



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

**(11) PI 0818212-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 22/10/2008**

**(45) Data de Concessão: 25/06/2019**

---

**(54) Título:** MATERIAL POLIMÉRICO, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, E PEÇAS MOLDADAS, FILMES OU FIBRAS

**(51) Int.Cl.:** C08L 3/00; C08L 33/06; C08L 63/00; C08L 67/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 22/10/2007 DE 10 2007 050 769.2.

**(73) Titular(es):** BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH & CO. KG.

**(72) Inventor(es):** HARALD SCHMIDT; CHRISTOPH HESS; JOHANNES MATHAR; RALF HACKFORT.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2008064270 de 22/10/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/053383 de 30/04/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 22/04/2010

**(57) Resumo:** MATERIAL POLIMÉRICO, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, E PEÇAS MOLDADAS, FILMES OU FIBRAS A invenção apresenta e descreve um processo para produção de um material polimérico, que está caracterizado por: (a) preparação de uma mistura, que contém pelo menos - 1 a 75% em peso de amido e/ou derivado de amido, - 10 a 85% em peso de poliéster, e - 0,01 a 7% em peso de um polímero que contém grupos epóxido; (b) homogeneização da mistura, sob alimentação de energia térmica e/ou mecânica; (c) ajuste do teor de água da mistura, de modo que o produto final apresente um teor de água de menos de aproximadamente 12% em peso, com relação à composição total da mistura. O material polimérico produzido de acordo com o processo da invenção se distingue por propriedades mecânicas excepcionais.

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MATERIAL POLIMÉRICO, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, E PEÇAS MOLDADAS, FILMES OU FIBRAS".**

[001] A invenção se refere a um material polimérico que contém amido, a um processo para produção do mesmo, bem como a peças moldadas, filmes e/ou fibras produzidos do material.

[002] Misturas de polímeros na base de amido, que contém amido em combinação com um ou mais polímeros termoplásticos, por exemplo, poliésteres, são conhecidos em geral. A produção e propriedades de misturas de polímeros que contêm amido, isentos de plastificantes, são descritos, por exemplo, nos documentos EP 0 596 437 B1 e EP 0 917 540 B1.

[003] Em geral, misturas de polímeros, que contêm amido, isentos de plastificante, contêm amido até uma proporção em peso de, no máximo, aproximadamente, 33% em peso, com relação à composição total da mistura de polímeros. Embora um aumento adicional da proporção de amido fosse desejável por razões econômicas e ecológicas, isso não é possível sem problemas, uma vez que um aumento da proporção de amido, em geral, está associado a uma piora considerável das propriedades mecânicas do polímero.

[004] Uma mistura de polímeros na base de amido, termoplástica, isenta de plastificante, que é apropriada, particularmente, para a extrusão de filmes de sopro, extrusão de filmes planos e para fundição injetada de produtos completamente degradáveis biologicamente, é obtível comercialmente sob o nome comercial de "Bioplast GP 106/02" da empresa Biotec GmbH & Co., KG em Emmerich (Alemanha).

[005] A invenção tem por base a tarefa de aperfeiçoar as propriedades mecânicas dos materiais que contem amido, citados inicialmente, bem como dos produtos produzidos dos mesmos (por exemplo, pe-

ças moldadas, filmes e/ou fibras). Particularmente, a invenção tem por base a tarefa de por à disposição misturas de polímeros na base de amido, isentas de plastificante, que apresentam uma proporção de amido a mais alta possível a, simultaneamente, excelentes propriedades mecânicas.

[006] A tarefa é solucionada de acordo com a invenção por um processo para produção de um material polimérico, que está caracterizado por:

(a) preparação de uma mistura, que contém pelo menos

- 1 a 75% em peso de amido e/ou derivado de amido,

- 10 a 85% em peso de poliéster, e

- 0,01 a 7% em peso de um polímero que contém grupos

epóxido;

(b) homogeneização da mistura, sob alimentação de energia térmica e/ou mecânica;

(c) ajuste do teor de água da mistura, de modo que o produto final apresente um teor de água de menos de aproximadamente 12% em peso, com relação à composição total da mistura.

[007] Configurações vantajosas da invenção estão descritas nas reivindicações secundárias.

[008] Uma característica essencial do Processo, de acordo com a invenção é a adição de um polímero que contém grupos epóxido. Surpreendentemente, foi constatado que a presença de polímeros que contém grupos epóxido como aditivo na produção de materiais poliméricos, que contem amido, leva a um aperfeiçoamento substancial das propriedades mecânicas do material, particularmente, a resistência à tração, alongamento de ruptura e valores de resistência ao impacto.

[009] O material polimérico produzido de acordo com o Processo, de acordo com a invenção se distingue por excelentes propriedades mecânicas. Desse modo, um filme produzido do material polimérico

pode apresentar uma resistência à tração de acordo com DIN 53455 de 5 a 60 N/mm<sup>2</sup>, particularmente, de 10 a 40 N/mm<sup>2</sup>, e/ou um alongamento de ruptura de acordo com DIN 53455 de 100 a 1000%, particularmente, de 200 a 800%.

[0010] Com o Processo, de acordo com a invenção podem, ainda, ser produzidos, pela primeira vez, misturas de polímeros na base de amido, isentas de plastificante, com um teor de amido superior/igual a 34% em peso, sendo que os filmes produzidos das misturas de polímeros apresentam um alongamento de ruptura de acordo com DIN 53455 de pelo menos 300% e/ou um valor de resistência ao impacto de acordo com ASTM D-1709 de pelo menos 10 g/μm.

[0011] O Processo, de acordo com a invenção prevê que uma mistura que contém amido ou derivado de amido, poliéster e polímero que contém grupos epóxido seja homogeneizada.

[0012] A produção de polímeros termoplásticos, que contém amido, por homogeneização de uma mistura básica que contém amido é, em geral, conhecida e dá-se, normalmente, em uma extrusora. Processos apropriados para polímeros termoplásticos que contém amido estão descritos, por exemplo, nos documentos EP 0 596 437 B1 e EP 0 917 540 B1.

[0013] O amido ou derivado de amido usado no Processo, de acordo com a invenção é selecionado, de preferência, de amido de batata nativo, amido de tapioca, amido de arroz e amido de milho.

[0014] De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a mistura contém 5 a 75% em peso, particularmente, 10 a 75% em peso, de preferência, 15 a 70% em peso, de modo particularmente preferido, 25 a 55% em peso, modo especialmente preferido, 34 a 51% em peso de amido e/ou derivado de amido.

[0015] O poliéster contido na mistura é, de preferência, selecionado do grupo que consiste em copoliéster alifático-aromático, poliéster

alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB e PHBV.

[0016] Para o Processo, de acordo com a invenção, são particularmente de interesse (mas não exclusivamente) poliésteres, que de acordo com EM 13432 são biologicamente degradáveis e/ou apresentam uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) inferior a  $0^{\circ}\text{C}$ , particularmente, inferior a  $-4^{\circ}\text{C}$ , de preferência, inferior a  $-10^{\circ}\text{C}$ , de modo particularmente preferido, inferior a  $-20^{\circ}\text{C}$  e, modo especialmente preferido, inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Os poliésteres usados no Processo, de acordo com a invenção são ainda, de preferência, termoplásticos.

[0017] De acordo com uma modalidade particularmente preferida da invenção, é usado como poliéster um poliéster alifático-aromático, um copoliéster, particularmente, um copoliéster aleatório, na base de pelo menos ácido adípico. De modo particularmente, preferido, trata-se de um copoliéster ou copoliéster aleatório na base de 1,4-butandiol, ácido adípico e ácido tereftálico ou derivado de ácido tereftálico (por exemplo, dimetiltereftalato DMT). O mesmo pode apresentar, particularmente, uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $0$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , particularmente,  $-30$  a  $-35^{\circ}\text{C}$ , e/ou um âmbito de fusão de  $100$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , particularmente,  $105$  a  $115^{\circ}\text{C}$ .

[0018] Poliésteres apropriados são, ainda, particularmente, poliésteres alifáticos, que são selecionados do grupo que consiste em polihidroxivalerato, copolímero de poli-hidroxibutirato-hidroxivalerato e policaprolactona. Outros poliésteres alifáticos preferidos são aqueles na base de succinato, sendo que o poliéster pode estar selecionado, particularmente, do grupo de consiste em polibutilenossuccinato (PBS), polibutilenossuccinatoadipato (PBSA) e polietilenossuccinato (PES) ou misturas dos mesmos.

[0019] O teor de poliéster na mistura perfaz, de preferência,  $20$  a  $85\%$  em peso, particularmente,  $30$  a  $80\%$  em peso, de modo particularmente preferido,  $40$  a  $80\%$  em peso, com relação à composição to-

tal.

[0020] O material polimérico de acordo com a invenção contém, ainda, um polímero que contém grupos epóxido, sendo que se trata, de preferência, de um copolímero que contém grupos epóxido. Como polímeros ou copolímeros que contêm grupos epóxido, são de interesse, particularmente, aqueles que apresentam um peso molecular (M) de 1.000 a 25.000, particularmente, 3.000 a 10.000.

[0021] No caso do polímero que contém grupos epóxido, trata-se, de preferência, de um polímero que contém glicidil(met)acrilato. Um polímero apropriado que contém glicidil(met)acrilato é, por exemplo, um copolímero de (a) estireno e/ou etileno e/ou metilmetacrilato e/ou metilacrilato e (b) glicidil(met)acrilato. Particularmente bem apropriado como polímero que contém glicidil(met)acrilato é um copolímero, que é escolhido do grupo que consiste em estireno-metilmetacrilato-glicidilmetacrilato, etileno-metilacrilato-glicidilmetacrilato e etileno-glicidilmetacrilato. Nos mesmos, glicidil(met)acrilato está contido, de preferência, em uma quantidade de 1 a 60% em peso, aproximadamente 5 a 55% em peso, de modo particularmente preferido, 45 a 52% em peso, com relação à composição total do polímero que contém glicidil(met)acrilato.

[0022] Como polímeros que contêm grupos epóxido são de interesse, ainda, copolímeros que contêm grupos epóxido na base de estireno, etileno, éster de ácido acrílico e/ou éster de ácido metacrílico.

[0023] A mistura contém, de preferência, 0,01 a 5% em peso, particularmente, 0,05 a 3% em peso, de modo particularmente preferido, 0,1 a 2% em peso de polímero que contém grupos epóxido, com relação à composição total.

[0024] Além dos componentes principais, amido ou derivado de amido, poliéster e polímero que contém grupos epóxido, a mistura ainda pode conter aditivos usuais, tais como, por exemplo, adjuvantes de

processamento, plastificantes, estabilizantes, agentes antichama e/ou materiais de enchimento.

[0025] O Processo, de acordo com a invenção prevê que a mistura seja homogeneizada. A homogeneização pode dar-se por quaisquer medidas, familiares ao técnico que atua na área da técnica de matérias sintéticas. De preferência, a homogeneização da mistura dá-se por dispersão, agitação, amassamento e/ou extrusão. De acordo com uma modalidade preferida da invenção, na homogeneização forças de cisalhamento atuam sobre a mistura. Processos de produção apropriados para polímeros termoplásticos, que contém amido, que também são aplicáveis, analogamente, à produção do material polimérico de acordo com a invenção nos documentos EP 0 596 437 B1 e EP 0 917 540 B1.

[0026] De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a mistura é aquecida durante a homogeneização (por exemplo, na extrusora), de preferência, para uma temperatura de 90 a 250°C, particularmente, 130 a 220°C.

[0027] De acordo com a invenção é preferido manter o teor de água da mistura o menor possível. De preferência, o teor de água da mistura é ajustado para menos de 10% em peso, particularmente, menos de 7% em peso, de modo particularmente preferido, menos de 5% em peso, particularmente, menos de 3% em peso, de modo particularmente preferido, menos de 1,5% em peso e, modo especialmente preferido, menos de 1% em peso, com relação à composição total.

[0028] De preferência, o ajuste do teor de água dá-se por secagem durante a homogeneização. O processo de secagem pode dar-se, por exemplo, por desgaseificação da mistura ou da fusão, convenientemente, por extração de vapor de água durante a extrusão.

[0029] De acordo com uma outra modalidade da invenção, o material polimérico produzido de acordo com o Processo, de acordo com a

invenção possui propriedades termoplásticas. De preferência, o material pode ser processado termoplasticamente.

[0030] Com o Processo, de acordo com a invenção é possível produzir misturas de polímeros na base de amido, termoplásticas, isentas de plastificante, que apresentam um teor de amido de pelo menos 34% em peso e, simultaneamente, possuem excelentes propriedades mecânicas. Isentas de plastificante, significa nesse contexto, particularmente, que as misturas de polímeros não contêm glicerina e/ou sorbitol. Do material polimérico produzido de acordo com o Processo, de acordo com a invenção podem ser produzidos, particularmente, filmes, que apresentam um alongamento de ruptura de acordo com DIN 53455 de pelo menos 200% e/ou um valor de resistência ao impacto de acordo com ASTM D-1709 de pelo menos 5 g/μm.

[0031] A invenção se refere, portanto, a um material polimérico que contém amido, processável termoplasticamente, sendo que

(a) o material polimérico contém menos de 10% em peso, com relação à composição total, de substâncias de baixa molecularidade,

(b) a proporção de amido do material polimérico perfaz pelo menos 34%, e

(c) um filme produzido do material polimérico apresenta um alongamento de ruptura, de acordo com DIN 53455, de pelo menos 200%, e/ou um valor de resistência ao impacto, de acordo com ASTM D-1709, de pelo menos 5 g/μm.

[0032] O material que contém amido de acordo com a invenção contém menos de aproximadamente 10% em peso de substâncias de baixa molecularidade e, devido a isso, está substancialmente isento de plastificante. Por substâncias de baixa molecularidade no sentido da invenção são entendidas substâncias com um peso molecular inferior a 500 g/mol, particularmente, inferior a 250 g/mol. Substâncias de bai-

xa molecularidade no sentido da invenção estão compreendidos, particularmente, água, glicerina, sorbitol e/ou misturas dos mesmos.

[0033] De acordo com uma modalidade preferida da invenção, o material polimérico de acordo com a invenção contém menos de 7% em peso, particularmente, menos de 5% em peso, de preferência, menos de 3% em peso, com relação à composição total, de substâncias de baixa molecularidade. De acordo com uma outra modalidade preferida da invenção, o material polimérico de acordo com a invenção não contém glicerina e/ou sorbitol.

[0034] De acordo com uma outra modalidade preferida da invenção, a proporção de amido do material polimérico perfaz pelo menos 35% em peso, particularmente, pelo menos 36% em peso, de preferência, 37% em peso, de modo particularmente preferido, pelo menos 38% em peso e, modo especialmente preferido, pelo menos 39% em peso.

[0035] O material polimérico de acordo com a invenção pode conter como outro componente, ainda um poliéster, de preferência, em uma quantidade inferior a 70%, particularmente, inferior a 65% em peso, de modo particularmente preferido, inferior a 60% em peso, modo especialmente preferido, inferior a 55% em peso.

[0036] Os materiais poliméricos de acordo com a invenção são apropriados para os mais diversos fins. Particularmente, os materiais são apropriados para produção de peças moldadas, filmes ou fibras. A invenção se refere, por conseguinte, também às peças moldadas, filmes ou fibras produzidos dos materiais de acordo com a invenção.

[0037] A seguir, a invenção é descrita mais detalhadamente por meio de exemplos de execução.

### **Exemplo 1**

#### **Produção de material polimérico que contém amido, modificado com glicidila**

[0038] Uma mistura de amido de batata nativo, copoliéster alifático-aromático e polímero que contém grupos epóxido nas relações de quantidade indicadas abaixo foi introduzida em uma extrusora de dois eixos.

[0039] Como copoliéster alifático-aromático foi usado um copoliéster aleatório na base de 1,4-butandiol, ácido adípico e ácido tereftálico, com uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-30$  a  $-35^\circ\text{C}$  e um âmbito de fusão de  $105$  a  $115^\circ\text{C}$ .

[0040] Como polímero que contém grupos epóxido (aditivo de glicidila), foi usado um copolímero aleatório na base de estireno-metilmetacrilato-glicidilmetacrilato, com um peso molecular  $M_w$  de aproximadamente  $6800$  e um peso equivalente de grupos epóxido de  $285$  g/mol (aditivo A).

[0041] A mistura foi misturada intensivamente na extrusora, em um âmbito de temperatura de  $150$  a  $190^\circ\text{C}$ , sendo que a fusão foi simultaneamente desgaseificada para extrair água da mistura. Formou-se uma fusão homogênea, que pode ser descarregada e granulada. O teor de água da massa homogeneizada da maneira descrita, processável termoplasticamente, ficou abaixo de  $1\%$  em peso.

[0042] Pela mistura e homogeneização do amido com copoliéster alifático-aromático formou-se uma mistura de duas fases, na qual o amido forma a fase dispersa e o copoliéster alifático-aromático, a fase contínua. A adição de polímero que contém grupos epóxido (i.e., polímero que contém glicidila) causou uma ligação química intra- e intermolecular de amido e copoliéster alifático-aromático, que teve um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas da mistura termoplástica produzida.

[0043] Dos materiais produzidos foram produzidos filmes com uma espessura de cerca de  $40$   $\mu\text{m}$  por extrusão de filme de sopro. Para esse fim, o granulado foi carregado em uma extrusora de um eixo ( $L/D =$

30, carga refrigerada, peneira 250  $\mu\text{m}$ ), fundido a 165 a 190°C, soprado através de um bocal anelar (mono, fenda de bocal 0,8 mm) para um tubo de filme (relação de sopro 3,5) e descarregado depois de achatamento.

### **Exemplo 2**

[0044] Nesse exemplo, foi determinada a influência do aditivo de glicidila sobre as propriedades mecânicas de filmes de sopro, com teor de amido diferente.

[0045] Foram produzidos diversos materiais poliméricos que contêm amido de copoliéster alifático-aromático (59,5 a 66,1% em peso), amido de batata nativo (33,4 a 40% em peso) e copolímero que contém grupos epóxido (0,5% em peso) de acordo com o exemplo 1. A proporção de quantidade do amido de batata nativo foi variado gradualmente, nesse caso, à custa do copoliéster aromático-alifático entre 33,4 a 40% em peso (veja figuras 1 e 2).

[0046] Como receita comparativa, foi produzido material polimérico sem aditivo de glicidila, de copoliéster alifático-aromático (66,6% em peso) e amido de batata nativo (33,4% em peso), de acordo com o procedimento descrito no exemplo 1.

[0047] Depois da composição das diversas variantes de receita, foram produzidos filmes de sopro dos materiais poliméricos produzidos e determinadas as propriedades mecânicas dos mesmos. Particularmente, foram determinados a resistência à tração (ZF), alongamento de ruptura (RD), MFT (Melt Flow Rate) e valores de resistência ao impacto dos filmes.

[0048] A Figura 1 mostra as resistências à tração e alongamentos de ruptura dos filmes produzidos, a diversos teores de amido.

[0049] Em comparação com um filme padrão, produzido da receita comparativa sem aditivo de glicidila, o filme correspondente, modificado com glicidila, com o mesmo teor de amido (33,4% em peso), apre-

senta uma resistência à tração substancialmente mais alta. Essa diferença, em razão dos valores de tração, em geral, decrescentes, com crescente proporção de amido, leva a resistências à tração comparáveis de filmes padrão com 33,4% de amido e filmes modificados com glicidila, com 40% de amido.

[0050] Pressupondo um teor de amido idêntico, o valor para o alongamento de ruptura do filme modificado com glicidila não se diferencia do filme padrão. Mas, pelo uso do aditivo de glicidila, mesmo para um filme com uma proporção de amido de 40%, pode ser mantido o nível do alongamento de ruptura (=elasticidade) em acima de 400%.

[0051] Nesse caso, deve ser levado em consideração que filmes de material polimérico de composição idêntica, sem aditivo de glicidila, com mais de 34% de proporção de amido, são extremamente granuloso, frágeis e quebradiços, de modo que uma determinação de valores característicos praticamente não é possível.

[0052] Na Figura 2, estão representados os valores de MFR (Melt Flow Rate) e de resistência à perfuração de filmes modificados com glicidila, com crescente teor de amido.

[0053] Da Figura 2 evidencia-se que com crescente teor de amido, as duas curvas só caem ligeiramente. Enquanto os valores de resistência à perfuração para a receita padrão, sem aditivo de glicidila, e a receita modificada estão situadas no mesmo nível, o aditivo de glicidila prova uma queda de MFR para menos da metade do valor padrão.

[0054] O nível de MFR, nitidamente descendente das formulações tratadas com glicidila, em comparação com o filme padrão sem aditivo de glicidila, pode ser atribuídos – sem ater-se a uma determinada teoria – à reticulação das cadeias de polímero induzida por epóxido. O MFR apresenta-se, portanto, como um parâmetro apropriado para avaliação da reação química de prolongadores de cadeia/reticuladores correspondentes.

[0055] Na Figura 2, também são dignos de nota os valores de resistência à perfuração estáveis sobre todo o âmbito do enriquecimento de amido. É confirmada a observação já feita por inscrição de resistência à tração e alongamento de ruptura (figura 1) que por adição de aditivos de glicidila reativos à receita básica pode ser enfrentada eficientemente uma fragilização de material crescente, normalmente, com proporção de amido crescente.

### **Exemplo 3**

[0056] Nesse exemplo, foi determinada a influência de diferentes aditivos de glicidila sobre as propriedades mecânicas de filmes de sopro que contem amido.

[0057] O exemplo 2 foi repetido com três polímeros que contêm grupos epóxido diferentes (aditivos de glicidila).

[0058] Foram produzidos diversos materiais poliméricos que contem amido de copoliéster alifático-aromático (59,5 a 66,1% em peso), amido de batata nativo (33,4 a 40% em peso) e copolímero que contém grupos epóxido (aditivo A, B ou C, veja abaixo) (0,5% em peso) de acordo com o procedimento descrito no exemplo 1. A proporção em peso do amido de batata nativo foi variada gradualmente entre 33,4 a 40% em peso, nesse caso, à custa do copoliéster aromático-alifático (veja figuras 3 e 4).

[0059] Como receita comparativa, foi produzido material polimérico sem aditivo de glicidila de copoliéster alifático-aromático (66,6% em peso) e amido de batata nativo (33,4% em peso) de acordo com o procedimento descrito no exemplo 1.

[0060] Como aditivo A foi usado um copolímero aleatório na base de estireno-metilmacrilato-glicidilmetacrilato, com um peso molecular  $M_w$  de aproximadamente 6800 e um peso equivalente de grupos epóxi de 285 g/mol.

[0061] Como aditivo B foi usado um copolímero aleatório na base

de etileno-metacrilato-glicidilmetacrilato, com cerca de 24% em peso de metilacrilato, 68% em peso de etileno e 8% em peso de glicidilmetacrilato, com um peso equivalente de grupos epóxi de 1775 g/mol.

[0062] Como aditivo C foi usado um copolímero aleatório na base de etileno-glicidilmetacrilato, com cerca de 92% em peso de etileno, e 8% em peso de glicidilmetacrilato e um peso equivalente de grupos epóxido de 1775 g/mol.

[0063] Os aditivos de glicidila usados distinguem-se, particularmente, em seu teor de unidades de epóxi reativas. A concentração com relação à massa de unidades de epóxi é mais alta no aditivo A pelo fator 6,23 do que nos aditivos 2 e 3. Portanto, a uma mesma quantidade, o aditivo B ou o Aditivo C contém menos de um sexto de grupos epóxido reativos em comparação com o aditivo A.

[0064] Essa diferença significativa tem um efeito correspondentemente nítido sobre as propriedades de receitas preparadas de modo equiparável.

[0065] As figuras 3 e 4 mostram, a título de exemplo, o desenvolvimento dependente do teor de amido de resistência à tração e MFR de materiais poliméricos que contem amido, de acordo com o exemplo 2, misturados, em cada caso, com 0,5% dos aditivos A, B ou C.

[0066] Da Figura 3 evidencia-se que a resistência à tração dos filmes aumenta linearmente com crescente teor de amido, com o aditivo A, enquanto ele diminui com os aditivos 2 e 3.

[0067] Da Figura 4 evidencia-se que os valores de MFR, no total, ligeiramente descendentes linearmente com crescente proporção de amido, situam-se em um nível muito baixo para o material tratado com aditivo A. Uma comparação dos materiais tratados com os aditivos 2 ou 3 com um filme padrão sem aditivo de glicidila, por outro lado, não demonstra uma influência digna de nota do aditivo de glicidila sobre o Melt Flow Rate.

[0068] Os traçados das curvas representados nas figuras 3 e 4 mostram que praticamente não pode ser constatada uma influência perceptível dos aditivos 2 e 3 sobre as propriedades mecânicas dos filmes, no uso de uma concentração de 0,5% em peso. Todavia, também nos aditivos B e C na concentração usada pode ser constatado um aperfeiçoamento da compatibilidade dos componentes amido e poliéster em relação à receita comparativa, sem aditivo de glicidila.

#### **Exemplo 4**

[0069] Nesse exemplo, foi determinada a influência de diferentes concentrações de polímero que contém grupos epóxido (aditivo de glicidila) sobre as propriedades mecânicas de filmes de supro com um teor de amido de até 42% em peso.

[0070] Em uma instalação de produção (ZSK 70/7) foi testada inicialmente a eficiência de diferentes concentrações de aditivo. Para esse fim, foram compostos materiais com três concentrações de aditivo diferentes (0,1% em peso de aditivo de glicidila, 0,5% em peso de aditivo de glicidila e uma receita comparativa (padrão) sem aditivo). Como polímero que contém grupos epóxido foi usado aditivo A do exemplo 3.

[0071] Foram produzidos diversos materiais poliméricos que contêm amido de copoliéster alifático-aromático (57,5 a 66,5% em peso), amido de batata nativo (33,4 a 42% em peso) e polímero que contém grupos epóxido (0,1 a 0,5% em peso) de acordo com o exemplo 1. A proporção em quantidade do amido de batata nativo foi variado gradualmente entre 33,4 a 42% em peso, à custa do copoliéster aromático-alifático (veja figuras 5 e 6). Do mesmo modo, a proporção em quantidade do polímero que contém grupos epóxido (aditivo A) foi variada à custa do copoliéster aromático-alifático.

[0072] Como receita comparativa foi produzido material polimérico sem aditivo de glicidila de copoliéster alifático-aromático (66,6% em peso) e amido de batata nativo (33,4% em peso), de acordo com o pro-

cedimento descrito no exemplo 1.

[0073] A Figura 5 mostra o traçado do Melt Flow Rate (MFR) de filmes de sopro produzidos dos materiais, na dependência do teor de amido e da concentração de aditivo. Dos valores é visível que o Melt Flow Rte (MFR) (isto é, a fluência) diminui com teor de amido ascendente e concentração de glicidila crescente nos materiais. Em comparação com a receita padrão (círculo), o valor de MFTR da formulação, com 42% em peso de amido e 0,5% em peso de aditivo de glicidila cai para menos de um quinto (triângulo), uma indicação para uma ampla reticulação dos polímeros obtidos.

[0074] Sem ater-se a uma determinada teoria, esse traçado pode ser explicado com uma reação de reticulação do aditivo de glicidila com o poliéster ou o amido. A divisão meio descontínua a 40% em peso de amido, na transição de curva de linhas cheias para linhas tracejadas, mostra que o valor de MFR descendente não pode ser atribuído apenas a um aumento da proporção de amido (tal como ocorre no caso da curva de linhas cheias entre 33 e 40% em peso), mas, substancialmente, também a uma reação multiplicada do aditivo de glicidila concentrado usado.

[0075] Na Figura 6, está representado o traçado de resistência à tração (ZF), alongamento de ruptura (RD) e resistência à perfuração (DD) para filmes com teores diferentes de amido e aditivo de glicidila. Enquanto ZF e RD diminuem com crescente teor de amido, o valor de DD permanece em um nível constante.

[0076] Da Figura 6 é visível de que o alongamento de ruptura linearmente decrescente com crescente proporção de amido, não é influenciado perceptivelmente por adição de aditivo de glicidila. Mesmo a uma proporção de aditivo de 0,5% em peso (curva de linhas cheias), o valor cai adicionalmente depois de excedidos 40% em peso. A resistência à perfuração (valor de DD) mantém-se em um nível constante

sobre todo o âmbito examinado.

[0077] Sem ater-se a uma determinada teoria, presume-se que o efeito de um valor de DD normalmente decrescente com proporção de amido crescente (isto é, o filme fica mais frágil) é compensado pela reticulação do polímero com o aditivo de glicidila. A ligação de fase mais ampla, a um teor de aditivo de glicidila mais alto, pode ser comprovada por uma resistência à tração significativamente mais alta, a uma proporção de amido igual (transição descontínua da curva em ponteadado e traçado a 40% em peso de amido).

#### **Exemplo 5**

[0078] Nesse exemplo, os aditivos de glicidila 1 e 2 do exemplo 3 foram comparados a proporções de glicidila equivalentes.

[0079] Primeiramente, foi produzido um material polimérico que contém amido de copoliéster alifático-aromático (59,9% em peso), amido de batata nativo (40% em peso) e aditivo A do exemplo 3 (0,1% em peso), de acordo com o procedimento descrito no exemplo 1.

[0080] Subsequentemente, foi produzido um material polimérico que contém amido de copoliéster alifático-aromático (59,4% em peso), amido de batata nativo (40% em peso) e aditivo B do exemplo 3 (0,6% em peso), de acordo com o procedimento descrito no exemplo 1.

[0081] A Figura 7 mostra que os aditivos 1 e 2 a proporções de glicidila equivalentes em termos de quantidade (0,1% em peso de aditivo A versus 0,6% em peso de aditivo B), levam a propriedades de material equiparáveis do material polimérico. Apenas o valor para o alongamento de ruptura (RD) é perceptivelmente mais alto no filme que contém o aditivo B.

[0082] Como resultado, por meio dos testes realizados pode ser constatado o seguinte:

as propriedades de material dos materiais poliméricos que contém amido de acordo com a espécie podem ser alteradas significa-

tivamente por adição de aditivos que contêm glicidila. Enquanto o aumento da proporção de amido forçosamente vai à conta da elasticidade do material modificado com glicidila, a resistência à perfuração do material modificado com glicidila não é influenciado por um aumento da proporção de amido.

[0083] Sem ater-se a uma determinada teoria, presume-se que o aditivo de glicidila age como compatibilizador entre os polímeros, de outro modo incompatíveis, amido e poliéster. A eficiência da reticulação de polímero manifesta-se em valores de resistência à tração aumentados, a, simultaneamente, razão de fluência de fusão (MFR) mais baixa.

[0084] A invenção foi descrita, a título de exemplo, acima, por exemplos de execução. Nesse caso, deve ser entendido que a invenção não está limitada aos exemplos de execução descritos. Mais precisamente, no âmbito da invenção evidenciam-se para o técnico múltiplas possibilidades de alteração e modificação e o alcance de proteção da invenção é determinado, particularmente, pelas reivindicações de patente subsequentes.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de um material polimérico, que contém amido, caracterizado por:

(a) preparação de uma mistura, que contém pelo menos

- 1 a 75% em peso de amido e/ou derivado de amido,

- 10 a 85% em peso de poliéster, e

- 0,01 a 7% em peso de um polímero que contém grupos epóxido;

(b) homogeneização da mistura sob alimentação de energia térmica e/ou mecânica;

(c) ajuste do teor de água da mistura para menos do que 1,5% em peso, com base na composição total da mistura.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura contém 5 a 75% em peso, ou 10 a 75% em peso, ou 15 a 70% em peso, ou 25 a 55% em peso, ou 34 a 51% em peso de amido e/ou derivado de amido.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a mistura contém 20 a 85% em peso, ou 30 a 80% em peso, ou 40 a 80% em peso de poliéster.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a mistura contém 0,01 a 5% em peso, ou 0,05 a 3% em peso, ou 0,1 a 2% em peso de polímero que contém grupos epóxido.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o material polimérico é biologicamente degradável de acordo com EN 13432.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o poliéster é escolhido do grupo que consiste em copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB e PHBV.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o poliéster apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) inferior a  $0^{\circ}\text{C}$ , ou inferior a  $-4^{\circ}\text{C}$ , ou inferior a  $-10^{\circ}\text{C}$ , ou inferior a  $-20^{\circ}\text{C}$ , ou inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$ .

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que como poliéster alifático-aromático é usado um copoliéster, ou um copoliéster aleatório, à base de pelo menos ácido adípico.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que como poliéster alifático-aromático é usado um copoliéster, ou um copoliéster aleatório, à base de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico ou derivado de ácido tereftálico (por exemplo, dimetiltereftalato DMT).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o poliéster apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-25$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , ou de  $-30$  a  $-35^{\circ}\text{C}$ , e/ou uma faixa de fusão de  $100$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , ou de  $105$  a  $115^{\circ}\text{C}$ .

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o poliéster é um poliéster alifático, escolhido do grupo que consiste em poli-hidroxivalerato, copolímero de poli-hidroxibutirato-hidroxivalerato e policaprolactona.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o poliéster é um poliéster alifático na base de succinato, sendo que o poliéster é escolhido do grupo que consiste em polibutilenossuccinato (PBS), polibutilenossuccinatoadipato (PBSA) e polietilenossuccinato (PES).

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o poliéster é biologicamente degradável de acordo com EM 13432.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém grupos epóxido é um copolímero.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém grupos epóxido é um polímero que contém glicidil(met)acrilato.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém glicidil(met)acrilato é um copolímero de (a) estireno e/ou etileno e/ou metilmetacrilato e/ou metilacrilato e (b) glicidil(met)acrilato.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém glicidil(met)acrilato é um copolímero que contém grupos epóxido, na base de estireno, etileno, éster de ácido acrílico e/ou éster de ácido metacrílico.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém glicidil(met)acrilato é um copolímero, que é escolhido do grupo que consiste em estireno-metilmetacrilato-glicidilmetacrilato, etileno-metilacrilato-glicidilmetacrilato e etileno-glicidilmetacrilato.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 18, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém glicidil(met)acrilato contém glicidil(met)acrilato em uma quantidade de 1 a 60% em peso, ou de 5 a 55% em peso, ou de 45 a 52% em peso, com relação à composição total do polímero que contém glicidil(met)acrilato.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém grupos epóxido apresenta um peso molecular ( $M_w$ ) de 1.000 a 25.000, ou de 3.000 a 10.000.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a homogeneização da mis-

tura se dá por dispersão, agitação, amassamento e/ou extrusão.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a mistura é homogeneizada por extrusão.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a mistura é homogeneizada por ação de forças de cisalhamento sobre a mistura.

24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 23, caracterizado pelo fato de que na homogeneização ou extrusão, a mistura é aquecida para uma temperatura de 90 a 250°C, ou de 130 a 220°C.

25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o teor de água da mistura é ajustado para menos de 1% em peso, com relação à composição total.

26. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que o teor de água da mistura é ajustado durante a homogeneização.

27. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de que o teor de água da mistura é ajustado por desgaseificação da mistura, ou por desgaseificação da fusão.

28. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado pelo fato de que o teor de água da mistura é ajustado por secagem da mistura durante a homogeneização ou extrusão.

29. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28, caracterizado pelo fato de que um filme produzido do material polimérico apresenta uma resistência à tração, de acordo com DIN 53455, de 5 a 60 N/mm<sup>2</sup>, ou de 10 a 40 N/mm<sup>2</sup>.

30. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 1 a 29, caracterizado pelo fato de que um filme produzido do material polimérico apresenta um alongamento de ruptura, de acordo com DIN 53455, de 100 a 1000%, ou de 200 a 800%.

31. Material polimérico, que contém amido e que pode ser termoplasticamente processado, caracterizado pelo fato de que:

(a) contém menos de 3% em peso de água, com relação à composição total,

(b) a proporção de amido do material polimérico perfaz pelo menos 34%,

(c) contém um poliéster, sendo que o poliéster é selecionado do grupo consistindo em copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB e PHBV, e

(d) contém um copolímero contendo grupos epóxido, que apresenta um peso molecular ( $M_w$ ) de 1.000 a 25.000.

32. Material polimérico, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que contém menos de 7% em peso, ou menos de 5% em peso, ou menos de 3% em peso de glicerol, sorbitol e/ou misturas dos mesmos, com relação à composição total.

33. Material polimérico, de acordo com a reivindicação 31 ou 32, caracterizado pelo fato de que a fração de amido do material polimérico perfaz pelo menos 35% em peso, ou pelo menos 36% em peso, ou pelo menos 37% em peso, ou pelo menos 38% em peso, ou pelo menos 39% em peso.

34. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 31 a 33, caracterizado pelo fato de que um filme produzido do material polimérico apresenta um alongamento de ruptura, de acordo com DIN 53455, de pelo menos 300%, e/ou um valor de resistência ao impacto, de acordo com ASTM D-1709, de pelo menos 10 g/ $\mu$ m.

35. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 31 a 34, caracterizado pelo fato de que contém o poliéster em uma quantidade inferior a 70% em peso, ou inferior a 65% em peso, ou inferior a 60% em peso, ou inferior a 55% em peso.

36. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 31 a 35, caracterizado pelo fato de que o poliéster é um poliéster, como definido em qualquer uma das reivindicações 7 a 13.

37. Uso de um material polimérico, como definido em qualquer uma das reivindicações 31 a 36, caracterizado pelo fato de que é para produção de peças moldadas, filmes ou fibras.

38. Peças moldadas, filmes ou fibras, caracterizadas pelo fato de que contêm um material polimérico, como definido em qualquer uma das reivindicações 31 a 36.

Influência da proporção de amido sobre a resistência à tração e ao alongamento de ruptura (teor do aditivo de glicidila, em cada caso, 0,5% em peso)

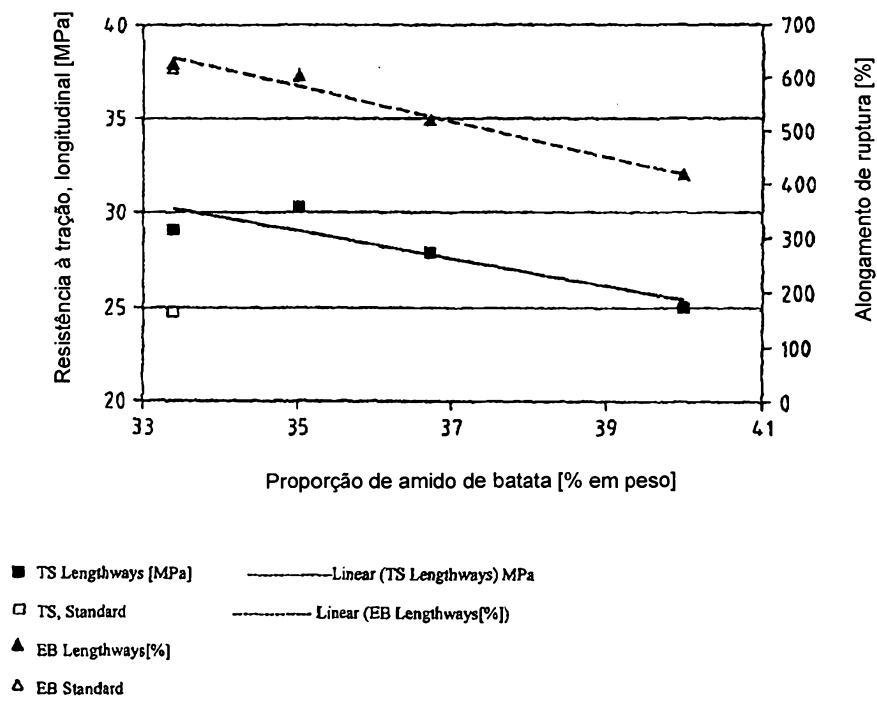


Fig.1

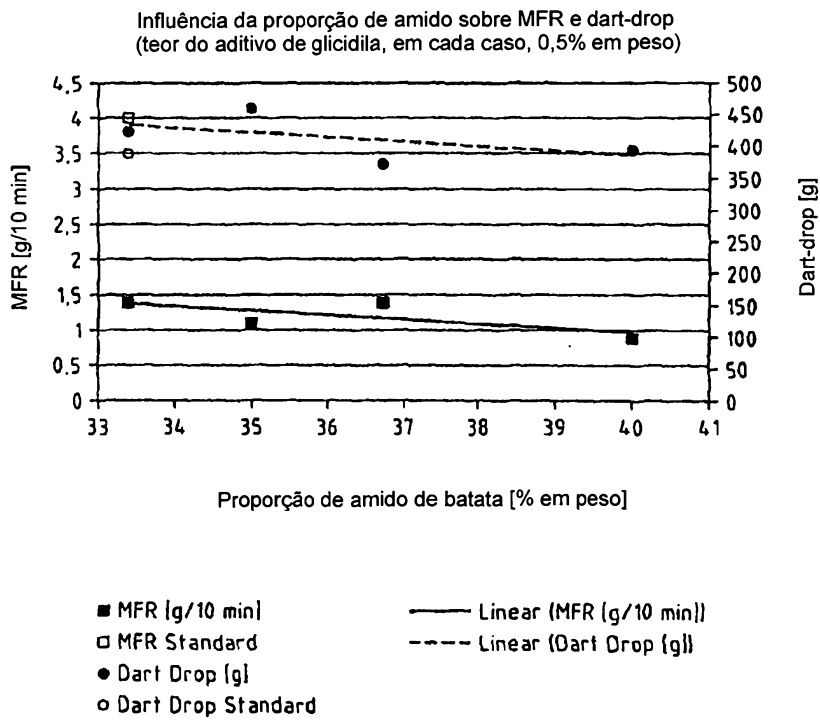
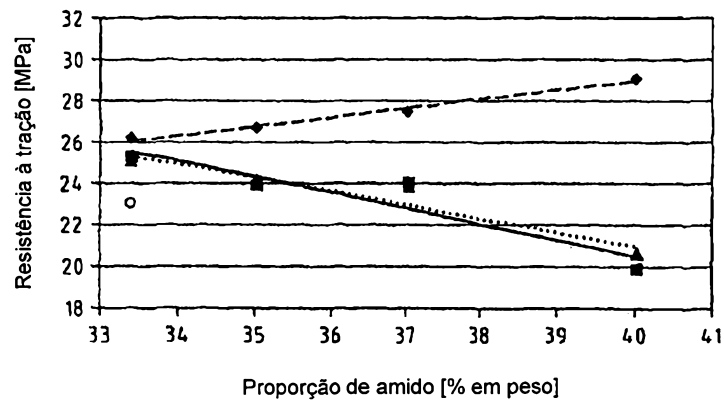


Fig.2

Influência de aditivos de glicidila diferentes sobre a resistência à tração (teor do aditivo de glicidila, em cada caso, 0,5% em peso)



- ◆ Aditivo A
  - Aditivo B
  - ▲ Aditivo C
  - Standard
- Linear (Aditivo A)  
— Linear (Aditivo B)  
--- Linear (Aditivo C)

Fig.3

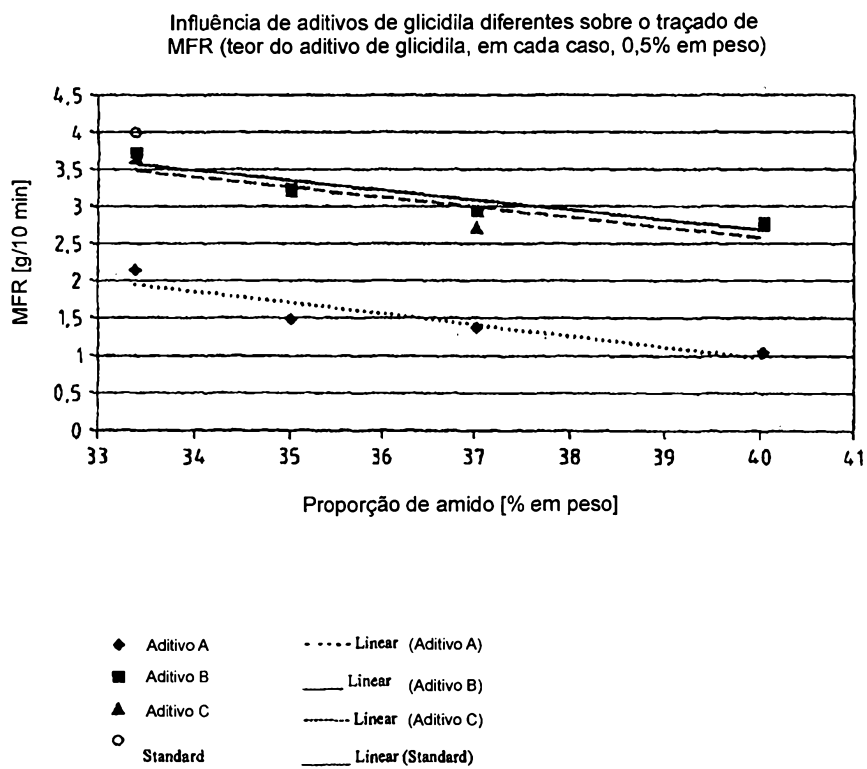


Fig.4

Influência de proporções em quantidade diferentes de aditivo de glicidila sobre o traçado de MFR (190>C, 5 kg)

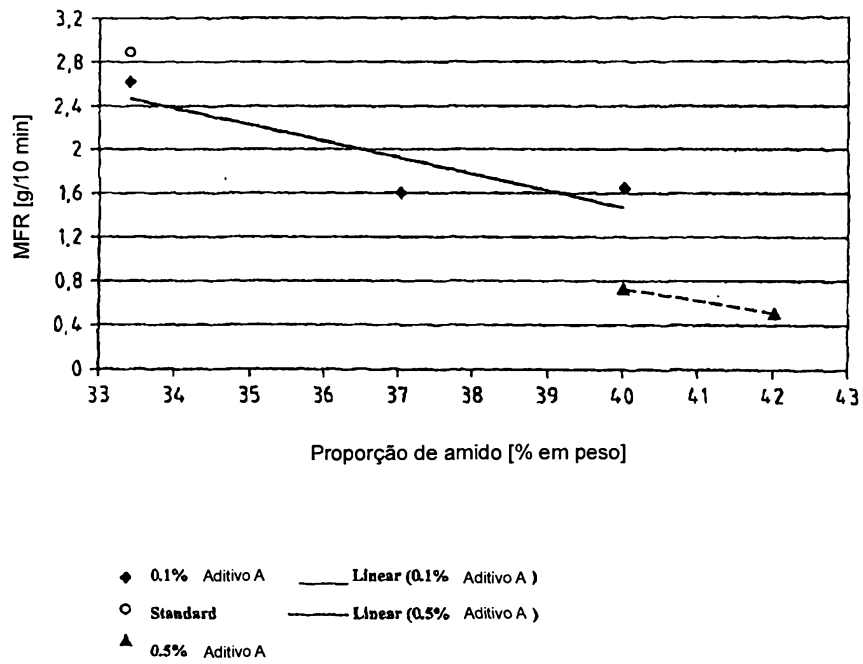


Fig.5

Influência de proporções em quantidade diferentes de aditivo de glicidila sobre alongamento de ruptura e resistência à tração

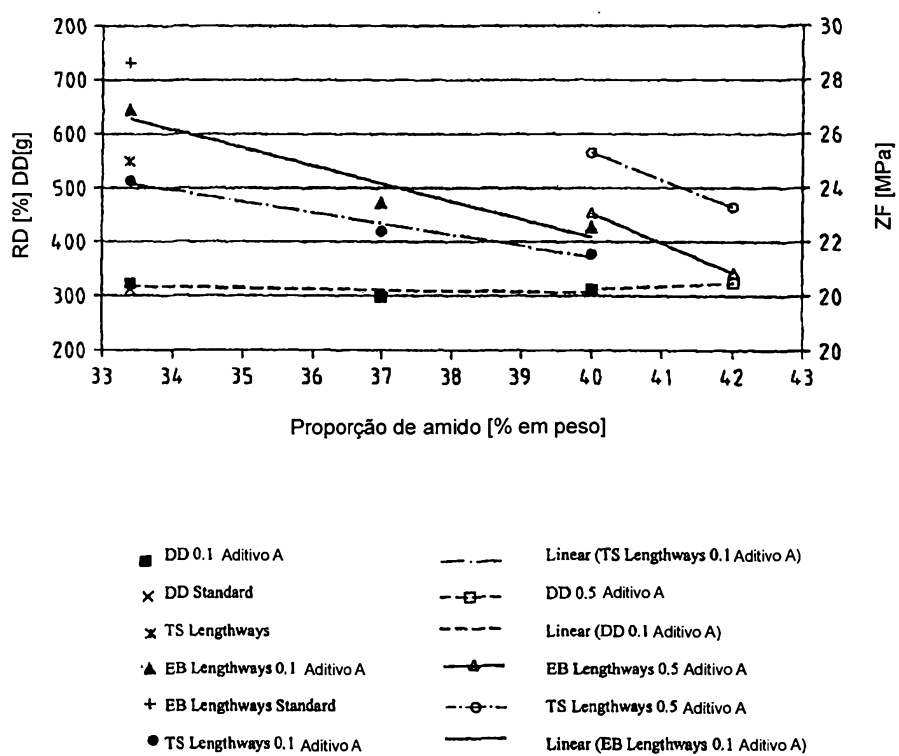


Fig.6

Comparação de diferentes aditivos de glicidila a proporções de glicidila equivalentes

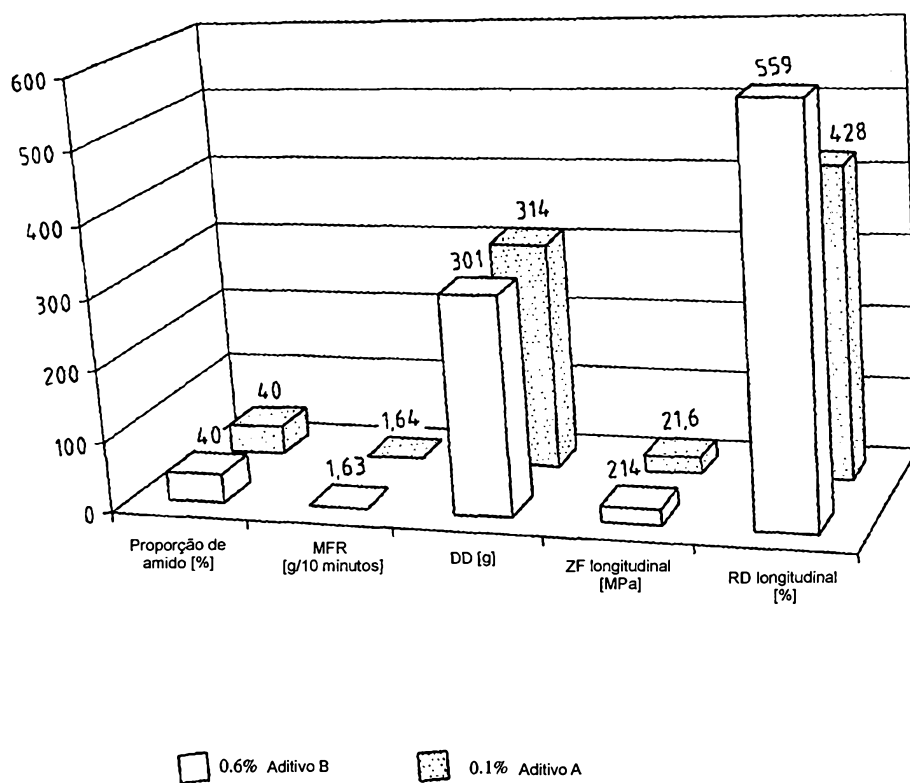


Fig.7