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por copolímeros de alquilenos/éster vinílico, copolímeros de alquilenos/acrilato ou metacrilato, copolímeros de ABS, copolímeros ABS de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de alquilenos/anidrido maleico, poli-acrilatos

- 42 -



ou poli-metacrilatos parcialmente hidrolizados, copolímeros de acrilatos e metacrilatos parcialmente hidrolizados, copolímeros, de esteres de ácido acrílicos/acrilonitrilo e seus hidrolizados, copolímeros de acrilamina/acrilonitrilo, copolímeros de bloco de amido-éteres, amido-esteres; copolímeros de bloco de uretano-esteres e suas misturas.

- 21ª -

Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por o componente c) ser selecionado entre o grupo constituído por copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico (EVAL) copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EBA), copolímeros de etileno/metacrilato (EMA) copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), copolímeros de etileno/anidrido maleico, copolímeros de bloco de amido-eteres, amido esterres; copolímeros de uretano-eteres, uretano-esteres e suas misturas.

- 22ª -

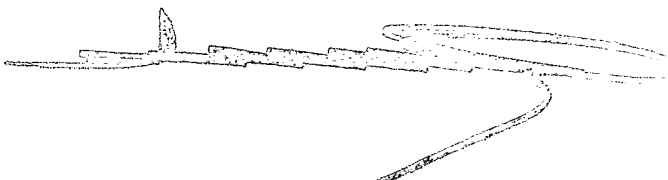
Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a soma dos componentes b) e c) constituir cerca de 1 a 99% da composição total.

- 23ª -

Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizada por a soma dos componentes b) e c) ser constituída por cerca de 10% a 80% em peso da composição total, de preferência cerca de 1% a cerca de 40% em peso da composição total.

- 24ª -

Processo de acordo com qualquer das rei-



vindicações de 9 a 23, caracterizado por adicionalmente se incorporar um ou mais materiais seleccionados entre o grupo constituido por adjuvantes, agentes de enchimento, lubrificantes, agentes libertadores de moldes, plastificantes, agentes formadores de espuma, estabilizadores, expansores, modificadores químicos, aceleradores de fluxo, agentes corantes, pigmentos e suas misturas.

- 25ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 9 a 24, caracterizado por se incorporar adicionalmente um composto activo em agricultura,.

- 26ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 9 a 25, caracterizado por a composição ser uma mistura fundida.

- 27ª -

Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado por a composição ser uma mistura solidificada arrefecida.

- 28ª -

Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por a composição estar na forma de partículas, grânulos ou grãos.

- 29ª -

Processo para a preparação de uma mistura fundida substancialmente homogénea de amido desestruturado termoplástico feito a partir de uma composição preparada

de acordo com qualquer das reivindicações 9 a 25, 27 ou 28, caracterizado por:

- 1) proporcionar uma mistura constituída por amida e pelo menos um composto seleccionado no grupo consistindo em polímeros de poli-alquileno-imina e copolímeros de poli-alquileno-imina; estando o referido poli-sacarido modificado presente numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas dos referidos artigos.
- 2) se aquecer a referida mistura num volume fechado sob temperatura e pressão suficientes durante um intervalo de tempo suficientemente longo para desestruturar o referido amido e formar a mistura referida.

- 30ª -

Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado por a desestruturação do amido se efectuar a uma temperatura compreendida entre 105°C e 240°C aproximadamente, de preferência a temperaturas compreendidas entre cerca de 130°C e 190°C.

- 31ª -

Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado por a mistura fundida ser moldada sob pressões compreendidas entre a pressão mínima necessária para evitar a formação de vapor de água à temperatura aplicada e cerca de $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

- 32ª -

Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado por se manter a temperatura e pressão até que o amido atinja a transição endotérmica específica limite imediatamente antes da sua transformação endotérmica característica da degradação oxidante e térmica.

A requerente reivindica as prioridades dos pedidos norte-americanos apresentados em 18 de Julho de 1989 e em 8 de Dezembro de 1989, sob os números de série 407,644 e 449,314, respectivamente.

Lisboa, 11 de Julho de 1990
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping horizontal strokes and a long, sweeping tail that curves downwards and to the right.



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE MISTURAS POLIMÉRICAS POSSUINDO AMIDO DESESTRUTURADO E DE PRODUTOS QUE AS CONTÊM"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de um produto de amido desestruturado termoplástico feito a partir de uma composição que possui estabilidade dimensional substancial que compreende:

- 1) proporcionar -se uma mistura constituída por amido, pelo menos um composto seleccionado entre o grupo constituído pelo menos por um composto seleccionado entre o grupo que consiste em polímeros de poli-alquileno-imina e copolímeros de poli-alquileno-imina; estando o polissacárido modificado presente numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas dos referidas artigos,
- 2) aquecer-se a referida mistura num volume fechado sob temperatura e pressão suficiente durante um intervalo de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação do referido amido e formar a referida mistura; e
- 3) moldar-se a referida mistura; e
- 4) arrefecer-se o referido artigo moldado num produto termoplástico dimensionalmente estável.