

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2001.03.28	(73) Titular(es): BIO-TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH & CO. KG WERNER-HEISENBERG-STRASSE 32 46446 EMMERICH DE
(30) Prioridade(s): 2000.08.23 US 648471	
(43) Data de publicação do pedido: 2003.05.21	
(45) Data e BPI da concessão: 2013.05.15 161/2013	(72) Inventor(es): SIMON K. HODSON US HARALD SCHMIDT DE KISHAN KHEMANI US
	(74) Mandatário: JOSÉ RAUL DE MAGALHÃES SIMÕES RUA CASTILHO, 167 - 2.º 1070-050 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **FOLHAS E FILMES DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL ADEQUADAS PARA UTILIZAÇÃO COMO REVESTIMENTOS LAMINADOS BEM COMO EMBRULHOS E OUTROS MATERIAIS DE EMBALAGEM**

(57) Resumo:

MESCLAS DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS ADEQUADAS PARA REVESTIMENTOS LAMINADOS, EMBRULHOS E OUTROS MATERIAIS DE EMBALAGEM FABRICADOS A PARTIR DE PELO MENOS UM BIOPOLÍMERO ¿DURO¿ E PELO MENOS UM BIOPOLÍMERO ¿MACIO¿. BIOPOLÍMEROS ¿DUROS¿ TENDEM A SER MAIS FRÁGEIS E RÍGIDOS E TÍPICAMENTE TÊM UMA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE VIDRO SUPERIOR A CERCA DE 10 °C. BIOPOLÍMEROS ¿MACIOS¿ TENDEM A SER MAIS FLEXÍVEIS E MALEÁVEIS E TÍPICAMENTE TÊM UMA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE VIDRO INFERIOR A CERCA DE 0 °C. EMBORA POLÍMEROS DUROS E MACIOS POSSUAM, CADA UM, CERTOS BENEFÍCIOS INTRÍNSECOS, DESCOBRIU-SE QUE CERTAS MESCLAS DE POLÍMEROS DUROS E MACIOS POSSUEM PROPRIEDADES SINERGÍSTICAS SUPERIORES A AQUELAS DE POLÍMEROS DUROS OU MACIOS POR SI MESMOS. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS INCLUEM POLIÉSTERES, POLIESTERAMIDAS E AMIDO PROCESSÁVEL TERMOPLASTICAMENTE. AS MESCLAS DE POLÍMEROS PODEM INCLUIR OPCIONALMENTE UMA CARGA INORGÂNICA. FILMES E FOLHAS FEITAS A PARTIR DAS MESCLAS DE POLÍMEROS PODEM SER TEXTURIZADOS DE MODO A AUMENTAR A SENSACÃO DE VOLUME NA MÃO. EMBRULHOS SERÃO TÍPICAMENTE FABRICADOS DE MODO A TEREM BOAS PROPRIEDADES DE ¿DOBRA MORTA¿ DE MODO A PERMANECEREM NUMA POSIÇÃO EMBRULHADA E NÃO RECUAM A UMA FORMA ¿NÃO EMBRULHADA¿ E PLANAR. FILMES LAMINADOS TERÃO TÍPICAMENTE BOAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE VAPOR DE ÁGUA COMO FOI MEDIDO PELO SEU COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE DE VAPOR DE ÁGUA (CPVA).

RESUMO

FOLHAS E FILMES DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL ADEQUADAS PARA UTILIZAÇÃO COMO REVESTIMENTOS LAMINADOS BEM COMO EMBRULHOS E OUTROS MATERIAIS DE EMBALAGEM

Mesclas de polímeros biodegradáveis adequadas para revestimentos laminados, embrulhos e outros materiais de embalagem fabricados a partir de pelo menos um biopolímero "duro" e pelo menos um biopolímero "macio". Biopolímeros "duros" tendem a ser mais frágeis e rígidos e tipicamente têm uma temperatura de transição de vidro superior a cerca de 10 °C. Biopolímeros "macios" tendem a ser mais flexíveis e maleáveis e tipicamente têm uma temperatura de transição de vidro inferior a cerca de 0 °C. Embora polímeros duros e macios possuam, cada um, certos benefícios intrínsecos, descobriu-se que certas mesclas de polímeros duros e macios possuem propriedades sinérgicas superiores a aquelas de polímeros duros ou macios por si mesmos. Polímeros biodegradáveis incluem poliésteres, poliesteramidas e amido processável termoplasticamente. As mesclas de polímeros podem incluir opcionalmente uma carga inorgânica. Filmes e folhas feitas a partir das mesclas de polímeros podem ser texturizados de modo a aumentar a sensação de volume na mão. Embrulhos serão tipicamente fabricados de modo a terem boas propriedades de "dobra morta" de modo a permanecerem numa posição embrulhada e não recuam a uma forma "não embrulhada" e planar. Filmes laminados terão tipicamente boas propriedades de barreira de vapor de água como foi medido pelo seu Coeficiente de Permeabilidade de Vapor de água (CPVA).

DESCRIÇÃO

FOLHAS E FILMES DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL ADEQUADAS PARA UTILIZAÇÃO COMO REVESTIMENTOS LAMINADOS BEM COMO EMBRULHOS E OUTROS MATERIAIS DE EMBALAGEM

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. O Campo da invenção.

A presente invenção refere-se geralmente a mesclas de polímeros biodegradáveis. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a mesclas de dois ou mais biopolímeros, tais como amidas de poliéster e poliésteres biodegradáveis, com a finalidade de produzir folhas e filmes que têm propriedades físicas melhoradas tais como flexibilidade e alongamento. As mesclas de polímeros biodegradáveis podem ser adequadas para um número de aplicações, tais como no fabrico de embrulhos descartáveis, bolsas e outros materiais de embalagem ou como materiais de revestimento.

2. A Tecnologia Relevante.

À medida cresce a riqueza, aumenta a capacidade de comprar e acumular mais coisas. Nunca antes na história do mundo houve tal grande número de pessoas com tal tremendo poder de compra. A capacidade de comprar bens relativamente baratos, tais como livros, ferramentas, brinquedos e alimentos, é um luxo gozado por virtualmente todos os níveis da sociedade, mesmo aqueles considerados como sendo da extremidade mais pobre do espectro. Devido a que uma

grande percentagem do que é comprado precisa ser pré-embalado, tem havido um tremendo aumento na quantidade de materiais de embalagem descartáveis que são rotineiramente descartados no ambiente como refugo sólido. Assim, à medida que a sociedade se torna mais rica, mais gera lixo.

Em muitos casos, materiais de embalagem são destinados a somente uma única utilização, tal como caixas, pacotes, bolsas e embrulhos usados para embalar muitas, se não a maioria, das mercadorias compradas de mercados a retalho e venda por junto. Mesmo com o advento de computadores e transacções "sem papel" não se represou a onda crescente de refugos de embalagem. De facto, o surgimento do "e-commerce" tem gerado uma grande tendência de pedidos por correio, assim aumentando, ao invés de diminuir, a quantidade de materiais de embalagem a ser usado como produtos que agora precisam ser individualmente embalados em caixas adequadas para envio.

Além disso, os estilos de vida com ritmo incrivelmente acelerados a serem perseguidos agora têm enormemente quebrado as rotinas de alimentação tradicionais em que pessoas preparavam as suas próprias comidas e sentavam como uma família ou grupo. Ao invés disso, as pessoas fazem uma refeição ligeira no caminho, assim criando quantidades ainda maiores de materiais de embalagem de comida rápida a serem usados e então imediatamente descartados. Em vista da onda crescente de materiais de embalagem descartáveis, alguns países, particularmente aqueles na Europa, têm começado a ordenar a reciclagem de refugos gerados por comida rápida ou a utilização de materiais de embalagem que

sejam "biodegradáveis" ou "compostáveis". Activistas ambientais entraram também na desordem para pressionar as companhias que geram refugo sólido. Assim, grandes cadeias de comida rápida tais como McDonald's foram forçadas essencialmente a não utilizar mais materiais de embalagem não biodegradáveis tais como poliestireno espumado, por decreto do governo ou por pressão de grupos ambientais. Existe, portanto uma necessidade constante de desenvolver alternativas biodegradáveis a papel não biodegradável, plásticos e metais.

Em resposta à demanda por biopolímeros, um número de novos biopolímeros foi desenvolvido os quais mostraram se biodegradar quando descartados no ambiente. Alguns dos maiores actores no mercado de plásticos biodegradáveis incluem companhias químicas bem conhecidas tais como DuPont, BASF, Cargill-Dow Polymers, Union Carbide, Bayer, Monsanto, Mitsui e Eastman Chemical. Cada uma destas companhias tem desenvolvido uma ou mais classes ou tipos de biopolímeros. Por exemplo, ambas a BASF e Eastman Chemical têm desenvolvido biopolímeros conhecidos como copolímeros "alifáticos-aromáticos", vendidos sob os nomes comerciais ECOFLEX e EASTAR BIO, respectivamente. Bayer tem desenvolvido poliesteramidas sob o nome comercial BAK. Du Pont tem desenvolvido BIOMAX, um tereftalato de polietileno modificado (PET). Cargill-Dow tem vendido uma variedade de biopolímeros à base de ácido poliláctico (PLA). Monsanto desenvolveu, mas desde então parou o fabrico de, uma classe de polímeros conhecidos como polihidroxialcanoatos (PHA), que incluem polihidroxibutiratos (PHB), polihidroxivaleratos (PHV), e copolímeros de

polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV). Union Carbide fabrica policaprolactona (PCL) sob o nome comercial TONE.

Cada um dos biopolímeros anteriores tem propriedades, benefícios e fraquezas únicas. Por exemplo, os biopolímeros tais como BIOMAX, BAK, PHB e PLA tendem a ser fortes, mas também bem rígidos ou mesmo frágeis. Isto torna-os candidatos pobres quando folhas ou filmes flexíveis são desejados, tais como para utilização na preparação de embrulhos, bolsas e outros materiais de embalagem que requerem boa capacidade de torção e dobra. No caso de BIOMAX, DuPont não proporciona presentemente especificações ou condições adequadas para soprar filmes, a partir dos mesmos, assim indicando que pode não ser presentemente acreditado que filmes podem ser soprados a partir de BIOMAX.

Por outro lado, os biopolímeros tais como PCL, ECOFLEX e EASTAR BIO são muitas vezes mais flexíveis em comparação com os biopolímeros mais rígidos discutidos imediatamente acima. No entanto, têm pontos de fusão relativamente baixos tal que tendem a se auto-aderir quando novamente processados e/ou expostos ao calor. Embora sejam soprados facilmente em filmes, tais filmes são difíceis de processar numa escala em massa uma vez que tenderão a se auto-aderir quando enrolados em carretéis, que é tipicamente requerido para venda e transporte a outras localizações e companhias. Para prevenir auto-adesão (ou "bloqueio") de tais filmes, é tipicamente necessário para incorporar sílica ou outras cargas.

Outro importante critério para folhas e filmes usados no empacotamento é estabilidade a temperatura. "Estabilidade a temperatura" é a capacidade de manter propriedades desejadas mesmo quando expostos a temperaturas elevadas ou reduzidas, ou um grande intervalo de temperaturas, que podem ser encontradas durante envio ou armazenamento. Por exemplo, muitos dos biopolímeros mais flexíveis tendem a tornarem-se macios e pegajosos se forem aquecidos significativamente acima da temperatura ambiente, assim comprometendo a sua capacidade de manter as suas propriedades de empacotamento desejadas. Outros polímeros podem tornar-se rígidos e frágeis ao serem arrefecidos significativamente abaixo do congelamento (isto é, 0 °C.). Assim, um único homopolímero ou copolímero pode não por si mesmo ter suficiente estabilidade dentro de grandes intervalos de temperatura.

No caso do empacotamento de alimentos, tais como carnes refrigeradas ou comida rápida, os materiais de embalagem podem ser submetidos a temperaturas amplamente flutuantes, com frequência ao serem expostos a mudanças rápidas em temperatura. Um biopolímero que pode ser perfeitamente adequado a temperatura ambiente, por exemplo, pode tornar-se completamente inadequados ao serem usados para embrulhar alimentos quentes, particularmente alimentos que emitem quantidades significativas de vapor de água quente ou vapor. No caso de carnes, um embrulho que pode ser adequado ao ser usado a temperatura ambiente ou abaixo, tal como nas temperaturas de refrigeração ou congelamento, poderia tornar-se macio e pegajoso durante descongelamento em micro-ondas da carne. Claro, seria geralmente

inaceitável que um biopolímero derreta ou se adira à carne ou comida rápida a ser servida a não ser que por alguma razão fosse desejado para a pessoa realmente consumir o biopolímero.

Em vista do anterior, seria um avanço na técnica proporcionar polímeros biodegradáveis que poderiam ser prontamente formados em folhas e filmes que tivessem propriedades de resistência e flexibilidade adequadas para utilização como materiais de embalagem.

Em particular, seria um avanço na técnica de empacotamento proporcionar polímeros biodegradáveis melhorados que poderiam ser prontamente formados em folhas e filmes que sejam capazes de serem dobrados, vedados ou de outro modo manipulados com a finalidade de envolver e vedar de maneira confiável um substrato no mesmo.

Seria um avanço adicional na técnica proporcionar polímeros biodegradáveis melhorados que poderiam ser prontamente formados em folhas e filmes que tivessem suficiente flexibilidade ao mesmo tempo em que evitem ou minimizem problemas tais como auto-adesão indesejada.

Seria ainda um avanço na técnica proporcionar polímeros biodegradáveis melhorados que poderiam ser prontamente formados em folhas e filmes que tivessem estabilidade a temperatura aumentada ao longo de um intervalo amplo de temperaturas em comparação com biopolímeros existentes.

Tais biopolímeros melhorados são revelados e reivindicados no presente documento.

O documento EP0980894 descreve uma composição de resina à base de ácido poliláctico composta de um ingrediente de alto peso molecular (A) que compreende ácido poliláctico (a1) e um poliéster alifático (B), e um filme, particularmente um filme de inflação, preparado a partir da composição de resina. O filme que compreende a composição de resina à base de ácido poliláctico da invenção é biodegradável e excelente em flexibilidade e resistência a bloqueio de filme e desperdício de plastificante, não tenha anisotropia em resistência ao desgaste, e pode ser adequadamente usado para um multi-filme agrícola e saco de lixo. Quando o filme da invenção é usado para embrulhar alimentos, o filme previne crescimento de fungos e contaminação de cor ou odor, e assim pode ser adequadamente usado.

O documento EP 1090747 descreve um cartão biodegradável com alta cortabilidade, gravação de letras, resistência à tracção, resistência ao impacto, resistência ao calor, etc. quando formado num cartão. É um cartão biodegradável que é um membro laminado que tem camadas sobrepostas cujo componente principal é uma composição que compreende 60 - 100 % em peso de um ácido poliláctico e 40 - 0 % em peso de um poliéster alifático biodegradável que tem uma temperatura de transição de vidro (Tg) de 0 °C ou menos em ambos lados de uma camada de núcleo cujo componente principal é uma composição que compreende 40 - 90 % em peso de um ácido poliláctico e 60 - 10 % em peso de

um poliéster alifático biodegradável que tem uma temperatura de transição de vidro (Tg) de 0 °C ou menos, caracterizado por, para a camada de núcleo e as camadas sobrepostas, as cristalinidades convertidas a partir da caloria de fusão após a cristalização da porção de ácido poliláctico quando a temperatura é aumentada; e a caloria de cristalização da porção de ácido poliláctico gerada devido à cristalização durante o aumento de temperatura são 0,8 ou mais e 0,9 ou mais, respectivamente.

O documento EP 1008629 descreve uma composição de resina de poliéster biodegradável que compreende uma resina de poliéster alifático, uma policaprolactona, e aditivos inorgânicos, em que a razão da resina de poliéster alifático com respeito à policaprolactona é 100 partes em peso/1 - 200 partes em peso e, a razão de quantidade total da resina de poliéster alifático e a policaprolactona com respeito aos aditivos inorgânicos é 95 - 50 % em peso/5 - 50 % em peso.

O documento JP11116788 descreve uma composição de resina que tem maciez e resistência ao calor por meio da combinação de um componente de alto peso molecular que compreende ácido poliláctico e um poliéster alifático biodegradável numa razão especificada com uma quantidade especificada de um plastificante biodegradável. Esta composição contém 100 % em peso de componente de polímero que compreende 90 - 50 % em peso ácido poliláctico e 10 - 50 % em peso de poliéster biodegradável que tem um p.f. de 80 - 250 °C, 5 - 25 % em peso de plastificante biodegradável, e se for necessário uma carga inorgânica

(por exemplo, sílica), um lubrificante (por exemplo, uma carboxamida alifática), um antioxidante, um estabilizante de calor, um absorvedor de ultravioleta, etc., podem ser formados num filme que tem uma espessura de 5 - 1.000 μm , e tem um módulo elástico de 2.000 - 10.000 kgf/cm^2 e uma temperatura de resistência ao calor de 60 - 120 $^{\circ}\text{C}$. O poliéster alifático biodegradável tem um peso molecular médio em peso de 10.000 - 1.000.000, e os seus exemplos são oxalato de polietileno e succinato de polibutileno. O plastificante biodegradável é seleccionado a partir de entre triacetileno, citrato de acetiltributilo, dibutilo sebacato, etc.

O documento W00214430 descreve uma mescla polimérica biodegradável, que pode ser produzida por extrusão e contém pelo menos um poliéster parcialmente aromático, bem como blocos aromáticos e alifáticos. Pelo menos 10 % em peso desta mescla polimérica com o poliéster parcialmente aromático contém um poliéster alifático com base em pelo menos um ácido hidroxicarboxílico e/ou pelo menos uma lactona, a temperatura de transição de vidro (TG) do poliéster alifático sendo de pelo menos 50 $^{\circ}\text{C}$. Esta mescla polimérica vantajosamente não inclui agente plastificante e, além disso, compreende materiais de regeneração.

O documento US6096809 descreve uma mescla de polímeros biologicamente degradáveis que contém pelo menos um amido biopolímero feito de matérias-primas renováveis, um plastificante, e um polímero seleccionado a partir de os seguintes materiais: um poliéster aromático; um copolímero de poliéster com ambos blocos alifáticos e aromáticos; uma

poliesteramida; um poliglicol; um poliéster uretano; e/ou misturas destes componentes.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção abrange mesclas de polímeros biodegradáveis que têm propriedades de resistência, flexibilidade, alongamento e estabilidade a temperatura melhoradas. Tais mesclas de polímeros podem ser extrudadas, sopradas ou de outro modo formadas em folhas e filmes para utilização numa ampla variedade de materiais de embalagem, tais como embrulhos, bolsas, e revestimentos laminados.

A invenção alcança as melhoras anteriores por meio da mescla de pelo menos um biopolímero que tem dureza relativamente alta com pelo menos um biopolímero que tem flexibilidade relativamente alta. Por exemplo, descobriu-se que uma mescla que contém um polímero BIOMAX relativamente duro, um PET modificado vendido por Du Pont, e o polímero ECOFLEX relativamente macio ou flexível, um copolímero alifático-aromático vendido por BASF, produz mesclas que mostraram ter propriedades de resistência e alongamento que são superiores ao biopolímero tomado em separado. Assim, a presente invenção alcançou um efeito sinérgico surpreendente de mescla destes dois biopolímeros.

BIOMAX é caracterizado como tendo uma temperatura de transição de vidro relativamente alta e é altamente cristalino a temperatura ambiente. Assim, BIOMAX tende a ser bem duro ou frágil quando formado em filmes ou folhas.

Tem também alongamento ou elasticidade pobre. ECOFLEX, por outro lado, é caracterizado como tendo uma temperatura de transição de vidro relativamente baixa e é relativamente amorfo ou não cristalino a temperatura ambiente, todos os quais contribuem à maciez, elasticidade e alto alongamento notáveis de ECOFLEX. Mesmo assim, os inventores descobriram o resultado surpreendente que várias mesclas de BIOMAX e ECOFLEX realmente exibem maior alongamento que ECOFLEX por si mesmo, bem como maior resistência à quebra em comparação com BIOMAX ou ECOFLEX por si mesmos.

Outras mesclas de polímeros foram consideradas, tais como uma mescla de ECOFLEX, PLA e amido termodinamicamente processável (TPS) e uma mescla de BAK e TPS. Em cada caso, a mescla de um biopolímero que tem uma temperatura de transição de vidro relativamente baixa com um biopolímero que tem uma temperatura de transição de vidro relativamente alta resultou em mesclas de polímeros que, em muitos casos, exibem as características desejadas de cada polímero por si mesmo, em alguns casos exibindo propriedades ainda melhores, ao mesmo tempo em que diminui ou minimiza as propriedades negativas de cada biopolímero por si mesmo.

Em geral, aqueles biopolímeros que podem ser caracterizados como sendo geralmente "duros" ou menos flexíveis incluem aqueles polímeros que têm uma temperatura de transição de vidro superior a cerca de 10 °C, enquanto biopolímeros que podem ser caracterizados como sendo generosamente "flexíveis" incluem aqueles polímeros que têm uma temperatura de transição de vidro de menos de cerca de 0 °C. Os biopolímeros duros terão preferentemente uma

temperatura de transição de vidro superior a cerca de 20 °C, mais preferentemente superior a cerca de 30 °C, e o mais preferentemente superior a acima 40 °C. Os biopolímeros flexíveis terão preferentemente uma temperatura de transição de vidro de menos de cerca de -10 °C, mais preferentemente inferior a cerca de -20 °C, e o mais preferentemente inferior a cerca de -30 °C.

Além disso, polímeros "duros" são geralmente mais cristalinos, enquanto polímeros "flexíveis" são geralmente menos cristalinos e mais amorfos.

Os polímeros relativamente duros, caracterizados como aqueles polímeros que têm geralmente uma temperatura de transição de vidro superior a cerca de 10 °C, terão preferentemente uma concentração num intervalo desde cerca de 50 % até cerca de 98 % em peso, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de 80 % até cerca de 95 % em peso da mescla de polímeros.

Os polímeros relativamente macios, caracterizados como aqueles polímeros que têm geralmente uma temperatura de transição de vidro inferior a cerca de -10 °C, terão preferentemente uma concentração num intervalo desde cerca de 2 % até cerca de 50 % em peso, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de 5 % até cerca de 20 % em peso da mescla de polímeros.

Os biopolímeros dentro do âmbito da presente invenção são tipicamente poliésteres ou amidas de poliéster sintéticos. Não obstante, está dentro do âmbito da invenção

incluir também uma variedade de polímeros naturais e os seus derivados, tais como polímeros e derivados derivados de amido, celulose, outros polissacáridos e proteínas. Também está dentro do âmbito da presente invenção incorporar cargas inorgânicas com a finalidade de diminuir a auto-adesão, reduzir o custo, e aumentar o módulo de elasticidade (módulo de Young) das mesclas de polímeros. Além disso, uma ampla variedade de plastificantes pode ser usada com a finalidade de transmitir propriedades de amaciamento e alongamento desejadas.

No caso de folhas ou filmes destinados a serem usados como "embrulhos", tais como embrulhos usados para envolver carnes, outros itens alimentícios perecíveis, e especialmente itens de comida rápida (por exemplo, sanduíches, hambúrgueres e itens de sobremesa), pode ser desejável proporcionar folhas e filmes que têm boas propriedades de "dobra morta" de modo que uma vez dobrados, embrulhados ou de outro modo manipulados numa orientação desejada, tais embrulhos tenderão a manter a sua orientação de modo a não desdobrar ou desembulhar espontaneamente, como ocorre com um grande número de folhas e filmes de plástico (por exemplo, polietileno). Com a finalidade de melhorar as propriedades de dobra morta de folhas ou filmes produzidos a partir dos mesmos, mesclas de biopolímeros (opcionalmente incluindo cargas) podem ser engenheiradas de modo a produzir filmes que têm um módulo de Young relativamente alto, preferentemente superior a cerca de 100 MPa, mais preferentemente superior a cerca de 150 MPa, e o mais preferentemente superior a cerca de 200 MPa. Em geral, aumentar a concentração do biopolímero duro tenderá a

aumentar o módulo de Young.

Como discutido acima, incluir uma carga inorgânica é outro modo de aumentar o módulo de Young. Assim, encontrou-se que adicionar quantidades significativas de uma carga inorgânica, tal como mais de cerca de 5 % em peso, preferentemente superior a cerca de 10 % em peso, melhora as propriedades de dobra morta de folhas e filmes fabricados a partir de tais mesclas de polímeros.

Outro modo de aumentar as propriedades de dobra morta é aumentar a "sensação de volume na mão" de uma folha, que é feito por meio da disrupção da natureza geralmente plana da folha ou filme. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio de gravura, encrespamento, acolchoamento ou de outro modo texturização da folha de modo a ter uma série de protuberâncias e depressões ao invés de simplesmente uma folha plana. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio da passagem da folha ou filme através de um par de rolos do tipo de gravura ou estriado. Tal texturização aumenta a capacidade de uma folha de tomar e manter uma dobra, assim melhorando as propriedades de dobra morta da folha.

Finalmente, outra importante vantagem de utilizar biopolímeros no fabrico de embrulhos é que biopolímeros são geralmente capazes de aceitar e reter a impressão muito mais facilmente que papéis encerados ou plásticos convencionais. Muitos plásticos e ceras são altamente hidrofóbicos e precisam ser oxidados na superfície com a finalidade de proporcionar uma superfície quimicamente receptiva na qual a tinta pode aderir. Biopolímeros, por

outro lado, tipicamente incluem fracções que contêm oxigénio, tais como grupos de éster ou amida, nas quais as tintas podem prontamente aderir.

Estas e outras características da presente invenção ficarão mais completamente aparentes a partir da seguinte descrição e reivindicações anexas, ou podem ser aprendidas por meio da prática da invenção como será apresentado a seguir no presente documento.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Para que a maneira na qual as vantagens mencionadas acima e outras vantagens da invenção sejam obtidas, uma descrição mais particular da invenção brevemente descrita acima será feita por referência a uma forma de realização específica da mesma que é ilustrada nos desenhos anexos. Entende-se que estes desenhos representam somente uma forma de realização típica da invenção e não são, portanto para serem considerados como sendo limitativos do seu âmbito, a invenção será descrita e explicada com especificidade adicional e pormenor através da utilização dos desenhos que a acompanham em que:

A Figura 1 é um gráfico da percentagem de alongamento na quebra versus a taxa de deformação aplicada para vários filmes de polímeros mesclados e puros.

A Figura 2 é um gráfico da percentagem de alongamento de vários filmes de polímeros mesclados e polímero puro versus a concentração de ECOFLEX dentro dos

filmes a uma taxa de deformação fixa de 500 mm/min.

A Figura 3 é um gráfico da percentagem de alongamento de vários filmes de polímeros mesclados e polímero puro versus a concentração de ECOFLEX dentro dos filmes a uma taxa de deformação fixa de 1000 mm/min.

A Figura 4 é um gráfico da resistência à quebra versus a taxa de deformação aplicada para vários filmes de polímeros mesclados e puros.

A Figura 5 é um gráfico da resistência à quebra de vários filmes de polímeros mesclados e polímero puro versus a concentração de ECOFLEX dentro dos filmes a uma taxa de deformação fixa de 500 mm/min.

A Figura 6 é um gráfico da resistência à quebra de vários filmes de polímeros mesclados e polímero puro versus a concentração de ECOFLEX dentro dos filmes a uma taxa de deformação fixa de 1000 mm/min.

A Figura 7 é um gráfico dos Coeficientes de Permeabilidade de Vapor de Água (CPVA) de vários filmes de polímeros mesclados e polímero puro como uma função da concentração de ECOFLEX dentro dos filmes, e uma linha de tendência estimada com base no mais baixo CPVA medido para um filme de ECOFLEX puro de $7,79 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2/\text{d}/\text{mm Hg}$.

A Figura 8 é um gráfico dos Coeficientes de Permeabilidade de Vapor de Água (CPVA) de vários

filmes de polímeros mesclados e polímero puro como uma função da concentração de ECOFLEX dentro dos filmes, e uma linha de tendência estimada com base no mais alto CPVA medido para um filme de ECOFLEX puro de $42 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2/\text{d}/\text{mm Hg}$.

A Figura 9 é um gráfico de o módulo de vários filmes de polímeros mesclados e polímero puro versus a concentração de ECOFLEX dentro dos filmes.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

I. INTRODUÇÃO.

A presente invenção refere-se a mesclas de polímeros biodegradáveis que têm propriedades enormemente melhoradas em comparação com homopolímeros e copolímeros biodegradáveis não mesclados. Tais propriedades incluem resistência, flexibilidade, alongamento e estabilidade a temperatura melhorados. Além disso, tais mesclas são superiores a plásticos convencionais, que sofrem da sua incapacidade de degradar quando descartados no ambiente, que não são prontamente imprimíveis na ausência de tratamento especial, e que geralmente têm propriedades pobres de dobra morta.

As mesclas de polímeros de acordo com a invenção incluem pelo menos um biopolímero que tem dureza relativamente alta e pelo menos um biopolímero que tem flexibilidade relativamente alta. Quando mesclados juntos nas proporções correctas, é possível derivar as

propriedades benéficas de cada polímero ao deslocar ou eliminar as propriedades negativas de cada polímero se fosse usado separadamente para fazer filmes e folhas. As mesclas de polímeros inventivas podem ser extrudadas, sopradas ou de outro modo formadas em folhas e filmes para utilização numa ampla variedade de materiais de embalagem, tais como embrulhos, bolsas, e revestimentos laminados. Por meio da mescla de um polímero relativamente duro com um polímero relativamente flexível, os inventores descobriram que, em alguns casos, as propriedades benéficas da mistura realmente excedem as propriedades desejáveis de cada polímero ao serem usados individualmente. Assim, o resultado surpreendente de um efeito sinérgico inesperado foi demonstrado.

Os biopolímeros dentro do âmbito da presente invenção tipicamente incluem poliésteres sintéticos ou poliésteramidas, mas podem também incluir uma variedade de polímeros naturais e os seus derivados, tais como polímeros e derivados de amido, celulose, outros polissacáridos e proteínas. Cargas inorgânicas podem ser incorporadas para melhorar as propriedades de dobra morta, reduzir custo e diminuir a auto-adesão. Plastificantes podem ser adicionados para transmitir propriedades de amaciamento e alongamento desejadas. As folhas e filmes podem ser gravados, encrespados, acolchoados ou de outro modo texturizados para melhorar a sensação de volume na mão e dobra morta. Aceitam prontamente e retêm a impressão muito mais facilmente que papéis encerados ou plásticos convencionais, porque incluem tipicamente fracções que contêm oxigénio, tais como grupos de éster ou amida, nas

quais as tintas podem prontamente aderir.

II. POLÍMEROS BIODegradáveis.

Os biopolímeros dentro do âmbito da presente invenção incluem polímeros que degradam através da acção de organismos vivos. Tais polímeros incluem um intervalo de sintéticos polímeros, tais como poliésteres, amidas de poliéster, policarbonatos e similares. Reacções de biodegradação são tipicamente catalisadas por enzima e geralmente ocorrem em meios aquosos. Macromoléculas naturais que contêm ligações hidrolisáveis, tais como proteína, celulose e amido, são geralmente susceptíveis a biodegradação pelas enzimas hidrolíticas de microrganismos. Uns poucos polímeros feitos pelo homem, no entanto, são também biodegradáveis. O carácter hidrofílico/hidrofóbico de polímeros afecta enormemente a sua biodegradabilidade, com polímeros mais polares sendo mais prontamente biodegradáveis como uma regra geral. Outras características de polímero importantes que afectam a biodegradabilidade incluem cristalinidade e flexibilidade de cadeia.

Além da capacidade de biodegradar-se, é com frequência importante para um polímero ou mescla de polímeros exibir certas propriedades físicas, tais como dureza, flexibilidade, resistência à água, resistência, alongamento, estabilidade a temperatura, ou permeabilidade a gás. A aplicação pretendida de uma mescla de polímeros particular ditará com frequência que propriedades são necessárias com a finalidade de uma mescla de polímeros particular, ou artigo fabricado a partir dos mesmos, exiba

os critérios de performance desejados. No caso de folhas e filmes adequados para utilização como materiais de embalagem, critérios de performance desejados podem incluir alongamento, dobra morta, resistência, capacidade de impressão, impermeabilidade a líquidos, respirabilidade, estabilidade a temperatura, e similares.

Por causa do número limitado de polímeros biodegradáveis é com frequência difícil, ou mesmo impossível, identificar um único polímero ou copolímero que cumpra todos, ou mesmo a maioria, dos critérios de performance desejados para uma dada aplicação. Isto é particularmente verdadeiro na área de materiais de embalagem. Polímeros que têm uma alta temperatura de transição de vidro (T_g) são muito difíceis de soprar em filmes numa escala em massa ou, como mínimo, tendem a ser frágeis demais para utilização como um material de embalagem tal como um embrulho. Por outro lado, polímeros que têm uma temperatura de transição de vidro muito baixa também têm usualmente pontos de fusão e/ou amaciamento relativamente baixos, que os tornam difíceis de produzir em massa em folhas e filmes sem a tendência de bloqueio, ou auto-adesão. Além disso, tais folhas e filmes podem não possuir resistência adequada, barreira de vapor de água e/ou módulo para serem adequados para certas aplicações, tais como no fabrico de embrulhos ou revestimentos laminados.

Por estas e outras razões, polímeros biodegradáveis têm encontrado pouca utilização na área de materiais de embalagem, particularmente no campo de embrulhos. Não

obstante, os inventores descobriram que folhas e filmes adequados para fazer embrulhos e outros materiais de embalagem podem ser obtidos por meio da mescla de um ou mais polímeros "duros" de alta temperatura de transição de vidro com um ou mais polímeros "macios" de baixa temperatura de transição de vidro.

A. Polímeros Duros.

Mesmo embora a distinção entre polímeros "duros" e "macios" possa ser até certo ponto arbitrária, tais classificações são úteis ao determinar que polímeros se mesclam juntos com a finalidade de obter uma mescla de polímeros que têm os critérios de performance desejados, particularmente quando o gol é fabricar um filme ou folha adequada para utilização como um revestimento laminado, tal como em artigos modelados feitos de amido ou outros materiais sensíveis à humidade, ou como um embrulho ou outro material de embalagem.

Em geral, aqueles biopolímeros que podem ser caracterizados como sendo "duros", ou menos flexíveis, tipicamente incluem polímeros que têm uma temperatura de transição de vidro superior a cerca de 10 °C. Biopolímeros duros dentro do âmbito da invenção terão preferentemente uma temperatura de transição de vidro superior a cerca de 20 °C, mais preferentemente superior a cerca de 30 °C, e o mais preferentemente superior a acima 40 °C. Os intervalos anteriores tentam levar em consideração o facto de que a "temperatura de transição de vidro" não é sempre uma temperatura discreta, mas é com frequência um intervalo de

temperaturas dentro das quais o polímero muda de ser um material vítreo e mais frágil a ser um material mais macio e mais flexível.

A temperatura de transição de vidro deveria ser distinguido do ponto de fusão de um polímero, no qual ou além do qual um polímero termoplástico se torna plástico e deformável sem ruptura significativa. Embora exista com frequência uma correlação positiva entre uma temperatura de transição de vidro (T_g) do polímero e o seu ponto de fusão (T_m) isto não é estritamente o caso com todos os polímeros. Em alguns casos a diferença entre T_g e T_m pode ser grande. Em outros casos, pode ser relativamente pequena. É geralmente o caso, no entanto, que o ponto de fusão de um polímero mais duro será tipicamente superior ao ponto de fusão de um polímero mais macio.

Biopolímeros "duros" preferidos dentro do âmbito da presente invenção incluem, mas não são limitados a, tereftalatos de polietileno modificados (tais como aqueles fabricados por Du Pont), poliesteramidas (tais como aqueles fabricados por Bayer), polímeros à base de ácido poliláctico (tais como aqueles fabricados por Cargill-Dow Polymers e Dianippon Ink), terpolímeros à base de ácido poliláctico, ácido poliglicólico e policaprolactona (tais como aqueles fabricados por Mitsui Chemicals), carbonatos de polialquileno (tais como carbonato de polietileno fabricado por PAC Polymers), e polihidroxibutirato.

Um biopolímero duro particularmente preferido dentro do âmbito da invenção inclui uma gama de polímeros de

tereftalato de polietileno modificado (PET) fabricados por DuPont, e vendidos sob o nome comercial BIOMAX. Os polímeros de PET modificados de DuPont são descritos em mais pormenores na Patente US N° 5.053.482 a Tietz, Patente US N° 5.097.004 a Gallagher *et al.*, Patente US N° 5.097.005 a Tietz, Patente US N° 5.171.308 a Gallagher *et al.*, Patente US N° 5.219.646, a Gallagher *et al.*, e Patente US N° 5.295.985 a Romesser *et al.* Para os propósitos de descrição de polímeros "duros" adequados que podem ser usados no fabrico de mesclas de polímeros de acordo com a presente invenção, as patentes anteriores são reveladas no presente documento por referência específica.

Em geral, os polímeros de PET modificados de DuPont podem ser caracterizados como compreendendo unidades alternadas de tereftalato e um constituinte alifático, com o constituinte alifático que compreende uma distribuição estatística de dois ou mais unidades alifáticas diferentes derivados de dois ou mais diferentes dióis, tais como etileno glicol, dietileno glicol, óxido de trietileno, polietileno glicol, reduzir alcano dióis, ambos ramificados e não ramificados, e derivados dos anteriores. Uma porção das unidades alifáticas pode também ser derivada de um diácido alifático, tal como ácido adípico. Além disso, uma percentagem pequena dos grupos fenileno dentro das unidades repetidas de tereftalato é sulfonada e neutralizada com uma base de metal alcalino ou metal alcalino terroso. Ambas a porção alifática do polímero de PET modificado bem como a quantidade estatisticamente significativa de unidades de tereftalato sulfonado contribuem significativamente à biodegradabilidade do polímero BIOMAX.

Alguns graus de BIOMAX de polímeros têm um ponto de fusão de 200 - 208 °C e uma temperatura de transição de vidro de 40 - 60 °C. BIOMAX 6926 é um tal grau. É um polímero relativamente forte e duro e, quando mesclado com um polímero mais macio, produz excelentes folhas e filmes adequados para embrulhar e outros materiais de embalagem.

Outro polímero duro que pode ser usado no fabrico das mesclas de polímeros de acordo com a presente invenção inclui ácido poliláctico (PLA). PLA é um material termoplástico forte que pode ser moldado por injeção, extrudado, termoformado, ou usado como fibras melt blown ou fiadas para produzir mercadorias de não tecido. Estes polímeros encontraram aplicação comercial primeiro como suturas médicas em 1970. Polímeros de alto peso molecular de ácido láctico ($M_n = 50.000 - 110.000$) são materiais termoplásticos fortes que podem ser fabricados em produtos úteis que podem ser degradados por bactérias comuns do solo. Aplicações potenciais de PLA incluem revestimentos de papel para embalar (pacotes de alimentos e bebidas), espuma de plástico para comidas rápidas, recipientes para micro-ondas, e outros produtos de consumo tais como fraldas descartáveis ou sacos de lixo de tecido. PLA pode ser um homopolímero ou pode ser copolimerizado com glicólidos, lactonas ou outros monómeros. Uma característica particularmente atractiva de polímeros à base de PLA é que são derivados de produtos agrícolas renováveis.

Devido a que o ácido láctico é difícil de polimerizar directamente a polímeros de alto peso molecular numa única etapa numa escala comercial, a maioria das companhias

utilizam um processo de duas etapas. O ácido láctico é primeiro oligomerizado a uma cadeia linear com um peso molecular de menos de 3000 por meio da remoção de água. O oligómero é então depolimerizado a lactido, que é um dímero cíclico que consiste em duas moléculas de ácido láctico condensado. Este anel de seis membros é purificado e submetido a polimerização de abertura de anel para produzir ácido poliláctico com um peso molecular de 50.000 - 110.000.

Devido a que o ácido láctico tem um átomo de carbono assimétrico, existe em diversas formas isoméricas. O ácido láctico mais comumente vendido comercialmente contém partes iguais de ácido L-(+)-láctico e ácido D-(-)-láctico e é, portanto opticamente inativo, sem nenhum poder rotatório. A mistura racêmica é chamada ácido DL-láctico.

O ácido poliláctico tipicamente tem uma temperatura de transição de vidro de cerca de 59 °C e um ponto de fusão de cerca de 178 °C. Tem alongamento baixo e é bem duro.

Outro polímero duro que pode ser usado dentro das mesclas de polímeros inventivas é conhecido como CPLA, que é um derivado de PLA e é vendido por Dianippon Ink. Duas classes de CPLA são vendidas e são denominadas como "CPLA duro" e "CPLA macio", ambos dos quais são "polímeros duros" termo o qual foi definido no presente documento. CPLA duro tem uma temperatura de transição de vidro de 60 °C, enquanto CPLA macio tem uma temperatura de transição de vidro de 51 °C.

Bayer corporation fabrica poliesteramidas vendidas sob o nome BAK. Uma forma de BAK é preparada a partir de ácido adípico, 1,4-butanodiol, e ácido 6-aminocaproico. BAK 1095, uma poliesteramida que tem um M_n de 22.700 e um M_w de 69.700 e que contém constituintes aromáticos, tem um ponto de fusão de 125 °C. BAK 2195 tem um ponto de fusão de 175 °C. Embora as temperaturas de transição de vidro de BAK 1095 e BAK 2195 sejam difíceis de medir, porque BAK parece se comportar como um polímero duro no sentido de que propriedades melhoradas podem ser obtidas por meio da mescla de BAK com um polímero macio, os inventores acreditam que a temperatura de transição de vidro de BAK polímeros é essencialmente pelo menos cerca de 10 °C.

Mitsui Chemicals, Inc. fabrica um terpolímero que inclui unidades derivadas de poliláctido, poliglicólido e policaprolactona que foram condensados juntos. Assim, este polímero é um polímero alifático e pode ser caracterizado como um terpolímero de PLA/PGA/PCL. Três graus deste polímero estão disponíveis, H100J, S 100 e T100. O terpolímero de PLA/PGA/PCL de grau H100J foi analisado como tendo uma temperatura de transição de vidro de 74 °C e um ponto de fusão de 173 °C.

PAC Polymers Inc. fabrica carbonato de polietileno (PEC) que tem uma temperatura de transição de vidro intervalo de 10 - 28 °C. PEC é um polímero duro para os propósitos de *fabrico* de mesclas de polímeros de acordo com a presente invenção

B. Polímeros macios.

Em geral, aqueles biopolímeros que podem ser caracterizados como sendo "macios", ou menos rígidos, tipicamente incluem polímeros que têm uma temperatura de transição de vidro de menos de cerca de -10°C , mais preferentemente inferior a cerca de -20°C , e o mais preferentemente inferior a cerca de -30°C . Os intervalos anteriores tentam levar em consideração o facto de que a "temperaturas de transição de vidro" de polímeros "macios" não são sempre temperatura discretas, mas são com frequência um intervalo de temperaturas.

Biopolímeros "macios" preferidos dentro do âmbito da presente invenção incluem, mas não são limitados a, copoliésteres alifáticos-aromáticos (tais como aqueles fabricados por BASF e *Eastman Chemical*), poliésteres alifáticos que incluem unidades repetidas que têm pelo menos 5 átomos de carbono, por exemplo, polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato e policaprolactona (tais como aqueles fabricados por Daicel Chemical, Monsanto, Solvay, e Union Carbide), e polímeros alifáticos à base de succinato, por exemplo, succinato de polibutileno (PBS), succinato de polibutileno adipato (PB-SA), e succinato de polietileno (PES) (tais como aqueles fabricados por Showa High Polímero).

A Patente US N° 5.817.721 a Warzelhan *et al*, e cedida a BASF, revela uma gama de copoliésteres alifáticos-aromáticos dentro do âmbito da invenção. De maneira

similar, Patentes US N° 5.292.783, 5.446.079, 5.559.171, 5.580.911, 5.599.858 e 5.900.322, todas a Buchanan *et al.* e cedidas a Batman Chemical, cada uma revela copoliésteres alifáticos-aromáticos dentro do âmbito da invenção. Para os propósitos de descrição de polímeros "macios" dentro do âmbito da invenção, as patentes anteriores são incorporadas no presente documento por referência específica.

Um polímero "macio" preferido que pode ser usado no fabrico das mesclas de polímeros inventivas inclui copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF e vendidos sob o nome comercial ECOFLEX. Os copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF compreendem um copoliéster estatístico derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico, e dimetiltereftalato (DMT). Em alguns casos, um diisocianato é usado como um agente de extensão de cadeia.

A copolimerização de monómeros alifáticos com monómeros aromáticos tais como ácido tereftálico (ou derivados de diéster tais como DMT) é um modo para melhorar as propriedades de performance de poliésteres alifáticos. No entanto, questões foram levantadas dentro da indústria em relação à biodegradabilidade completa de copoliésteres alifáticos-aromáticos porque copoliésteres aromáticos tais como PET são resistentes a ataque microbiano. Não obstante, investigadores descobriram que copoliésteres alifáticos-aromáticos são de facto biodegradáveis e que a biodegradabilidade destes copoliésteres está relacionada com o comprimento da sequência aromática. Copoliésteres em bloco com sequências aromáticas relativamente longas não são rapidamente degradados por microrganismos. A espessura

do filme é também um factor, que filmes mais espessos degradam mais lentamente devido à sua razão de superfície em relação a volume reduzida. O polímero presentemente vendido sob o nome ECOFLEX por BASF tem uma temperatura de transição de vidro de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um intervalo de fusão de $105 - 115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Outro copoliéster alifático-aromático "macio" é fabricado por Eastman Chemical Company e é vendido sob o nome comercial EASTAR BIO. O copoliéster alifático-aromático fabricado por Eastman é um copolímero aleatório derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico, e dimetiltereftalato (DMT). Um grau particular de EASTAR BIO, conhecido como EASTAR BIO 14766, tem uma temperatura de transição de vidro de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um ponto de fusão de $112\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tem uma resistência à tracção a quebra na direcção de máquina de 19 MPa, um alongamento na quebra de 600 %, e um módulo de tracção de elasticidade de 97 MPa (tangente). Tem uma resistência ao desgaste de elmendorf de 282 g.

Policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático biodegradável que tem um ponto de fusão relativamente baixo e uma temperatura de transição de vidro muito baixa. É assim denominado porque é formado por meio da polimerização

de ϵ -caprolactona. A temperatura de transição de vidro de

PCL é $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o ponto de fusão é somente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por causa disto, PCL e outros poliésteres alifáticos similares com

pontos de fusão baixos são difíceis de processar por técnicas convencionais tais como sopro de filme e moldagem por sopro. Filmes feitos de PCL são pegajosos à medida que são extrudados e têm resistência a fusão baixa acima de 130 °C. Também, a cristalização lenta deste polímero faz com que as propriedades mudem ao longo do tempo. Mesclar PCL com outros polímeros melhora a processabilidade de PCL. Um PCL comum é TONE, fabricado por Union Carbide. Outros fabricantes de PCL incluem Daicel Chemical, Ltd. e Solvay.

ε-Caprolactona é um composto de anel de sete membros que é caracterizado pela sua reatividade. A clivagem usualmente ocorre ao grupo carbonilo. ε-Caprolactona é tipicamente feito de ciclohexanona por um processo de peroxidação. PCL é um poliéster feito por meio da polimerização de ε-caprolactona. PCL de maior peso

molecular pode ser preparado sob a influência de uma ampla variedade de catalisadores, tais como alquilos de alumínio, composições organometálicas, tais como alquilos de metal do

Grupo Ia, IIa, IIb, ou IIIa, reagentes de Grignard, dialquilos de metal do Grupo II, cálcio ou outras amidas de metal ou amidas de alquilo, produtos de reacção de hexamoniatos de metal alcalino terroso, óxidos de alcalino e acetonitrilo, trialcóxidos de alumínio, hidretos de boro ou alumínio alcalino terroso, hidretos de metal alcalino ou alcalino terroso ou metais alcalinos em separado. PCL é tipicamente preparado por iniciação com um diol alifático (HO-R-OH), que forma um grupo final terminal.

Outro poliéster alifático "macio" que pode ser usado no fabrico das mesclas de polímeros inventivas é copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV), que é fabricado usando uma fermentação induzida por micróbios. Um tal copoliéster de PHBV é fabricado por Monsanto Company e tem uma temperatura de transição de vidro de cerca de 0 °C e um ponto de fusão de cerca de 170 °C.

No processo de fermentação de fabrico de PHBV, uma única espécie de bactéria converte matérias-primas de milho e batata num copolímero de polihidroxibutirato e constituintes de hidroxivalerato. Por meio da manipulação das matérias-primas, as proporções dos dois segmentos de polímero podem ser variadas para fazer diferentes graus de material. Todos os graus são resistentes à humidade ao mesmo tempo em que ainda são completamente biodegradáveis. Os produtores mundiais de PHBV são Monsanto, com o seu produto BIOPOL, e METABOLIX, com os seus vários graus de polihidroxialcanoatos (PHAs).

Outra classe de poliésteres alifáticos "macios" é com

base em unidades repetidas de succinato tais como succinato de polibutileno (PBS), succinato de polibutileno adipato (PBSA), e succinato de polietileno (PES). Cada um destes poliésteres alifáticos à base de succinato é fabricado por Showa High Polymer, Ltd. e é vendido sob o nome comercial BIONELLE. PBS (Bionolle 1001) tem uma temperatura de transição de vidro de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um ponto de fusão de $114\text{ }^{\circ}\text{C}$. PBSA (Bionolle 3001) tem uma temperatura de transição de vidro de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um ponto de fusão de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. PES (Bionolle 6000) tem uma temperatura de transição de vidro de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um ponto de fusão de $102\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As aplicações alvo for BIONOLLE incluem filmes, folhas, filamentos, produtos moldados por espuma e produtos expandidos por espuma. BIONOLLE é biodegradável em adubo, em solo húmido, em água com lodo activado, e em água do mar. PBSA degrada-se rapidamente num ambiente de adubo, assim é similar a celulose, ao passo que PBS se degrada menos rapidamente e é similar a jornal em termos de biodegradação.

BIONOLLE é fabricado de acordo com um processo patenteado de duas etapas de preparação de poliésteres alifáticos de succinato com altos pesos moleculares e propriedades físicas úteis. Numa primeira etapa, um prepolímero de poliéster alifático terminado em hidroxil de baixo peso molecular é feito de um glicol e um ácido dicarboxílico alifático. Esta polimerização é catalisada por um catalisador de titânio tal como tetraisopropiltitanato, tetraisopropoxi de titânio, dibutoxidiacetoacetoxi de titânio, ou tetrabutiltitanato.

Na segunda etapa, um poliéster de alto peso molecular é feito por meio da reacção de um diisocianato, tal como diisocianato de hexametileno (HMDI) com um prepolímero de poliéster. Mostram um PBS fabricado por meio da reacção primeiro de 1,4-butanodiol com ácido succínico numa reacção de condensação para formar um prepolímero e então fazer reagir o prepolímero com HMDI como um agente de extensão de cadeia.

O copolímero de PBSA é fabricado por condensar primeiro 1,4-butanodiol, ácido succínico e ácido adípico para formar um prepolímero e então fazer reagir o prepolímero com HMDI como um agente de extensão de cadeia.

O homopolímero de PES é preparado por meio da reacção de etileno glicol e ácido succínico e usando HMDI ou diisocianato de difenilmetano como um agente de extensão de cadeia.

Poliésteres alifáticos à base de succinato são também fabricados por Mitsui Toatsu, Nippon Shokubai, Cheil Synthetics, Eastman Chemical, e Sunkyon Industries.

Finalmente, embora amido, tal como amido modificado, seja conhecido que tenha uma alta temperatura de transição de vidro (isto é, 70 - 85 °C.) e seja muito cristalino a temperatura ambiente, certas formas de amido em que a cristalinidade foi enormemente reduzida ou destruída de todo têm temperaturas de transição de vidro muito baixas e podem, de facto, constituir polímeros "macios" biodegradáveis dentro do âmbito da invenção. Por exemplo,

Patente US N° 5.362.777 a Tomka é um patente fundamental e foi a primeira tentativa de fabricar o que é conhecido como amido processável termoplasticamente (TPS). TPS é caracterizado como um polímero de amido termoplástico formado por mistura e aquecimento de amido modificado ou nativo na presença de um plastificante de alta ebulição apropriado (tal como glicerina e sorbitol) numa maneira tal que o amido tem pouca ou nenhuma cristalinidade, uma temperatura de transição de vidro baixa, e muito pouca água (menos de 5 %, preferentemente menos de cerca de 1 % em peso enquanto num estado fundido após a ventilação e antes do acondicionamento). Quando mesclado com polímeros hidrofóbicos apropriados, tais como os polímeros duros revelados no presente documento, por exemplo, poliesteramidas tais como BAK, TPS podem ter uma temperatura de transição de vidro tão baixo quanto -60 °C, e tipicamente abaixo de cerca de -20 °C.

III. COMPONENTES OPCIONAIS.

Existem um número de componentes opcionais que podem ser incluídos dentro das mesclas de polímeros biodegradáveis da presente invenção com a finalidade de transmitir propriedades desejadas. Estes incluem, mas não são limitados a, plastificantes, cargas, polímeros naturais e polímeros não biodegradáveis.

A. Plastificantes.

Plastificantes podem ser adicionados com a finalidade de melhorar o processamento, tal como extrusão e/ou sopro

de filme, ou propriedades mecânicas finais, particularmente de mesclas de polímeros que são relativamente duros. Uma mescla de polímeros mais duros pode ser ditada por outros critérios de performance, tais como alta estabilidade a temperatura, resistência, reduzir alongamento, maior dobra morta, resistência a "bloqueio" durante e após o processamento, e similares. Em tais casos, um plastificante pode ser necessário com a finalidade de permitir que a mescla de polímeros satisfaça certos critérios de processamento e/ou performance.

Plastificantes adequados dentro do âmbito da invenção, particularmente quando incorporados numa mescla de polímeros que é destinada a ser usada no fabrico de embrulhos e outros materiais de embalagem que entrarão em contacto com alimento, serão preferentemente seguros se forem consumidos, pelo menos em quantidades menores.

Plastificantes opcionais que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem, mas não são limitados a, óleo de soja, óleo de rícino, TWEEN 20, TWEEN 40, TWEEN 60, TWEEN 80, TWEEN 85, monolaurato de sorbitano, monooleato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, trioleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, PEG, derivados de PEG, N,N-etileno bis-stearamida, N,N-etileno bis-oleamida, plastificantes poliméricos tais como poli(adipato de 1,6-heaametileno), e outros polímeros de baixo peso molecular compatíveis.

B. Cargas Sólidas.

Cargas podem opcionalmente ser adicionadas para um número de razões, incluindo, mas não são limitadas a, aumentar o módulo de Young, as propriedades de dobra morta e rigidez, e diminuir o custo e tendência da mescla de polímeros para "bloquear" ou auto-aderir durante processamento. Certas cargas, como fibras que têm uma alta razão de aspecto, podem aumentar a resistência, energia de fractura e propriedades de dobra morta das folhas e filmes de acordo com a invenção. As cargas dentro do âmbito da invenção estarão geralmente dentro de três classes ou categorias: (1) cargas particuladas inorgânicas, (2) fibras e (3) cargas orgânicas.

1. Cargas Particuladas Inorgânicas

Os termos "partícula" ou "carga particulada" deveriam ser interpretados de maneira ampla para incluir partículas de carga que têm qualquer de uma variedade de diferentes formas e razões de aspecto. Em geral, "partículas" são aqueles sólidos que têm uma razão de aspecto (isto é, a razão de comprimento em relação a espessura) de menos de cerca de 10:1. Sólidos que têm uma razão de aspecto superior a cerca de 10:1 podem ser melhor entendidos como "fibras", uma vez que esse termo será definido e discutido a seguir no presente documento.

Virtualmente qualquer carga conhecida, seja inerte ou reactiva, pode ser incorporada nas mesclas de polímeros biodegradáveis. Em geral, adicionar uma carga inorgânica tenderá a reduzir enormemente o custo da mescla de polímeros resultante. Se uma quantidade relativamente

pequena de carga inorgânica for usada, os efeitos sobre a resistência da composição final são minimizados, enquanto que adicionar uma quantidade relativamente grande de carga inorgânica tenderá a maximizar aqueles efeitos. Naqueles casos onde adicionar a carga inorgânica tenderá a diminuir de um parâmetro físico crítico, tal como resistência à tracção ou flexibilidade, somente uma parte da carga deveria ser adicionada com a finalidade de reduzir o custo da composição resultante enquanto retém propriedades mecânicas adequadas requeridas pela utilização pretendida. No entanto, naqueles casos onde adicionar a carga inorgânica melhorará uma ou mais propriedades físicas desejadas de uma dada aplicação, tal como dureza, resistência à compressão, e dobra morta, pode ser desejável maximizar a quantidade de carga adicionada com a finalidade de proporcionar esta propriedade desejada enquanto também proporciona custo enormemente diminuído.

Será apreciado que um perito na especialidade, usando uma abordagem de engenharia de microestrutura, pode seleccionar os tipos e quantidade das várias cargas inorgânicas que podem ser incluídas dentro da mescla de polímeros com a finalidade de engenheirar um material final que tem as propriedades de resistência desejadas enquanto leva vantagem das propriedades de redução de custo de adicionar a carga inorgânica.

Em geral, com a finalidade de maximizar a quantidade de carga inorgânica enquanto minimiza os efeitos mecânicos prejudiciais de adicionar a carga tanto quanto possível, será geralmente preferível seleccionar partículas de carga

numa maneira que diminui a área de superfície específica das partículas. A área de superfície específica é definida como a razão da área de superfície de partícula total versus o volume de partícula total. Um modo de diminuir a área de superfície específica é seleccionar partículas que têm uma geometria de superfície mais uniforme. Quanto mais a geometria de superfície de partícula for entalhada e irregular, maior será a razão de área de superfície em relação ao volume dessa partícula. Outro modo de diminuir a área de superfície específica é aumentar o tamanho de partícula. Em vista das vantagens de diminuir a área de superfície específica da carga inorgânica, será preferível incluir partículas de carga inorgânica que tem uma área de superfície específica num intervalo desde cerca de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ até cerca de $400 \text{ m}^2/\text{g}$, mais preferentemente em intervalo desde cerca de $0,15 \text{ m}^2/\text{g}$ até cerca de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ até cerca de $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Relacionado com área de superfície específica diminuída na melhora das propriedades de reologia e resistência final das mesclas de polímeros da presente invenção é o conceito de empacotamento de partícula. Técnicas de empacotamento de partícula têm em consideração uma redução em espaço intersticial desperdiçado entre as partículas enquanto mantém lubrificação de partícula adequada e, por isso, reologia de mistura, dentro da mescla de polímeros fundidos enquanto também tem em consideração a utilização mais eficaz da fase termoplástica como um ligante nas mesclas de polímeros endurecidas finais da presente invenção. Simplesmente indicado, o empacotamento

de partícula é o processo de seleccionar dois ou mais intervalos de tamanhos de partículas para que os espaços entrem num grupo de partículas maiores é substancialmente ocupado por um grupo seleccionado de partículas menores.

Com a finalidade de otimizar a densidade de empacotamento das partículas de carga inorgânica, partículas diferentemente dimensionadas que têm tamanhos que variam de tão pequenas quanto cerca de 0,01 micron a tão grande quanto cerca de 2 mm podem ser usadas. Claro, a espessura e outros parâmetros físicos do artigo desejado a ser fabricado a partir de qualquer dada mescla de polímeros pode com frequência ditar o limite superior de tamanho de partícula. Em geral, o empacotamento de partícula será aumentado sempre que qualquer dado conjunto de partículas seja misturado com outro conjunto de partículas que têm um tamanho de partícula (isto é, largura e/ou comprimento) que é pelo menos cerca de 2 vezes maior ou menor que o primeiro grupo de partículas. A densidade de empacotamento de partícula para um sistema de duas partículas será maximizada sempre que a razão de tamanho de um dado conjunto de partículas seja desde cerca de 3 - 10 vezes o tamanho de outro conjunto de partículas. De maneira similar, três ou mais diferentes conjuntos de partículas podem ser usados para aumentar adicionalmente a densidade de empacotamento de partícula.

O grau de densidade de empacotamento que será "óptimo" dependerá de um número de factores incluindo, mas não são limitados a, os tipos e concentrações dos vários componentes dentro de ambas a fase termoplástica e a fase

de carga sólida, o método de modelagem que será utilizado, e as propriedades mecânicas desejadas e outras propriedades de performance dos artigos finais a serem fabricados a partir de uma dada mescla de polímeros. Um perito na especialidade será capaz de determinar o nível ótimo de empacotamento de partícula que otimizará a densidade de empacotamento através de teste de rotina. Uma discussão mais pormenorizada de técnicas de empacotamento de partícula pode ser encontrada na Patente US Nº 5.527.387 a Andersen *et al.* Para os propósitos de descrição de técnicas de empacotamento de partícula úteis na prática da presente invenção, a patente anterior é incorporada no presente documento por referência específica.

Naqueles casos onde é desejado levar vantagem das propriedades melhoradas de reologia e eficiência de ligação utilizando técnicas de empacotamento de partícula, será preferível incluir partículas de carga inorgânica que tem um densidade de empacotamento de partícula num intervalo desde cerca de 0,5 até cerca de 0,95, mais preferentemente em intervalo desde cerca de 0,6 até cerca de 0,9, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de 0,7 até cerca de 0,8.

Exemplos de cargas inorgânicas úteis que podem ser incluídas dentro das mesclas de polímeros biodegradáveis incluem tal materiais díspares como areia, pedregulho, rocha moída, bauxita, granito, pedra calcária, arenito, pérolas de vidro, aerogéis, xerogéis, mica, argila, alumina, sílica, caulim, microesferas, esferas de vidro ocas, esferas cerâmicas porosas, dihidrato de gesso, sais

insolúveis, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, hidróxido de cálcio, aluminato de cálcio, carbonato de magnésio, dióxido de titânio, talco, materiais cerâmicos, materiais pozolânicos, sais, compostos de zircônio, xonotlite (um gel de silicato de cálcio cristalino), argilas expandidas leves, perlita, vermiculita, partículas de cimento hidráulico hidratado ou não hidratado, púmice, zeólitas, rocha exfoliada, minérios, minerais, e outros materiais geológicos. Uma ampla variedade de outras cargas inorgânicas pode ser adicionada às mesclas de polímeros, incluindo materiais tais como metais e ligas de metais (por exemplo, aço inoxidável, ferro, e cobre), bolas ou materiais esféricos ocos (tais como vidro, polímeros, e metais), preenchimentos, pelotas, flocos e pós (tais como microsilica).

O tamanho de partícula ou intervalo de tamanhos de partículas das cargas inorgânicas dependerá da espessura de parede do filme, folha, ou outro artigo que está a ser fabricado a partir da mescla de polímeros. Em geral, quanto maior a espessura de parede, maior será o tamanho de partícula aceitável. Em mais casos, será preferível maximizar o tamanho de partícula dentro do intervalo aceitável de tamanhos de partículas para uma dada aplicação com a finalidade de reduzir o custo e área de superfície específica da carga inorgânica. Para os filmes que são destinados a terem uma quantidade substancial de flexibilidade, resistência à tracção e resistência a dobra (por exemplo, bolsas de plástico) o tamanho de partícula da carga inorgânica serão preferentemente inferior a cerca de 10 % da espessura de parede do filme. Por exemplo, para um

filme soprado que tem uma espessura de 40 micrones, será preferível que as partículas de carga inorgânica tenham um tamanho de partícula de cerca de 4 micrones ou menos.

A quantidade de carga particulada adicionada a uma mescla de polímeros dependerá de uma variedade de factores, incluindo a quantidade e identidades dos outros componentes adicionados, bem como a área de superfície específica e/ou densidade de empacotamento das próprias partículas de carga. Consequentemente, a concentração de carga particulada dentro das mesclas de polímeros da presente invenção pode ser incluída num intervalo amplo desde tão baixo quanto cerca de 5 % em volume até tão alta quanto cerca de 90 % em volume da mescla de polímeros. Por causa das variações em densidade das várias cargas inorgânicas que podem ser usadas, pode ser mais correcto em alguns casos expressar a concentração da carga inorgânica em termos de percentagem em peso ao invés de percentagem em volume. Em vista disto, os componentes de carga inorgânica podem ser incluídos dentro de um intervalo amplo desde tão baixo quanto 5 % em peso até tão alto quanto 95 % em peso da mescla de polímeros.

Naqueles casos onde for desejado que as propriedades da fase termoplástica predominam devido aos critérios de performance requeridos dos artigos a serem fabricados, a carga inorgânica será preferentemente incluída numa quantidade num intervalo desde cerca de 5 % até cerca de 50 % em volume de mescla de polímeros. Por outro lado, onde for desejado criar sistemas altamente inorganicamente preenchidos, a carga inorgânica será preferentemente

incluída numa quantidade num intervalo desde cerca de 50 % até cerca de 90 % em volume.

Em vista destes objectivos competitivos, a quantidade real preferida de carga inorgânica pode variar amplamente. Em termos gerais, no entanto, com a finalidade de diminuir apreciavelmente o custo da mescla de polímeros resultante, o componente de carga inorgânica será preferentemente incluído numa quantidade superior a cerca de 15 % em peso da mescla de polímeros, mais preferentemente numa quantidade superior a cerca de 25 % em peso, mais especialmente preferentemente numa quantidade superior a cerca de 35 % em peso, e o mais preferentemente numa quantidade superior a cerca de 50 % em peso da mescla de polímeros.

Quando incluído simplesmente para melhorar a dobra morta, a carga inorgânica pode ser incluída em qualquer quantidade, tal como numa quantidade superior a cerca de 3 % em peso, preferentemente superior a cerca de 5 % em peso, e mais preferentemente superior a cerca de 10 % da mescla de polímeros.

2. Fibras

Um amplo intervalo de fibras pode opcionalmente ser usado com a finalidade de melhorar as propriedades físicas das mesclas de polímeros. Como as cargas mencionadas anteriormente, fibras constituirão tipicamente uma fase sólida que é separada e distinta da fase termoplástica. No entanto, por causa da forma de fibras, isto é, pela qual

tem uma razão de aspecto superior a pelo menos cerca de 10:1, são mais capazes de transmitir resistência e tenacidade que cargas particuladas. Como usado na memória descritiva e as reivindicações anexas, os termos "fibras" e "material fibroso" incluem ambas fibras inorgânicas e fibras orgânicas. Fibras podem ser adicionadas à mistura moldável para aumentar a flexibilidade, ductilidade, aptidão à dobra, coesão, capacidade de alongamento, capacidade de deflexão, tenacidade, dobra morta, e energia de fratura, bem como a resistência à tração e flexão das folhas e artigos resultantes.

Fibras que podem ser incorporadas nas mesclas de polímeros incluem fibras orgânicas de ocorrência natural, tais como fibras celulósicas extraídas de madeira, folhas de plantas, e caules de plantas. Além disso, fibras inorgânicas feitas de vidro, grafite, sílica, cerâmica, lã de rocha, ou materiais metálicos podem também ser usados. Fibras preferidas incluem algodão, fibras de madeira (ambas fibras de madeira de folhosas ou madeira de resinosas, cujos exemplos incluem madeira de folhosas do sudeste e pinheiro do sudeste), linho, abacá, -sisal, rami, cânhamo, e bagaço porque se decompõem prontamente sob condições normais. Mesmo fibras de papel reciclado podem ser usadas em muitos casos e são extremamente baratas e abundantes. As fibras podem incluir um ou mais filamentos, tecidos, malha ou tapetes, e que podem ser co-extrudadas, ou de outro modo mescladas com, ou impregnadas nas mesclas de polímeros da presente invenção.

As fibras usadas na preparação das folhas e outros

artigos da presente invenção preferentemente têm uma alta razão de comprimento em relação à largura (ou "razão de aspecto") porque fibras mais longas, mais estreitas podem transmitir mais resistência à mescla de polímeros enquanto adicionar significativamente menos volume e massa à matriz que fibras mais espessas. As fibras terão uma razão de aspecto de pelo menos cerca de 10:1, preferentemente superior a cerca de 25:1, mais preferentemente superior a cerca de 100:1, e o mais preferentemente superior a cerca de 250:1.

A quantidade de fibras adicionados às mesclas de polímeros variará dependendo das propriedades desejadas do artigo moldado final, com resistência à tracção, tenacidade, flexibilidade, e o custo sendo o critério de origem para determinar a quantidade de fibra a ser adicionada em qualquer projecto de mistura. Consequentemente, a concentração de fibras dentro das mesclas de polímeros da presente invenção podem ser incluídas num intervalo amplo desde 0 % até cerca de 90 % em peso da mescla de polímeros. Preferentemente, as fibras serão incluídas numa quantidade num intervalo desde cerca de 3 % até cerca de 80 % em peso da mescla de polímeros, mais preferentemente num intervalo desde cerca de 5 % até cerca de 60 % em peso, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de 10 % até cerca de 30 % em peso da mescla de polímeros.

3. Cargas orgânicas

As mesclas de polímeros da presente invenção podem

também incluir um amplo intervalo de cargas orgânicas. Dependendo dos pontos de fusão da mescla de polímeros e carga orgânica a ser adicionada, a carga orgânica pode permanecer como uma partícula discreta e constituir uma fase sólida separada da fase termoplástica, ou pode fundir parcialmente ou completamente e tornar-se associada parcialmente ou completamente com a fase termoplástica.

As cargas orgânicas podem compreender uma ampla variedade de cargas orgânicas de ocorrência natural tais como, por exemplo, seagel, cortiça, sementes, gelatinas, farinha de madeira, serragem, materiais poliméricos moídos, materiais à base de agar, e similares. As cargas orgânicas podem também incluir um ou mais polímeros sintéticos dos quais existe uma variedade virtualmente sem fim. Por causa da natureza diversa de cargas orgânicas, não haverá geralmente um intervalo de concentração preferido para o componente de carga orgânica opcional.

C. Polímeros naturais.

Além de TPS, outros polímeros naturais que podem ser usados dentro das mesclas de polímeros da presente invenção incluem derivados de amido e celulose, proteínas e derivados do mesmo, e outros polissacáridos tais como gomas de polissacáridos e derivados dos mesmos.

Exemplos de derivados de amido incluem, mas não são limitados a, amidos modificados, amidos catiónicos e aniônicos, e ésteres de amido tais como acetato de amido, hidroxietil éter de amido, amidos de alquilo, dextrinas,

amidos de amina, amidos de fosfatos, e amidos de dialdeído.

Exemplos de derivados de celulose incluem, mas não são limitados a, ésteres celulósicos (por exemplo, formato de celulose, acetato de celulose, diacetato de celulose, propionato de celulose, butirato de celulose, valerato de celulose, ésteres misturados, e misturas dos mesmos) e éteres celulósicos (por exemplo, metilhidroxietilcelulose, hidroximetiletilcelulose, carboximetilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroxietilpropilcelulose, e misturas dos mesmos).

Outros polímeros à base de polissacáridos que podem ser incorporados nas mesclas de polímeros da invenção incluem ácido algínico, alginatos, ficocoloides, agar, goma arábica, goma guar, goma acácia, goma carragena, goma furcellarana, goma ghatti, goma psílio, goma de marmelo, goma tamarindo, goma de alfarroba, goma karaya, goma xantana, e goma tragacanto, e misturas ou derivados dos mesmos

Polímeros à base de proteínas adequados incluem, por exemplo, Zein[®] (uma prolamina derivada de milho), colagénio (extraído de tecido conjuntivo animal e ossos) e derivados do mesmo tal como gelatina e cola, caseína (a proteína de origem em leite de vaca), proteína de girassol, proteína do ovo, proteína de soja, gelatinas vegetais, glúten e misturas ou derivados dos mesmos.

D. Polímeros Não Biodegradáveis.

Embora uma característica importante das mesclas de polímeros seja que são geralmente considerados como sendo biodegradáveis, está certamente dentro do âmbito da invenção incluir um ou mais polímeros que não são biodegradáveis. Se o polímero não biodegradável geralmente compreender uma fase dispersa ao invés da fase contínua dominante, as mesclas de polímeros incluindo um polímero não biodegradável será, não obstante, biodegradável, pelo menos em parte. Quando for degradada, a mescla de polímeros pode deixar atrás um resíduo não biodegradável que não obstante é superior a folhas e filmes inteiros de polímero não biodegradável.

Exemplos de polímeros não biodegradáveis comuns adequados para formar folhas e filmes incluem, mas não são limitados a, polietileno, polipropileno, polibutileno, PET, PETG, cloreto de polivinilo, PVDC, poliestireno, poliamidas, náilon, policarbonatos, polisulfetos, polisulfonas, copolímeros incluindo um ou mais dos anteriores, e similares.

IV. MESCLAS DE POLÍMEROS.

A. Intervalos de Concentração.

As concentrações dos vários componentes dentro da mescla de polímeros dependerão de um número de factores, incluindo as propriedades físicas e mecânicas desejadas da mescla final, os critérios de performance de artigos a serem fabricados a partir de uma mescla particular, o equipamento de processamento usado para fabricar e

converter a mescla no artigo desejado de fabrico, e os componentes particulares dentro da mistura. Um perito na especialidade será capaz, em vista dos exemplos específicos e outros ensinamentos revelados no presente documento, de seleccionar e optimizar as concentrações dos vários componentes através de teste de rotina.

Em vista da ampla variedade de mesclas de polímeros dentro do âmbito da invenção, bem como a ampla variedade de propriedades diferentes que podem ser engenheiradas dentro das mesclas, os polímeros duros e macios podem ser incluídos dentro de intervalos de concentração amplamente variados. O um ou mais polímeros duros dentro das mesclas inventivas terão preferentemente uma concentração num intervalo desde cerca de 50 % até cerca de 98 % em peso, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de 80 % até cerca de 95 % em peso da mescla de polímeros.

De maneira similar, os polímeros macios terão preferentemente uma concentração num intervalo desde cerca de 2 % até cerca de 50 % em peso, e o mais preferentemente num intervalo desde cerca de 5 % até cerca de 20 % em peso da mescla de polímeros

Os intervalos anteriores são medidos em termos da mescla de polímeros duros e macios exclusiva de qualquer componentes opcionais que podem ser adicionados, como foi descrito e identificado acima.

B. Propriedades das mesclas de polímeros.

As mesclas de polímeros podem ser engenheiradas para ter qualquer propriedade desejada. No caso de folhas ou filmes destinados a serem usados como "embrulhos", tais como embrulhos usados para envolver carnes, outros itens alimentícios perecíveis, e especialmente itens de comida rápida (por exemplo, sanduíches, hambúrgueres e itens de sobremesa), será geralmente desejável proporcionar folhas e filmes que têm boas propriedades de "dobra morta" de modo que uma vez dobrados, embrulhados ou de outro modo manipulados numa orientação desejada, tais embrulhos tenderão a manter a sua orientação de modo a não desdobrar ou desembrulhar espontaneamente, como ocorre com um grande número de folhas e filmes de plástico (por exemplo, polietileno).

Com a finalidade de melhorar as propriedades de dobra morta de folhas ou filmes produzidos a partir dos mesmos, biopolímeros podem ser seleccionado que produzem mesclas que têm um módulo de Young relativamente alto, preferentemente superior a cerca de 100 MPa, mais preferentemente superior a cerca de 150 MPa, e o mais preferentemente superior a cerca de 200 MPa. Em geral, aumentar a concentração do biopolímero duro tenderá a aumentar o módulo de Young. O módulo de Young pode também ser aumentado por meio do carregamento das mesclas de polímeros com uma ou mais cargas, tais como cargas particuladas ou fibrosas, como foi descrito acima.

Além de, ou em vez de, aumentar o módulo de Young para melhorar a dobra morta, as folhas ou filmes de acordo com a invenção podem ser opcionalmente processadas para aumentar

a "sensação de volume na mão" de uma folha, que é feito por meio da disrupção da natureza geralmente plana da folha ou filme. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio de gravura, encrespamento, acolchoamento ou de outro modo texturização da folha de modo a ter uma série de protuberâncias e depressões ao invés de simplesmente uma folha plana. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio da passagem da folha ou filme através de um par de rolos do tipo de gravura ou estriado. Tal texturização aumenta a capacidade de uma folha de tomar e manter uma dobra, assim melhorando as propriedades de dobra morta da folha.

Outra importante propriedade das mesclas biodegradáveis de acordo com a invenção é que quando tais mesclas são sopradas, extrudadas ou de outro modo formadas em folhas e filmes, tais folhas e filmes são prontamente imprimíveis sem processamento adicional. Assim, outra vantagem de utilizar as mesclas de polímeros inventivas no fabrico de embrulhos é que tais mesclas são geralmente capazes de aceitar e reter a impressão muito mais facilmente que papéis encerados ou plásticos convencionais. Muitos plásticos e ceras são altamente hidrofóbicos e precisa ser oxidados na superfície com a finalidade de proporcionar uma superfície quimicamente receptiva à qual a tinta pode aderir. Biopolímeros, por outro lado, tipicamente incluem fracções que contêm oxigénio, tais como grupos de éster ou amida, nas quais as tintas podem prontamente aderir.

C. Métodos de Fabrico de Mesclas de Polímeros, Folhas e Filmes.

Está dentro do âmbito da invenção utilizar qualquer aparelho de mistura conhecido na técnica de fabrico de composições termoplásticas com a finalidade de formar as mesclas de polímeros da invenção. Exemplos de aparelho de mistura adequados que podem ser usados para formar as mesclas de acordo com a invenção incluem um amassador de eixo duplo com parafusos de engrenagem que têm blocos amassadores vendidos pela Buss Company, um misturador Brabender, um produtor de compostos Theysohn TSK 045, que é uma extrusora de eixo duplo com eixos que giram na mesma direcção e que tem múltiplas zonas de processamento e aquecimento, um Amassador Buss Ko que tem um parafuso de broca aquecível, uma extrusora de broca simples e dupla Baker-Perkins MPC/V-30, extrusoras OMC de broca simples ou dupla, um extrusora Modelo EPV 60/36D, um misturador lento de corrente directa BATTAGGION ME100, e uma extrusora HAAKE Reomex.

Muitos dos misturadores anteriores são também extrusoras, o que os tornam adequados para extrudar filmes ou folhas a partir das mesclas inventivas de acordo com a invenção. Alternativamente, estas mesclas podem ser feitas usando tecnologia de injeção em linha de transferência onde fabricantes de resina podem injectar os vários componentes menores destas mesclas nos policomponentes principais durante o fabrico. Um perito na especialidade será capaz de seleccionar e otimizar um aparelho de fabrico apropriado de acordo com o artigo desejado a ser fabricado.

Numa forma de realização preferida para fabricar folhas e filmes, as folhas e filmes podem ser fabricados usando uma extrusora de parafuso duplo de composição para preparar as mesclas, e um filme soprado ou linha de filme fundido para fazer os filmes.

V. EXEMPLOS DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS.

Os seguintes exemplos são apresentados com a finalidade de ensinar mais especificamente composições e condições de processo para formar as mesclas biodegradáveis de acordo com a presente invenção, bem como artigos a partir dos mesmos. Os exemplos incluem vários projectos de mistura das mesclas de polímeros inventivas biodegradáveis bem como vários processos para fabricar as mesclas e folhas e filmes a partir das mesmas.

EXEMPLOS 1 - 3

Filmes foram fabricados a partir de mesclas de polímeros biodegradáveis que têm os seguintes projectos de mistura, com as concentrações a serem expressas em termos de percentagem em peso de toda a mescla de polímeros:

Exemplo	Biomax 6926	Ecoflex-F	SiO₂
1	94,84 %	5 %	0,16 %
2	89,84 %	10 %	0,16 %
3	79,84 %	20 %	0,16 %

As mesclas de polímeros anteriores foram mescladas e sopradas em filmes em Gemini Plastics, localizada em Maywood, Califórnia, usando fornecido por DuPont BIOMAX

6926 (tanto os lotes novos como os antigos) fornecidos por DuPont, um *masterbatch* de sílica em resina de base BIOMAX 6926 fornecida por DuPont, e resina ECOFLEX-F obtida de BASF. Os filmes foram soprados usando uma extrusora de sopro de filme de Gemini (L/D 24/1) equipada com um parafuso de mistura de barreira de 2 polegadas (5,08 cm) que contém uma ponta de mistura de cisalhamento de Maddock, e um molde anular de 4 polegadas (10,16 cm) de diâmetro com um espaço de molde de 0,032 - 0,035".

Mesmo embora uma quantidade típica de antibloco de sílica tenha sido usada (isto é, 0,16 %), o bloqueio significativo do filme foi observado para o filme feito usando o projecto de mistura de Exemplo 3 (isto é, 20 % ECOFLEX); no entanto, não foi observado bloqueio das mesclas de ECOFLEX a 5 e 10 % dos Exemplos 1 e 2. Para os propósitos de comparação, filmes de BIOMAX e ECOFLEX puro foram fabricados. Os filmes de ECOFLEX puros foram fabricados usando resina ECOFLEX-F de BASF e um *masterbatch* de talco a 30 % na mesma resina. Os filmes de BIOMAX puros (novos e antigos) incluíam 0,16 % de SiO₂, enquanto os filmes de ECOFLEX puros incluíam 4,5 % de talco. As propriedades mecânicas dos filmes de mescla de BIOMAX/ECOFLEX e o BIOMAX de controlo e filmes de ECOFLEX-F puros foram medidas sob condições ambientes. Os dados gerados são mostrados graficamente em Gráficos 1 - 8 representados nas Figuras 1 - 8, respectivamente.

Gráfico 1, representado na Figura 1, é um gráfico da taxa de deformação versus percentagem de alongamento na quebra para os vários filmes testados. Na taxa de

deformação 500 mm/min, ambos os filmes de BIOMAX novos e antigos apresentaram alongamento pobre. Os filmes de ECOFLEX puros e todos os filmes feitos das mesclas de BIOMAX-ECOFLEX tiveram alongamentos significativamente melhores que os filmes de BIOMAX puros em todas as taxas de deformação estudadas. Por outro lado, a mescla de ECOFLEX a 20 % do Exemplo 3 exibiu alongamento igual ou melhor em comparação com os filmes de ECOFLEX puros na redução de taxas de deformação, mesmo assim estes filmes incluíram proximamente BIOMAX a 80 %, que mostrou ter alongamento muito pobre.

Gráfico 2, representado na Figura 2, é um gráfico de percentagem de alongamento versus percentagem de ECOFLEX nas mesclas de BIOMAX/ECOFLEX medido a uma taxa de deformação fixa de 500 mm/min. Como foi representado pelo Gráfico 2, houve uma melhora proximamente linear na percentagem de alongamento à medida que a concentração de ECOFLEX foi aumentada. Além disso, a mescla de ECOFLEX a 20 % do Exemplo 3 tiveram um alongamento como boas como os filmes de ECOFLEX puros.

Gráfico 3, representado na Figura 3, de maneira similar é um gráfico da percentagem de alongamento versus a percentagem de ECOFLEX nas mesclas de BIOMAX/ECOFLEX medido a uma taxa de deformação fixa de 1000 mm/min. De novo, uma melhora dramática no alongamento da mescla de BIOMAX/ECOFLEX foi visto como a concentração de ECOFLEX alcançou 10 e 20 %, respectivamente, embora a tendência não estivesse tão clara quanto os dados no Gráfico 2, medida a uma taxa de deformação fixa de 500 mm/min.

Gráfico 4, representado na Figura 4, é um gráfico da taxa de deformação versus resistência à quebra dos vários filmes. De novo, ECOFLEX puro e todas as mesclas de BIOMAX/ECOFLEX tiveram resistência à quebra significativamente melhor que os filmes de BIOMAX puros em todas as taxas de deformação estudadas. Além disso, as mesclas de BIOMAX/ECOFLEX tiveram resistência à quebra significativamente melhor que os filmes de ECOFLEX puros em todas as taxas de deformação, assim mostrando que as mesclas de BIOMAX/ECOFLEX são todas mais fortes em resistência à tracção que qualquer de BIOMAX ou ECOFLEX puro.

Gráfico 5, representado na Figura 5, é um gráfico da resistência à quebra versus percentagem de ECOFLEX nas mesclas de BIOMAX/ECOFLEX dos Exemplos 1 - 3 medido a uma taxa de deformação fixa de 500 mm/min. Uma vez de novo, um aumento proximamente linear em resistência à quebra foi observado à medida que a concentração de ECOFLEX foi aumentada. Além disso, a mescla a 20 % do Exemplo 3 exibiu o resultado surpreendente e inesperado de que tem proximamente duas vezes a resistência à quebra que o filme de ECOFLEX puro, e proximamente três vezes a resistência à quebra que o filme de BIOMAX puro.

Gráfico 6, representado na Figura 6, é um gráfico da resistência à quebra versus percentagem de ECOFLEX nas mesclas de BIOMAX/ECOFLEX dos Exemplos 1 - 3 medido a uma taxa de deformação fixa de 1000 mm/min. A esta taxa de deformação, a mescla de ECOFLEX a 10 % do Exemplo 2 tiveram

a mais alta resistência à quebra, com um stress de pico máximo de 72 MPa.

Gráficos 7 e 8, representados nas Figuras 7 e 8, respectivamente, são gráficos do Coeficiente de Permeabilidade de Vapor de água (CPVA) dos vários filmes como uma função da concentração de ECOFLEX dentro dos filmes. No Gráfico 7, a linha de tendência estimada baseia-se num CPVA de $7,79 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2/\text{d}/\text{mm Hg}$, que é o mais baixo CPVA medido para um filme de ECOFLEX puro. No Gráfico 8, a linha de tendência estimada baseia-se alternativamente num CPVA de $42 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2/\text{d}/\text{mm Hg}$, que é o mais alto CPVA medido para um filme de ECOFLEX puro. Os dados em Gráficos 7 e 8 indicam que as propriedades de barreira de vapor de água das mesclas de ECOFLEX a 5 e 10 % dos Exemplos 1 e 2 foram essencialmente as mesmas que essas do filme de BIOMAX puro. Os dados de CPVA para todas as amostras foram medidos pelos procedimentos padrão descritos no Método de Teste ASTM F 1249 - 90.

Gráfico 9, representado na Figura 9, é um gráfico do módulo de vários filmes como uma função da concentração de ECOFLEX dentro dos filmes. De maneira surpreendente, o módulo de mesclas que contêm BIOMAX e ECOFLEX é significativamente maior que do BIOMAX e ECOFLEX puro. Devido a que uma das utilizações dos filmes fabricados de acordo com a presente invenção é como um embrulho que tem boas propriedades de dobra morta, e porque se acredita que o grau de dobra morta esteja relacionado com o módulo de um filme, as mesclas de BIOMAX e ECOFLEX parecem ter propriedades superiores de dobra morta sobre cada um dos

filmes de BIOMAX e ECOFLEX puros, com as mesclas a 5 % e 10 % exibindo o mais alto módulo.

EXEMPLOS 4 - 5

Filmes foram fabricados a partir de mesclas de polímeros biodegradáveis que têm os seguintes projectos de mistura, com as concentrações a serem expressas em termos de percentagem em peso de todas as mesclas de polímeros:

Exemplo	Biomax 6926	Ecoflex-F	Talco
4	79,7 %	16,7 %	3,6 %
5	76,7 %	16,7 %	6,6 %

Os filmes foram soprados usando uma extrusora de sopro de filme de Gemini (L/D 24/1) equipada com um parafuso de mistura de barreira de 2 polegadas (5,08 cm) que contém uma ponta de mistura de cisalhamento de Maddock, e um molde anular de 4 polegadas (10,16 cm) de diâmetro com um espaço de molde de 0,032 - 0,035". O filme do Exemplo 5 teve melhores propriedades de dobra morta que o filme do Exemplo 4, que poderia ser atribuível à maior concentração de talco dentro da mistura usada no Exemplo 5.

EXEMPLO 6

Um filme foi fabricado a partir de uma mescla de polímeros biodegradáveis que têm o seguinte projecto de mistura, com a concentração a ser expressa em termos de percentagem em peso de toda a mescla de polímeros:

ECOFLEX-F	20 %
Amido processável termoplasticamente	50 %
Ácido poliláctico	15 %
Carga inorgânica	15 %

O amido processável termoplasticamente foi obtido de Biotec Biologische Natuerverpackungen GmbH & Co., KG ("Biotec"), localizada em Emmerich, Alemanha. O ácido poliláctico foi obtido de Cargill-Dow Polymers, LLC, localizado em Midland, Michigan, EUA. A carga inorgânica foi carbonato de cálcio obtido de OMYA, divisão Pluess-Stauffer AG, localizada em Oftringen, Suíça.

A mescla anterior foi fabricada e soprada em folhas usando um aparelho de extrusão/sopro de filme de amido termoplástico de linha de extrusão patenteado fabricado e montado especificamente para Biotec. Em particular, o aparelho de extrusão/sopro de filme foi fabricado por Dr. Collin GmbH, localizado em Ebersberg, Alemanha. Uma descrição pormenorizada de um aparelho de extrusão/sopro de filme similar ao usado pela Biotec é apresentado na Patente US N° 5.525.281. Para os propósitos de descrição, a patente anterior é incorporada no presente documento por referência específica.

O filme teve um módulo de 215,65 MPa. Assim, teve propriedades excelentes de dobra morta como um resultado da inclusão da carga inorgânica e do ácido poliláctico, que é um polímero geralmente duro, cristalino a temperatura ambiente. Como foi apresentado acima, PLA tem uma temperatura de transição de vidro entre 50 - 60 °C. O

ECOFLEX e amido processável termoplasticamente (TPS) ambos actuaram como polímeros macios de temperatura de transição de vidro baixa. O TPS, quando mesclado com polímeros adicionais e em muito pouca água, tem uma temperatura de transição de vidro que se aproxima a -60°C . O ECOFLEX e TPS assim assistiram a capacidade de sopro e flexibilidade da mistura. O TPS também aumentou o conteúdo de polímero natural, assim tornando o filme mais biodegradável.

EXEMPLO 7

Um filme foi fabricado a partir de uma mescla de polímeros biodegradáveis que têm o seguinte projecto de mistura, com a concentração a ser expressa em termos de percentagem em peso de toda a mescla de polímeros:

Amido processável termoplasticamente	30 %
BAK 1095	60 %
Carga inorgânica	10 %

O amido processável termoplasticamente foi obtido de Biotec. O BAK 1095 foi obtido de Bayer AG, localizada em Köln, Alemanha, e foi uma poliesteramida alifática-aromática. A carga inorgânica foi carbonato de cálcio obtido de OMYA, divisão Pluess-Staufer AG, localizada em Oftringen, Suíça.

A mescla anterior foi fabricada e soprada em folhas usando o aparelho de extrusão/sopro de filme de amido termoplástico patenteado descrito no Exemplo 6. O filme teve propriedades excelentes de dobra morta como um

resultado da inclusão da carga inorgânica e o BAK 1095, que é um polímero pouco duro, cristalino a temperatura ambiente mesmo assim é classificado como "grau de filme". Como foi apresentado acima, BAK 1095 comporta-se como se tivesse uma temperatura de transição de vidro de pelo menos 10 °C. Devido a que a temperatura de transição de vidro de BAK 1095 é relativamente baixa em comparação com PLA, consideravelmente mais BAK poderia ser incluído sem destruir as propriedades de sopro de filme e flexibilidade do filme resultante. O TPS actuou como o polímero macio de temperatura de transição de vidro baixa, e assistiu adicionalmente a capacidade de sopro e flexibilidade da mistura. Também aumentou o conteúdo de polímero natural, assim tornando o filme mais biodegradável.

EXEMPLOS 8 - 12

Filmes foram fabricados a partir de mesclas de polímeros biodegradáveis que têm os seguintes projectos de mistura, com as concentrações a serem expressas em termo de percentagem em peso de toda a mescla de polímeros:

Exemplo	Biomax 6926	Ecoflex F	Talco	TiO₂	CaCO₃
8	76 %	15 %	4,5 %	4,5 %	--
9	85,5 %	9,5 %	--	5 %	--
10	70 %	17,5 %	--	2,5 %	10 %
11	66 %	16,5 %	--	2,5 %	15 %
12	58 %	24 %	--	3 %	15 %

O talco foi fornecido por Luzenac, localizado em

Englewood, Colorado, que tem um tamanho de partícula de 3,8 micrones. O dióxido de titânio foi fornecido por Kerr-McGee Chemical, LLC, localizado em Oklahoma City, Oklahoma, grau TRONOX 470, que tem um tamanho de partícula de 0,17 micron. O carbonato de cálcio foi fornecido por Omnia, localizado em Lucerne Valley, Califórnia, tamanho de partícula de 2 micrones. As mesclas anteriores foram fabricadas numa extrusora de parafuso duplo Werner Pfeiderer ZSK, e sopradas em folhas usando uma extrusora de sopro de filme de Gemini (L/D 24/1) equipada com um parafuso de mistura de barreira de 2 polegadas (5,08 cm) que contém uma ponta de mistura de cisalhamento de Maddock, e um molde de 4 polegadas (10,16 cm) de diâmetro. Todos os filmes tiveram propriedades excelentes de dobra morta. As mesclas de polímeros dos Exemplos 10 - 12 foram também extrudadas em folhas usando uma extrusora de parafuso único e um molde de filme fundido plano de 14 polegadas (35,56 cm), e os rolos de laminagem usuais e montagem de absorção de filme normal a tal sistema. Todos estes filmes também tiveram propriedades excelentes de dobra morta.

VI. SUMÁRIO.

Em conclusão, a invenção proporciona polímeros biodegradáveis que podem ser prontamente formados em folhas e filmes que têm propriedades de resistência e flexibilidade adequadas para utilização como materiais de embalagem.

A invenção também proporciona polímeros biodegradáveis que podem ser prontamente formados em folhas e filmes que

são capazes de serem dobrados, vedados ou de outro modo manipulados com a finalidade de envolver de maneira confiável e vedar um substrato no mesmo.

A invenção proporciona ainda polímeros biodegradáveis que podem ser prontamente formados em folhas e filmes que têm suficiente flexibilidade ao mesmo tempo em que evitam ou minimizam problemas tais como auto-adesão indesejada.

A invenção proporciona ainda polímeros biodegradáveis que podem ser prontamente formados em folhas e filmes que têm estabilidade a temperatura aumentada ao longo de um intervalo amplo de temperaturas em comparação com biopolímeros existentes.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- EP 0980894 A [0015]
- EP 1090747 A [0016]
- EP 1008629 A [0017]
- JP 11116788 B [0018]
- WO 0214430 A [0019]
- US 6096809 A [0020]
- US 5053482 A, Tietz [0047]
- US 5097004 A, Gallagher [0047]
- US 5097005 A, Tietz [0047]
- US 5171308 A, Gallagher [0047]
- US 5219646 A, Gallagher [0047]
- US 5295985 A, Romesser [0047]
- US 5817721 A, Warzelhan [0060]
- US 5292783 A [0060]
- US 5446079 A [0060]
- US 5559171 A [0060]
- US 5580911 A [0060]
- US 5599858 A [0060]
- US 5900322 A [0060]
- US 5362777 A, Tomka [0074]
- US 5527387 A, Andersen [0086]
- US 5525281 A [0134]

Lisboa, 7 de Agosto de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Uma mescla de polímeros biodegradáveis que compreende:

pelo menos um polímero biodegradável sintético duro que tem uma temperatura de transição de vidro superior a 10 °C e incluído numa quantidade de 50 - 98 % em peso combinado dos polímeros biodegradáveis duro e macio; e

pelo menos um polímero biodegradável sintético macio que tem uma temperatura de transição de vidro inferior a -10 °C, que compreende um copoliéster alifático-aromático, e incluído numa quantidade de 2 - 50 % em peso combinado dos polímeros biodegradáveis duro e macio; e

em que a mescla de polímeros é adequada para extrusão ou sopro em pelo menos folhas e filmes com a condição de que as seguintes mesclas de polímeros 1 e 2 sejam excluídas:

Mescla de polímeros	1	2
Composição [%]		
PLA	49,8	29,84
Copoliéster de ácido adípico-butanodiol-ácido tereftálico (Ecoflex®)	49,8	34,84
Poli(butileno)succinato ou Poli(butileno)succinato/adipato (Biomax 6929®)	–	34,84
Polioléster (Agente deslizante)	0,4	0,48
Composto		
T [°C]	180	200
MFI [g/10 min] 190 °C, 2,16 kg	9,1	5,11
Granulado		
Gra H ₂ O [%]		0,11

2. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido na reivindicação 1, em que o polímero biodegradável duro inclui pelo menos um de um tereftalato de polietileno modificado; um tereftalato de polietileno modificado em que uma porção dos grupos de tereftalato é sulfonada e em que uma porção dos grupos de etileno é substituída com pelo menos um de óxido de alquilenos ou grupos de óxido de polialquilenos; uma poliésteramida; uma poliésteramida formada a partir de pelo menos um diácido, pelo menos um diol, e pelo menos um aminoácido; um terpolímero incluindo unidades formadas a partir de glicólido, lactído e ϵ -caprolactona; um carbonato de polialquilenos, ou um poliéster alifático que tem unidades repetidas de desde 2 até 4 átomos de carbono.

3. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido nas reivindicações 1 ou 2, em que o polímero biodegradável sintético macio inclui ainda pelo menos um de um poliéster alifático que tem unidades repetidas de 5 átomos de carbono; copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato; succinato de polibutileno; adipato succinato de polibutileno; um poliéster incluindo unidades formadas a partir de um diol alifático, um diácido alifático e um diácido aromático; ou um copoliéster alifático-aromático incluindo unidades formadas a partir de ácido adípico, tereftalato de dialquilo, e pelo menos um diol alifático.

4. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 1 - 3, em que o polímero biodegradável macio inclui um ou mais agentes de extensão de diisocianato.

5. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 1 - 4, que inclui ainda pelo menos um polímero natural ou derivado do mesmo.

6. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido na reivindicação 5, em que o pelo menos um polímero natural ou derivado do mesmo compreende amido processável termoplasticamente.

7. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 1 - 6, em que o polímero biodegradável sintético duro tem uma temperatura de transição de vidro superior a 20 °C, preferentemente superior a 30 °C, e mais preferentemente superior a 40 °C.

8. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 1 - 7, em que o polímero biodegradável sintético macio tem uma temperatura de transição de vidro inferior a -20 °C, e preferentemente inferior a -30 °C.

9. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 1 - 7, em que a mescla de polímeros biodegradáveis compreende ainda pelo menos um tipo de partículas de carga inorgânica.

10. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 1 - 8, em que a mescla de polímeros biodegradáveis é na forma de uma folha ou filme.

11. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi

definido na reivindicação 10, em que a folha ou filme é laminada com pelo menos uma folha ou filme adicional ou a artigo moldado de fabrico.

12. Uma mescla de polímeros biodegradáveis, que compreende:

pelo menos um polímero biodegradável sintético duro que tem uma temperatura de transição de vidro superior a cerca de 10 °C seleccionado a partir do grupo que consiste em tereftalatos de polietileno modificados; tereftalatos de polietileno modificados em que uma porção dos grupos de etileno é substituída com pelo menos um de óxido de alquilenos ou grupos de óxido de polialquilenos; poliesteramidas; poliesteramida formada a partir de pelo menos um diácido, pelo menos um diol, e pelo menos um aminoácido; terpolímeros incluindo unidades formadas a partir de glicólido, láctido e ϵ -caprolactona; e carbonatos de polialquilenos; e poliésteres alifáticos que têm unidades repetidas de 4 átomos de carbono; e pelo menos um polímero biodegradável sintético macio que tem uma temperatura de transição de vidro inferior a -10 °C, em que a mescla de polímeros é adequada para a formação em pelo menos um de folhas ou filmes.

13. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido na reivindicação 12, em que o polímero biodegradável sintético macio é seleccionado a partir do grupo que consiste em poliésteres alifáticos que têm unidades repetidas de 5 átomos de carbono; copolímeros de polihidroxibutirato-hidroxivalerato; succinato de polibutileno, succinato adipato de polibutileno; succinato de polietileno; poliésteres incluindo unidades formadas a

partir de um diol alifático, e diácido alifático e um diácido aromático; e copoliésteres alifáticos-aromáticos incluindo unidades formadas a partir de ácido adípico, tereftalato de dialquilo, e pelo menos um diol alifático, com qualquer dos polímeros anteriores opcionalmente incluindo um ou mais agentes de extensão de cadeia de diisocianato.

14. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido nas reivindicações 12 ou 13, que inclui ainda pelo menos um polímero natural ou derivado do mesmo.

15. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em quaisquer reivindicações 12 - 14, que compreende ainda pelo menos um tipo de partículas de carga inorgânica.

16. Uma mescla de polímeros biodegradáveis, de acordo com a reivindicação 1 que compreende:

pelo menos um polímero biodegradável sintético duro que tem uma temperatura de transição de vidro superior a 10 °C seleccionado a partir do grupo que consiste tereftalatos de polietileno modificados e tereftalatos de polietileno modificados em que uma porção dos grupos de tereftalato é sulfonada e em que uma porção dos grupos de etileno é substituída com pelo menos um de óxido de alquilenos ou grupos de óxido de polialquilenos; e

pelo menos um polímero biodegradável macio que tem uma temperatura de transição de vidro inferior a -10 °C, em que a mescla de polímeros é adequada para a formação em pelo menos um de folhas de filmes.

17. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido na reivindicação 16, em que o polímero biodegradável sintético macio é seleccionado a partir do grupo que consiste em poliésteres alifáticos que têm unidades repetidas de 5 átomos de carbono; copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato; succinato de polibutileno; adipato succinato de polibutileno; succinato de polietileno; poliésteres incluindo unidades formadas a partir de um diol alifático, um diácido alifático e um diácido aromático; e amido processável termoplasticamente, com qualquer dos polímeros anteriores opcionalmente incluindo um ou mais agentes de extensão de cadeia de diisocianato.

18. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido na reivindicação 16, o polímero biodegradável macio que compreende pelo menos um copoliéster alifático-aromático incluindo unidades formadas a partir de ácido adípico, tereftalato de dialquilo, e pelo menos um diol alifático.

19. Uma mescla de polímeros biodegradáveis como foi definido em qualquer das reivindicações 16 - 18, que compreende ainda pelo menos um tipo de partículas de carga inorgânica.

20. Um artigo de fabrico que compreende uma folha ou filme formada a partir de uma mescla de polímeros biodegradáveis de acordo com a reivindicação 1.

21. Um artigo de fabrico como foi definido na reivindicação 20, em que a folha ou filme é adequado para utilização como um embrulho de embalagem.

22. Um artigo de fabrico como foi definido nas reivindicações 20 ou 21, em que a folha ou filme inclui impressão em pelo menos uma porção do mesmo.

23. Um artigo de fabrico como foi definido em qualquer das reivindicações 20 - 22, em que a folha ou filme é laminada com pelo menos uma folha ou filme adicional ou a um artigo moldado de fabrico.

Lisboa, 7 de Agosto de 2013

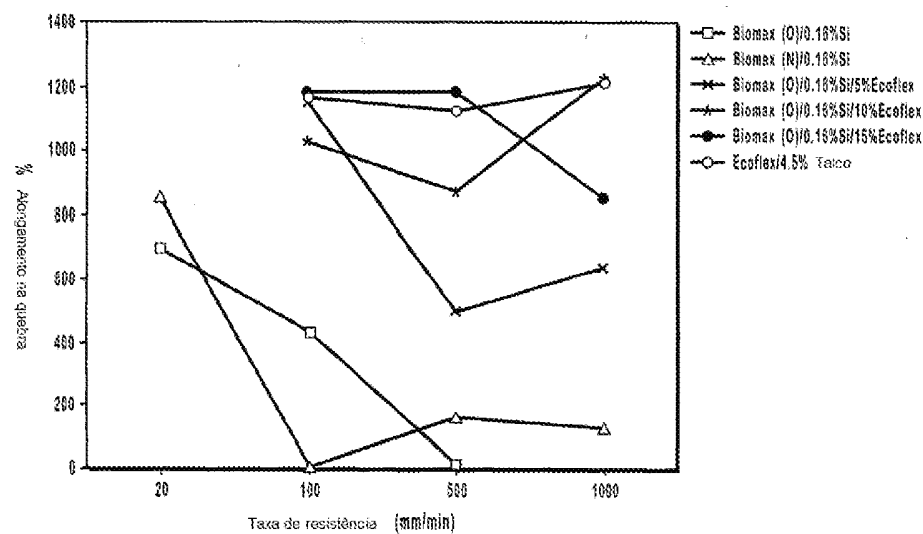


Fig. 1

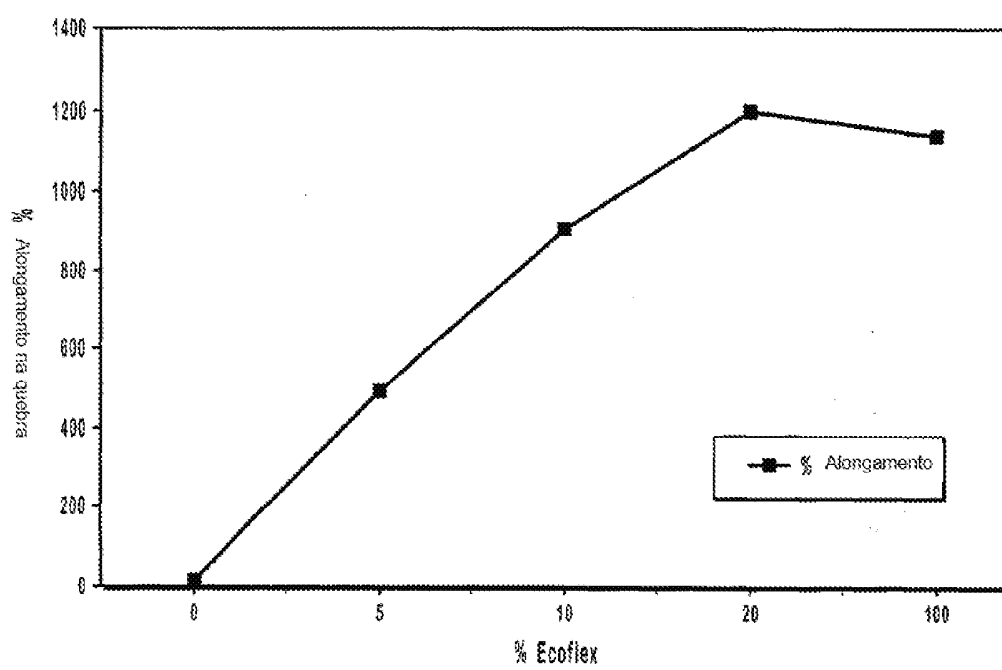


Fig. 2

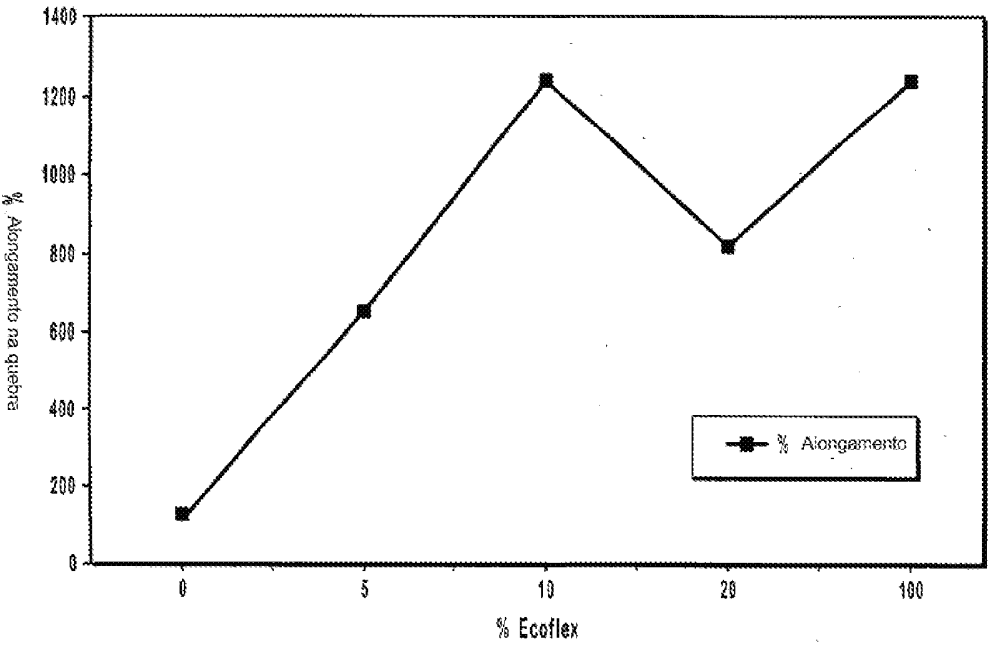


Fig. 3

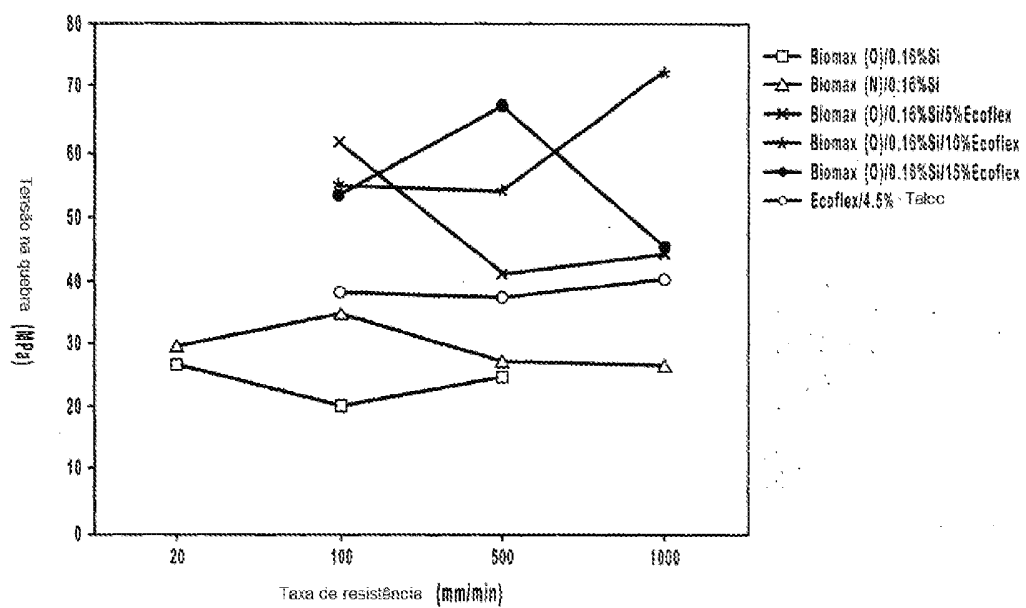


Fig. 4

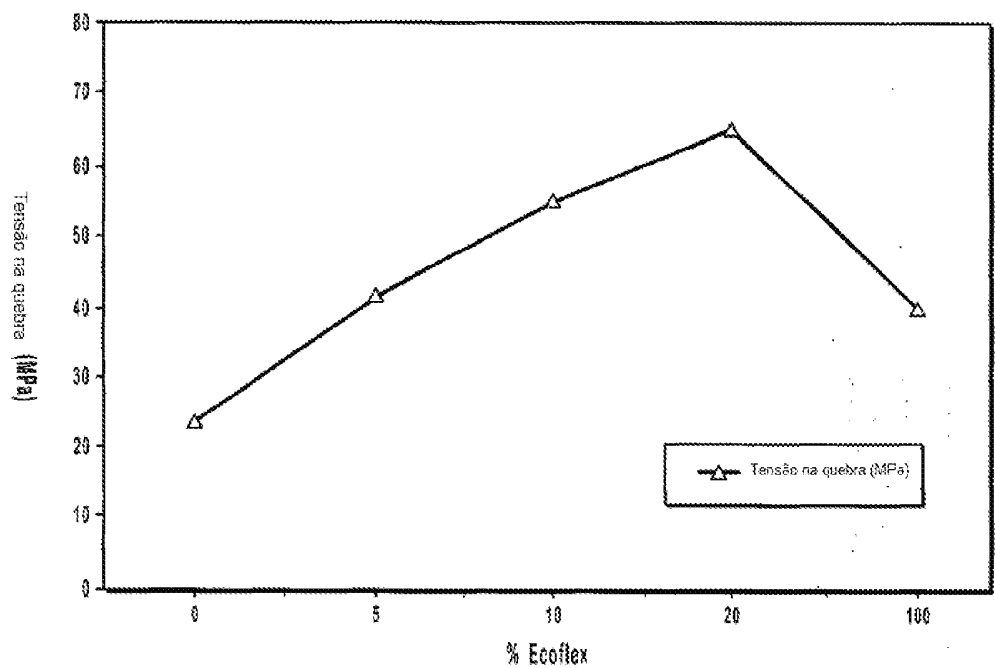


Fig. 5

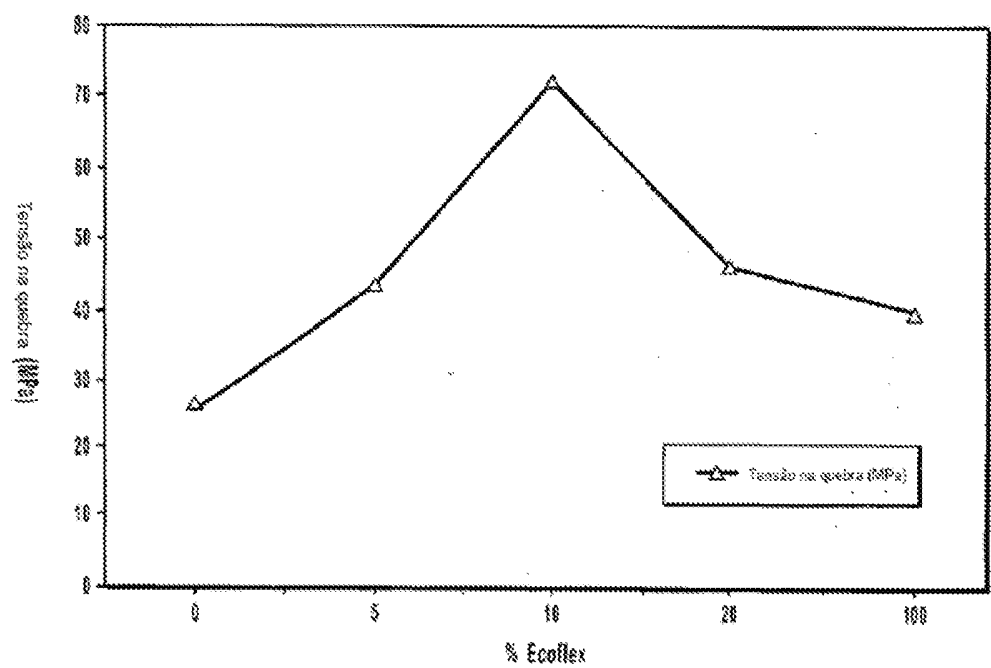


Fig. 6

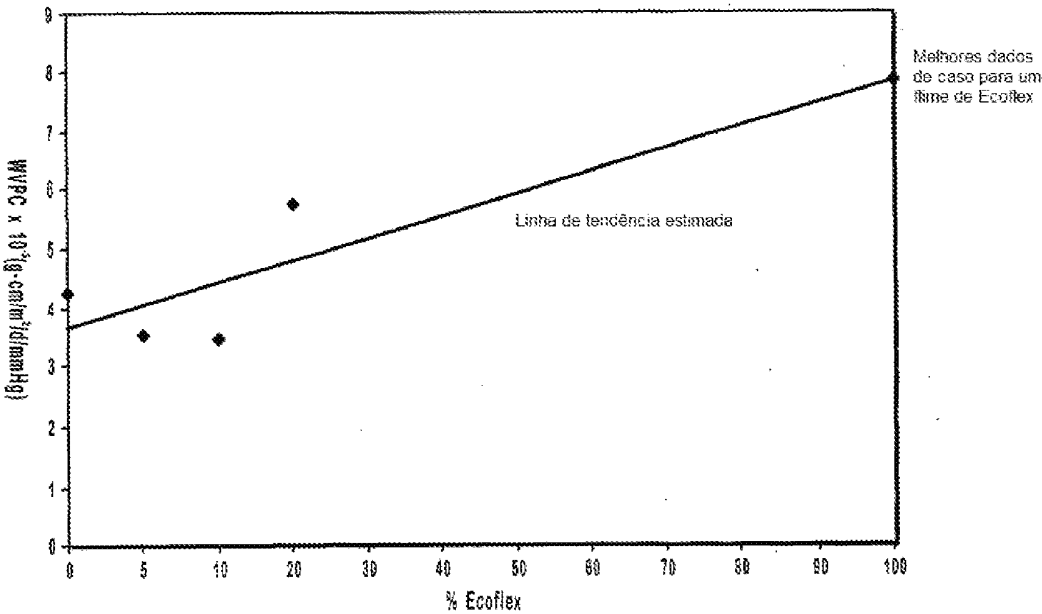


Fig. 7

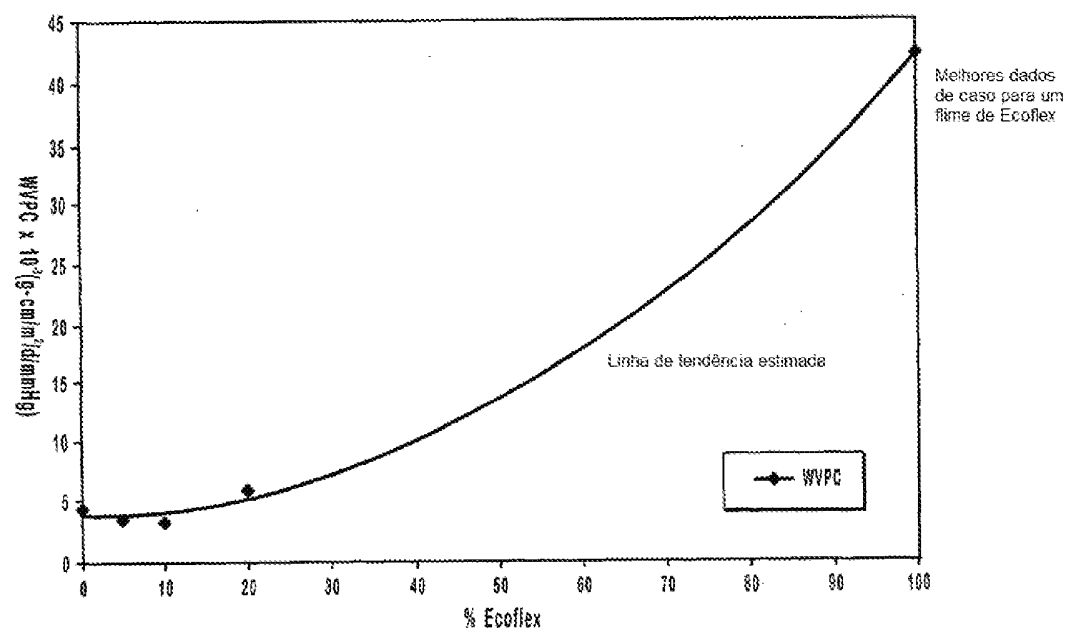


Fig. 8

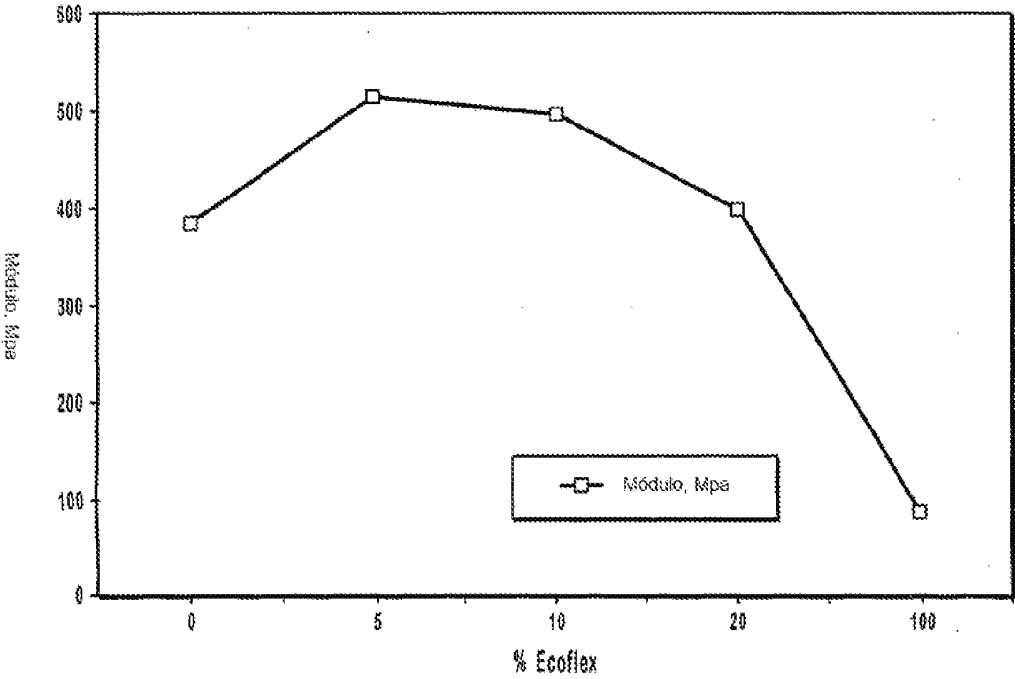


Fig. 9