

MEMÓRIA DESCRITIVA
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 94 383

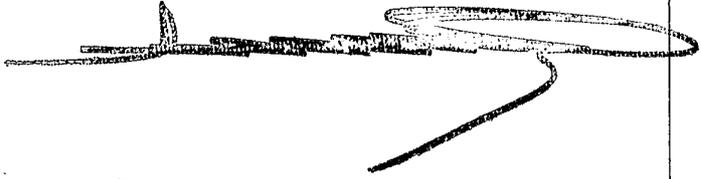
NOME: WARNER-LAMBERT COMPANY, norte-americana, estabelecida em 201 Tabor Road, Morris Plains, New Jersey 07950, Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE MISTURAS DE BASE POLIMÉRICA CONTENDO AMIDO DE SESTRUTURADO"

INVENTORES: Dr. Jakob Silbiger, Dr. Jean-Pierre Sachetto, residentes na Suíça e Dr. David John Lentz residente nos E.U.A.

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

Estados Unidos da América, em 22 de Junho de 1989 e em 2 de Novembro de 1989 sob os números de série 369,983 e 431,672.



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

DESCR I Ç Ã O

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

Sabe-se que o amido natural existente nos produtos de origem vegetal que contem uma quantidade definida de água, pode ser tratado a uma temperatura elevada e num volume fechado, a pressões elevadas, de modo a proporcionar um produto fundido. O processo efectua-se convenientemente

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

Este tratamento que se encontra descrito no Pedido de Patente Europeia Nº 84 300 940.8 (Publicação Nº 118 240), indicando-se aqui aquela patente a título de referência, proporciona um amido substancialmente desestruturado. Conforme descrito na patente anteriormente referida, a razão para que assim seja reside no facto de o amido ser aquecido a uma temperatura superior à temperatura de transição de amorfismo e superior às temperaturas de fusão dos seus componentes. Em consequência, ocorre um fenómeno de fusão e de desordenamento da estrutura molecular dos grânulos de amido, obtendo-se um amido substancialmente desestruturado. A expressão "amido desestruturado" define o amido que se obtém pela formação dessa substância fundida termoplástica. Faz-se também referência aos Pedido de Patente Europeia Nº. 88810-455.1 (Publicação Nº. 298 920), Nº. 88810548.3 (Publicação Nº. 304 401) e Nº. 89810046.6 (Publicação Nº. 326 517) os quais descrevem também amido desestruturado, métodos para a sua produção e suas utilizações. Estes pedidos de patente são também indicados aqui a título de referência.

É preferível que o amido desestruturado utilizado na presente invenção seja aquecido a uma temperatura suficientemente elevada e durante um período de tem



po suficientemente longo, de tal modo que a análise de transição endotérmica específica tal como representada pela calorimetria de varrimento diferencial (CVD) indique o desaparecimento do pico relativamente estreito específico imediatamente antes da degradação oxidativa e térmica, conforme descrito no já referido Pedido de Patente Europeia Nº. 898100 46.6 (Publicação Nº. 326 517).

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

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

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

No sentido de se ultrapassar estas limitações potenciais é conveniente aumentar a estabilidade dimensional para um intervalo de variação da humidade mais amplo; aumentar a resistência (medida através da energia necessária para fracturar); aumentar a elasticidade (medida pela alongação); diminuir a rigidez do polímero (medida pelo módulo de Young) e aumentar a dureza.



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

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

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

Um aspecto muito importante reside na surpreendente estabilidade dimensional melhorada desse amidos desestruturados misturados com aqueles materiais termoplásticos hidrofóbicos. Tais composições poliméricas encontram-se descritas no Pedido de Patente Europeia co-pendente Nº. 898100-78.9 (Publicação Nº. 327 505) a qual aqui se indica a título de referência. Embora os produtos feitos a



partir dessas composições possuam uma estabilidade dimensional superior à dos produtos feitos a partir apenas de amido desestruturado, as propriedades físicas das composições ali descritas não são tão boas quanto seria desejável para algumas utilizações. Em particular é importante que os produtos feitos de composições de amido desestruturado possuam uma durabilidade suficiente e uma estabilidade dimensional de modo a satisfazerem a função que se pretende, continuando a ser biodegradáveis quando descartados.

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

No sentido de se conseguir obter essas propriedades descobriu-se que era útil preparar composições poliméricas constituídas por: a) amido desestruturado, b) pelo menos um polímero que não contenha grupos hidroxilo e que seja seleccionada a partir do grupo constituído por polímeros, o qual contenha pelo menos dois tipos de grupos funcionais ligados à mesma molécula, sendo um desses tipos constituído por grupos carboxilado (aqui referidos como "componente b)"), e facultativamente c) um polímero substancialmente insolúvel em água diferente dos definidos como componente b). De acordo com um dos seus aspectos a presente invenção refere-se a uma composição constituída por amido desestruturado e pelo componente b). Esta composição é útil para a preparação de produtos acabados, mas é essencialmente útil como uma "pré-mistura" para combinação com o polímero subs-



tancialmente insolúvel em água. De acordo com um segundo aspecto a presente invenção engloba a composição ternária de amido desestruturado, de componente b) e de pelo menos um polímero substancialmente insolúvel em água (componente c)). Estas composições podem estar na forma de misturas pulverulentas dos componentes, de substâncias fundidas ou no estado sólido. A presente invenção refere-se também aos métodos para a preparação e utilização das duas composições anteriormente descritas e engloba os produtos acabados com elas formados.

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

- a) amido desestruturado, e
- b) pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros o qual contem grupos de amino terciário e/ou os seus sais e/ou grupos de amónio quaternário.

Essas composições poliméricas podem conter facultativamente outros aditivos.

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

- a) amido desestruturado, e
- b) pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros o qual contem grupos amino terciário e/ou os seus sais e/ou grupos de amónio quaternário; encontrando-se o referido polímero presente numa quantidade eficaz para melhorar as propriedades físicas dos referidos produtos (essa quantidade é frequentemente referida nesta memória descritiva como "quantidade eficaz" do componente b).

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

- c) um polímero termoplástico substancialmente insolúvel em água o qual não se encontra abrangido pe



la definição atribuída aos compostos agora definidos como sendo o componente b).

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

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

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

As composições poliméricas de acordo com a presente invenção são preparadas misturando amido desestruturado, o componente b) e facultativamente o componente c) e quaisquer outros aditivos. Esta mistura é aquecida depois em volume fechado, a temperaturas elevadas, até se obter uma substância fundida homogênea, podendo com ela produzir-se produtos finais de configuração adequada.

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



de estar já total ou parcialmente desestruturado ou essa desestruturação pode ocorrer durante a formação da substância fundida.

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

Os componentes b) e c) podem conter "grupo funcional" engloba todos os grupos polares conhecidos que podem ser ligados à cadeia polimérica tais como por exemplo, os grupos hidroxil, alcoxi, carboxil, carboxil-alquilo, alquil-carboxil, halo, pirrolidono, e semelhantes. Estes grupos deverão ser seleccionados entre os grupos que não reajam com os grupos amino presentes e que não provoquem a degradação do amido.

O termo "amido" aqui utilizado engloba os amidos praticamente não modificados quimicamente tais como, por exemplo, os hidratos de carbono de origem natural, e de origem vegetal, constituídos, principalmente por amilose e/ou amilopectina. Esses amidos podem ser extraídos de diversas plantas, indicando-se a título de exemplo as batatas, o arroz, a tapioca, os cereais (milho), ervilhas e outros cereais tais como o centeio, a aveia e o trigo. Considera-se também englobadas as misturas de amidos obtidas a partir daquelas fontes. Dá-se preferência ao amido obtido a partir de batatas, milho, trigo ou arroz. Esse termo engloba também os amidos modificados fisicamente tais como os amidos gelatinizados ou cozidos, os amidos com um valor modificado de acidez (pH), por exemplo em que se adicionou ácido para diminuir a sua acidez para um valor compreendido entre 3 a 6 aproximadamente. Engloba também os amidos, por exemplo, o



amido de batata, nos quais os iões divalentes tais como os iões Ca^{+2} ou Mg^{+2} associados aos grupos fosfato foram parcial ou totalmente eliminados do amido ou facultativamente os amidos em que os iões presentes nesse amido foram substituídos parcial ou totalmente por iões mono ou poli-valentes do mesmo tipo ou de tipo diferente. Engloba também os amidos pré-extrudidos, conforme descrito no Pedido de Patente Europeia anteriormente referido com o Nº. 88810548.3 (Publicação Nº. 304 401).

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

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

O teor em água dessas composições do amido/água encontra-se preferencialmente compreendido entre 5 e 40% de água, tomando como referência o peso do componente amido/água, e preferencialmente está compreendido entre 5 e 30%. Todavia, no sentido de se trabalhar com material próximo do seu equilíbrio em teor de água o qual é atingi



do quando finalmente fica em exposição à atmosfera livre, deve utilizar-se no processamento e dá-se preferência a um teor em água compreendido entre 10 e 22%, e preferencialmente compreendido entre 14 e 18% em peso, sendo o cálculo efectuado tomando como base o componente amido/água.

O polímero do componente b) é preferencialmente um polímero sintético, obtidas por polimerização dos monómeros contendo grupos amino terciário e/ou os seus sais e/ou grupos amino quaternários tais como poli(2-vinil-piridina); poli(4-vinil-piridina); polivinil-carbazol, 1-vinil-imidazol e/ou os seus sais e/ou seus derivados quaternizados assim como outros polímeros obtidos por copolimerização de tais aminas com outros monómeros tais como o acrilonitrilo, butil-metacrilato, estireno e outros monómeros conhecidos. Apesar destes copolímeros e seus derivados serem conhecidos, deverá tomar-se cuidado no caso dos sais, tais como os sais que incorporam o HCl ou o H₂SO₄ afim de evitar reacções secundárias ou alternativas indesejáveis. Estas limitações são do conhecimento dos especialistas na matéria.

A expressão "sais de amina" engloba os sais formados a partir de um ácido inorgânico ou orgânico, por exemplo sais com ácidos inorgânicos ou orgânicos tais como HCl, H₂SO₄, e ácido acético. A expressão "derivado quaternizado" e "grupos de amónio quaternário" significa derivados quaternizados de aminas terciárias, por exemplo quaternizadas com um halogeneto alquilo tal como o cloreto de metilo.

Tais unidades de repetição obtidas no polímero do componente b) podem ser exemplificadas pela seguinte fórmula:

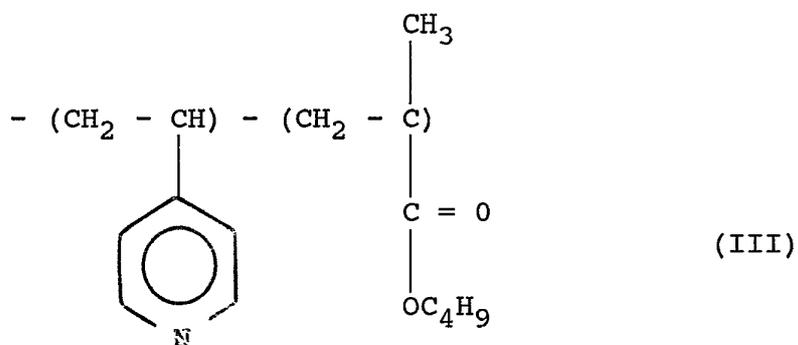
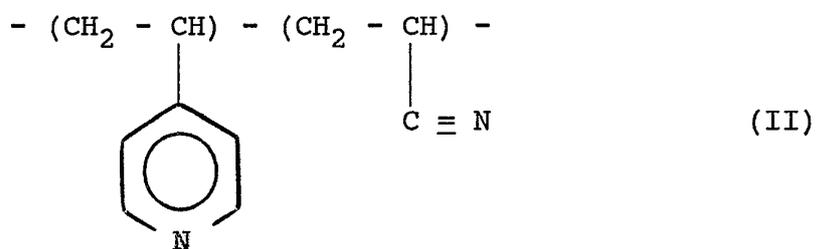


R representa NR₁R₂; [⊕]NR₁R₂R₃A[⊖], em que R₁ e R₂ em conjunto representam um resíduo de piridina, um resíduo de carbazilo; um resíduo de imidazolilo.



R_3 representa H ou alquilo(C_1-C_{21}), A^\ominus representa um anião.

Os polímeros de componente b) podem possuir uma fórmula geral em que o número de unidades repetitivas varia para cada tipo individual de copolímero e é conhecido de per si, por exemplo, conforme descrito em "Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publ. Vol. 14, 1971". Estes copolímeros podem ser descritos pelas fórmulas gerais seguintes que incorporam as unidades fundamentais poliméricas descritas antes. As unidades entre parenteses representam as unidades fundamentais poliméricas individuais contidas em cada copolímero. Estas unidades podem ser combinadas por um processo conhecido, incluindo a copolimerização aleatória ou de blocos. O peso molecular do copolímero pode estar compreendido entre limites conhecidos





rencialmente menos do que 2% de água por 100 g de polímero a temperatura ambiente.

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

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

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

Entre estes dá-se maior preferência aos polímeros que contêm grupos polares tais como os grupos



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

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

Esses polímeros podem ser utilizados em qualquer forma conhecida. O seu peso molecular também é geralmente conhecido na especialidade. Também é possível utilizar polímeros de peso molecular relativamente baixo (oligómeros). A escolha desse peso molecular é um assunto que deve ser otimizado e que é conhecido pelos especialistas na matéria.

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

A proporção entre amido desestruturado e o componente b) e opcionalmente entre aquele e a soma dos componentes b) e c) pode estar compreendida entre 1:99 e 99:1, É contudo preferível que o amido desestruturado contribua claramente para as propriedades do material final. Em consequência, é preferível que o amido desestruturado se encontre presente numa quantidade de pelo menos 20%, mais preferencialmente cerca de 50% e ainda mais preferencialmente no intervalo compreendido entre 70% e 99% em peso da composição total. Isto é, o componente b) e opcionalmente a soma dos componentes b) e c) encontram-se presentes em quantidades da ordem dos 80% ou inferiores, mais preferencialmente iguais ou menores do que 50% e ainda mais preferencialmente no intervalo compreendido entre 30% e 1% em peso da composição total.



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

Uma mistura compreendida entre 1 a 15% em peso dos componentes b) ou facultativamente das soma dos componentes b) e c) e de 99% a 85% de amido desestruturado apresenta já uma melhoria significativa das propriedades dos materiais obtidos. Para algumas aplicações é preferível uma proporção entre os referidos componentes b) ou facultativamente entre a soma dos componentes b) e c) e o componente de amido desestruturado variável desde 1 a 10% e 99 a 90%. No caso de o amido desestruturado conter água, subentende-se que a percentagem desse componente constituído por amido desestruturado é a que corresponde ao componente amido desestruturado/água, isto é incluindo o peso da água.

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

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

Deste modo, é preferível que os componentes a), b) e c) e os aditivos sejam misturados numa mis



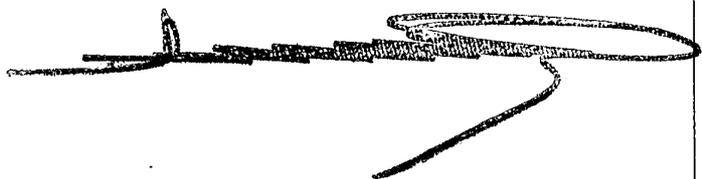
turadora convencional. Depois pode-se fazer passar esta mistura através de uma extrusora para produzir granulados ou grãos como forma de artigos cuja configuração é útil para processamento posterior. Todavia é possível evitar a granulação e efectuar o processamento da substância fundida obtida, utilizando directamente equipamento a juzante para produzir películas, incluindo as películas insufladas, folhas, perfilados, condutas, tubos, espumas ou outros produtos de configuração adequada. As folhas podem ser utilizadas para termo-modelação.

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

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

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

No sentido de se estruturar o amido e/ou formar uma substância fundida da nova composição polimérica de acordo com a presente invenção, procede-se adequadamente ao aquecimento num veio e num tambor de uma extrusora durante um período de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação e proporcionar a formação da substância fundida. A temperatura encontra-se preferencialmente compreendida no intervalo entre 105° e 240°C, mais preferencialmente compreendida no intervalo entre 130°C e 190°C, dependendo do tipo de amido utilizado. Para esta desestruturação



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

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

Ao longo do veio, a mistura granular obtida conforme descrito antes, é aquecida a uma temperatura geralmente compreendida no intervalo entre 80°C e 240°C, de preferência compreendida entre 120°C e 220°C e especialmente compreendida no intervalo entre 130°C e 190°C aproximadamente. De preferência essa mistura é aquecida a uma temperatura suficientemente elevada e durante um período de tempo suficientemente longo até a análise de transição en



dotérmica (CVD) indicar o desaparecimento do pico relativamente estreito e específico imediatamente antes da característica endotérmica da degradação oxidativa e térmica do amido.

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

Quando se prepara por extrusão um artigo de determinada configuração, as pressões são preferencialmente as referidas antes. No caso de a substância fundida de acordo com a presente invenção ser, por exemplo, moldada por injeção, aplica-se o intervalo normal de pressões de injeção utilizadas na moldagem por injeção, por exemplo, entre 300×10^5 N/m² e 3000×10^5 N/m² e de preferência entre 700×10^5 e 2200×10^5 N/m².

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

- 1) proporcionar uma mistura constituída por amido e pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros que contêm grupos amino terciários e/ou os seus sais e/ou grupos amónio quaternários (componente b)), e
- 2) aquecer a referida mistura num volume fechado, a uma temperatura e pressão suficientes durante um período de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação do referido amido e proporcionar a referida substância fundida.

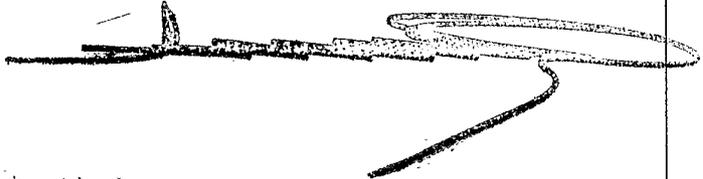


A presente invenção proporciona também um produto de amido desestruturado termoplástico que possui uma substancial estabilidade dimensional, formado por um processo que consiste em:

- 1) proporcionar uma mistura constituída por amido e pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros que contêm grupos amino terciários e/ou os seus sais e/ou grupos amónio quaternários (componente b)) e
- 2) aquecer a referida mistura num volume fechado, a uma temperatura e pressão suficientes durante um período de tempo suficientemente longo para efectuar a desestruturação do referido amido, e proporcionar uma substância fundida substancialmente homogénea;
- 3) conferir uma configuração à referida substância fundida proporcionando um produto acabado; e
- 4) permitir que o referido produto de configuração adequada arrefeça de modo a originar um produto termoplástico dimensionalmente estável.

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

Como aditivos é possível utilizar diversos polímeros hidrofílicos. Esses aditivos englobam os polímeros solúveis em água e expansíveis com água. A título de exemplo é possível referir as gelatinas de origem animal, as gelatinas de origem vegetal; as proteínas tais como a proteína de girassol, as proteínas de soja, as proteínas de semente de algodão, as proteínas de amendoim, as proteínas de colza, as proteínas acriladas; os poli-sacaridos solúveis em água, as alquil-celuloses, as hidroxialquil-celuloses e as hidroxialquilalquil-celuloses tais como; a metil-celulose, a hidroximetil-celulose, a hidroxietil-celulose a hidroxipropil-celulose, a hidroxietilmetil-celulose, a hidroxial-



-propil-metil-celulose, a hidroxí-butil-metil-celulose, os esterés celulósicos e os esterés de hidroxí-alquil-celulose tais como: acetil-ftalato de celulose (AFC), hidroxí-propil-metil-celulose (HPMCP); polímeros análogos conhecidos feitos a partir de amido; polímeros sintéticos solúveis em água ou expansíveis com água tais como: poliacrilatos, polimetacrilatos, álcoois polivinílicos, goma-laca e outros polímeros semelhantes.

Dá-se preferência aos polímeros sintéticos, mais preferencialmente aos polímeros sintéticos tais como poliacrilatos, polimetacrilatos, álcoois polivinílicos.

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

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

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

Como exemplos de lubrificantes é possível referir os estearatos de alumínio, de cálcio de magnésio e de estanho e também o talco, os silícones, etc., os quais podem estar presentes em concentrações aproximadamente



compreendidas entre 0,1 e 5%, de preferência entre 0,1 e 3%, tomando como base o peso da composição total.

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

É possível adicionar ainda compostos para melhorar as propriedades de fluidez do amido, tais como gorduras de origem animal ou vegetal, de preferência na sua forma hidrogenada, especialmente as que são sólidas à temperatura ambiente. Essas gorduras devem possuir preferencialmente um ponto de fusão da ordem dos 50°C ou superior. Dá-se preferência aos triglicéridos de ácidos gordos C₁₂, C₁₄, C₁₆ e C₁₈.

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

Essas gorduras podem ser adicionadas vantajosamente isoladas ou em conjunto com um mono- e/ou di-glicéridos ou com fosfatidos, especialmente a lecitina. Os mono- e di-glicéridos derivam preferencialmente dos tipos



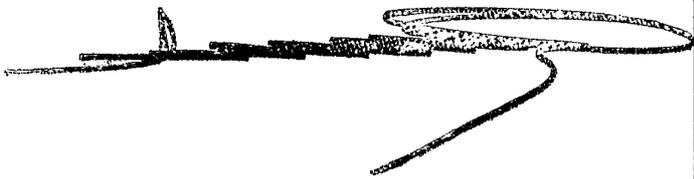
de gorduras descritos antes, isto é, derivam dos ácidos dos ácidos gordos C_{12} , C_{14} , C_{16} e C_{18} .

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

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

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

A título de exemplo estas composições podem ser utilizadas para a preparação de materiais de embalagem de baixa densidade (por exemplo espumas) utilizando métodos bem conhecidos. Os agentes de insuflação convencionais podem ser utilizados se desejado ou, no caso de algumas composições, a água pode desempenhar a função de um agente de insuflação. É possível preparar espumas de células abertas e de células fechadas conforme desejado variando a composição e as condições de processamento. Essas espumas



produzidas a partir das composições da presente invenção possuem propriedades melhoradas (por exemplo, estabilidade dimensional, resistência à humidade, etc.) quando comparadas com as espumas preparadas a partir de amido sem incorporação dos componentes b) e c) de acordo com a presente invenção.

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

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

Exemplo 1

(a) Colocou-se numa misturadora de alta velocidade 9000g de amido de batata contendo 15,1% de água e adicionou-se 850 g de poli-4-vinil-piridina, 76,5 g de gordura hidrogenada (a gente lubrificante) vendido sob a designação de "Boeson VP" pela Boehringer Ingelheim; e 38,2 g de um acelerador de fluxo da substância fundida (lecitina) vendido sob a designação de "Metarin P" pela Lucas Meyer, sob agitação. O teor em água da mistura final foi de 13,6%.

(b) Através de uma tremonha injectou-se 10 000 g da mistura preparada na alínea (a) numa extrusora de dois veios girando conjuntamente da marca "Werner & Pfleiderer" (modelo Continua 37). Screw Lab Extruder LSM 30" apresentando um diagrama de temperaturas de 55°C / 145°C / 165°C com um débito de saída do extrudido de 100 g/minuto.

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

Efectuou-se a extrusão com uma mistura cujo débito foi de 8 kg/hora (velocidade do veio de 200 rpm). Adicionou-se água à entrada com um débito de 2 kg/hora. Em consequência o teor em água do material durante a ex



trusão foi de 28,1%. Na última secção da extrusora aplicou-se uma pressão de vapor reduzida de 80 mbar para se remover parte da água na forma de vapor. O extrudado que saía do bocal foi cortado em granulados utilizando uma faca rotativa.

O teor em água dos granulados foi de 16,8%, efectuando-se a medição após se ter atingido o equilíbrio à temperatura ambiente.

(c) os granulados da mistura pré-combinada, conforme se obteve na alínea b) são descarregados por uma tremonha numa máquina de moldagem por injeção do tipo "Arburg 329-210.750", para a produção de peças para ensaio de tensão. O diagrama de temperaturas no tambor era: 90°C / 175°C / 175°C / 175°C.

O peso do granulado era de 8 g, o tempo de residência era de 450 segundos, a pressão de injeção era de 1 870 bar, a retropressão era de 80 bar, e a velocidade do veio era de 180 rpm.

As peças para o ensaio de tensão assim produzidas são condicionadas num compartimento climatizado com uma humidade relativa de 50%, durante cinco dias, sob condições normalizadas arbitrárias.

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

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

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

QUADRO 1

	unblended starch	Example Nº. 1
break strain &	21	31,2
break energy KJ/m ³	8800	11934

Exemplo 2

Repetiu-se o Exemplo 1 com a exceção de se aumentar a quantidade da poli-4-vinil-piridina para 1 700 g. Os polímeros resultantes moldados por injeção são mais duros e mais resistentes ao ar húmido do que os polímeros de amido não misturado, possuindo valores semelhantes aos resumidos no Quadro 1.

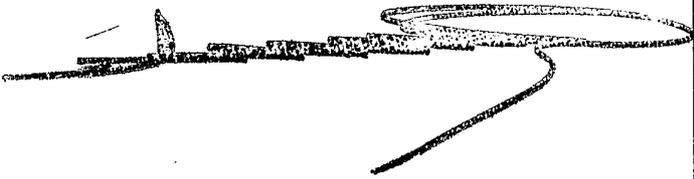
Exemplo 3

Repetiu-se o Exemplo 1 adicionando 425 g de poliamida-bloco-poliéter (componente c)) vendido sob a designação de "Pebax MA-4011" pela Atochem a 425 g de elastómero termoplástico de poliuretano-bloco-poliéter (componente c)) vendido sob a designação de "Pellethane 2103-80--AE" pela Dow Chemical Company. Os polímeros resultantes moldados por injeção são mais duros e mais resistentes ao ar húmido do que os polímeros de amido não misturado, possuindo valores semelhantes aos resumidos no Quadro 1.

Exemplo 4

Repetiu-se o Exemplo 1 com a diferença de se adicionarem os seguintes polímeros como componente c):

- a) 1000 g de polietileno-co-álcool vinílico (EP-L-101, componente c)) contendo álcool vinílico numa proporção molar de 73% e etileno numa proporção molar de 27%.

- 
- b) 800 g de polietileno-co-acetato de vinilo contendo etileno numa proporção molar de 80% e acetato de vinilo numa proporção molar de 20% vendido sob a designação de "Escorene UL 02020" pela Exxon.

Os polímeros resultantes moldados por injeção são mais duros e mais resistentes ao ar húmido do que os polímeros de amido não misturado, possuindo valores semelhantes aos resumidos no Quadro 1.

Exemplo 5

Repetiu-se o Exemplo 1, alíneas a) e b) com a excepção de se adaptar o teor em água do granulado para 22%.

c) Os granulados da mistura pré-combinada, conforme se obteve na alínea (b) são misturadas com 10 000 g de polistireno e descarregadas por uma tremonha numa máquina de moldagem por injeção "Arburg 329-210-750", da qual se injecta a substância fundida para o ar livre. O diagrama de temperatura no tambor foi de 90°C / 175°C / 175°C / 175°C.

Obtem-se um extrudado espumoso útil como agente de enchimento em aplicações para embalagens .

Os materiais dos Exemplos 1, 2, 3, e 4 também podem ser transformados em espuma conforme descrito neste Exemplo sem qualquer polímero adicional utilizando o método descrito na alínea c) anterior.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a preparação de uma composição susceptível de ser moldada em artigos possuindo



estabilidade dimensional substancial caracterizado por se incorporar

- a) amido desestruturado, e
- b) pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros que contêm grupos amino terciário e/ou seus sais e/ou grupos amino quaternário; estando o referido polímero presente numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas dos referidos artigos, estando a proporção do componente a) por o componente b) compreendida entre 1:99 e 99:1.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente b) conter adicionalmente um grupo funcional seleccionado entre o grupo constituído por hidroxil, alcoxi carboxil, carboxil-alquilo, alquil-carboxil, halo, pirrolidona, sendo os referidos grupos seleccionados entre aqueles que não reagem com os grupos amino presentes e não degradarão o amido

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o polímero do componente b) ser um polímero sintético como o obtido por polimerização de monómeros contendo grupos amino terciários e/ou seus sais e/ou grupos amino quaternário.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o polímero do componente b) ser um polímero como o obtido por polimerização ou copolimerização de compostos seleccionados entre o grupo constituído por poli(2-vinil-piridina); poli(4-vinil-piridina); polivinil-carbazol, 1-vinil-imidazol e/ou seus sais e/ou seus derivados quaternizados, opcionalmente por copolimerização das referidas aminas com acrilonitrilo, butil-metacrilato ou estireno.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o polímero do componente b) conter unidades de repetição da fórmula



em que

$\text{R} = \text{NR}_1\text{R}_2$; $\overset{\oplus}{\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{A}}$, em que R_1 e R_2 em conjunto representam um resíduo piridina; um resíduo carbazilo; um resíduo imidazolilo,

R_3 é H ou alquilo ($\text{C}_1 - \text{C}_{21}$), A^- = um anião

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o polímero do componente b) ser derivado de um monómero seleccionado entre o grupo 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina; e vinil-carbazol.

- 7ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o amido desestruturado estar presente em quantidades compreendidas entre 50% a 99% em peso aproximadamente da composição total.

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o amido desestruturado possuir um conteúdo em água compreendido entre 5% e 40% em peso aproximadamente do conteúdo de amido total, de preferência entre 10% e 22% em peso do conteúdo de amido total.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por se incorporar adicionalmente o componente c) constituído por um polímero termoplástico substancialmente insolúvel em água o qual não está compreendido no âmbito da definição dos compostos definidos como componentes b).

- 10ª -

Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o referido componente b) ser seleccionado entre o grupo constituído por poli-olefinas, polímeros de vinilo, polistirenos, poli-acrilonitrilos, poli-acrila



tos, poli-metacrilatos, poli-acetais, poli-condensados termo plásticos, poli-aril-éteres, poli-imidas termoplásticos, poli (óxidos de alquileno) cristalizáveis ou de elevada massa molar substancialmente insolúveis em água e suas misturas.

- 11ª -

Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por poli-etilenos, poli-propilenos, poli-isobutilenos, polímeros de óxido butileno-polímeros de óxido propileno, polistireno e suas misturas.

- 12ª -

Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por poli (cloretos de vinilo), poli (acetatos de vinilo), poli-amidas, poli-esteres termoplásticos, poli-uretanos termoplásticos, poli-carbonatos, poli (terftalatos de alquileno) e suas misturas.

- 13ª -

Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por copolímeros de alquileno/ester vinílico, copolímeros de alquileno/acrilato ou metacrilato, copolímeros de ABS; copolímeros de estireno/acrilonitrilo; copolímeros de ester de ácido acrílico/acrilonitrilo; copolímeros de acrilamida/acrilonitrilo; copolímeros de bloco de amido-éteres, amido-esteres; copolímeros de bloco de uretano-éteres, uretano-esteres; e suas misturas.

- 14ª -

Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o componente c) ser seleccionado entre o grupo constituído por copolímeros de etileno/álcool vinílico, copolímeros de estireno/acrilonitrilo; copolímeros de bloco de amido-éteres, amido-esteres; copolímero de bloco de uretano-éteres, uretano-esteres; bem como suas misturas.

- 15ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 14, caracterizado por a soma dos componen



tes b) e c) constituir cerca de 1 a 99% em peso da composição total, preferencialmente cerca de 20 a 80% em peso da composição total mais preferencialmente 1 a 30% em peso da composição total.

- 16ª -

Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado por se incorporarem adicionalmente um ou mais materiais seleccionados entre o grupo constituído por adjuvantes, enchimentos, lubrificantes, agentes libertadores do molde, plastificantes, agentes espumantes, estabilizadores, expansores, modificadores químicos, aceleradores de fluxo, agentes corantes, pigmentos e suas misturas.

- 17ª -

Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por se incorporar adicionalmente um composto activo em agricultura.

- 18ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17, caracterizado por a composição se apresentar como uma mistura fundida.

- 19ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17, caracterizado por a composição se apresentar como uma mistura solidificada arrefecida.

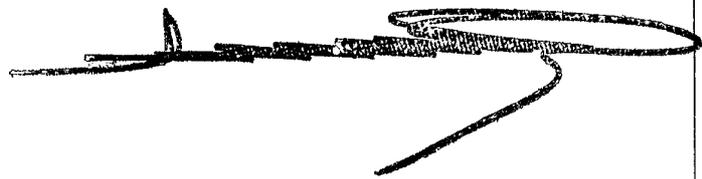
- 20ª -

Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por a composição se apresentar na forma de partículas, grânulos ou grãos.

- 21ª -

Processo para a preparação de um produto de amido desestruturado termoplástico feito a partir de uma composição de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 17, 19 e 20, possuindo estabilidade dimensional substancial, caracterizado por :

- 1) se proporcionar uma mistura constituída por amido pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros que



contêm grupos amino terciário e/ou seus sais e/ou grupos amônio quaternários; estando o referido polímero presente numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas dos referidos artigos (componente b).

- 2) se aquecer a referida mistura num recipiente fechado sob temperatura e pressão suficientes durante um período de tempo suficientemente longo para se efectuar a desestruturação do referido amido e formar uma mistura fundida substancialmente homogénea.
- 3) se moldar a referida mistura fundida num artigo; e
- 4) se deixar o artigo moldado arrefecer até se obter um produto termoplástico dimensionalmente estável.

- 22ª -

Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por se desestruturar o amido a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão e da temperatura de transição vítrea, de preferência a temperaturas compreendidas entre 105 e 240°C, e mais preferencialmente a temperaturas compreendidas entre 130 e 190°C.

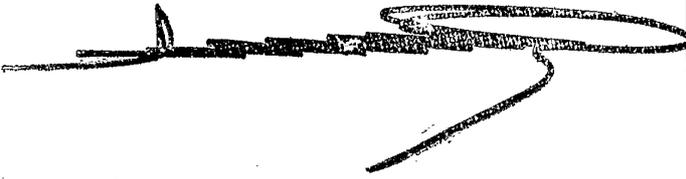
- 23ª -

Processo de acordo com as reivindicações 21 ou 22, caracterizado por a mistura fundida ser formada sob a pressão compreendida entre a pressão mínima necessária para permitir a formação de vapor de água sob a temperatura aplicada e cerca de $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

- 24ª -

Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por a temperatura e pressão serem mantidas até que o amido suporte uma transição endotérmica específica limite justamente antes da sua mudança endotérmica característica de degradação oxidante e térmica.

- 25ª -



Processo de acordo com as reivindicações 21 ou 24, caracterizado por o produto estar na forma de grânulos, grãos ou pó.

- 26ª -

Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por o produto fundido ser processado para formar um artigo moldado seleccionado entre o grupo constituído por recipientes, garrafas, tubos, hastes, material de embalagem, folhas, espumas, películas, sacos, bolsas e cápsulas farmacêuticas.

- 27ª -

Processo para a preparação de artigos moldados de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por a fusão e processamento adicionais serem constituídos por formação de espuma, formação de película, moldagem por compressão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, extrusão, co-extrusão, formação no vácuo, termoformação e suas combinações.

- 28ª -

Processo para a preparação de uma mistura fundida substancialmente homogênea de amido desestruturado termoplástico feita a partir de uma composição preparada de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, 19 e 20, caracterizado por:

- 1) se proporcionar uma mistura constituída por amido pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros que contêm grupos amino terciário e/ou seus sais e/ou grupos amónio quaternários; estando o referido polímero presente numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas dos referidos artigos (componente b).
- 2) se aquecer a referida mistura num recipiente fechado sob temperatura e pressão suficientes durante um intervalo de tempo suficientemente longo para desestruturar o referido amido e formar a referida mistura fundida.

- 29ª -



Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por se efectuar a desestruturação do amido a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão e da temperatura de transição vítrea.

- 30ª -

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

- 31ª -

Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 30, caracterizado por a mistura fundida ser formada sob uma pressão compreendida entre a pressão mínima necessária para evitar a formação de vapor de água sob a temperatura aplicada e cerca de $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

- 32ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 28 a 30, caracterizada por a temperatura e pressão serem mantidas até que o amido sofra uma transição endotérmica específica limite justamente antes da sua mudança endotérmica característica da degradação oxidante e térmica.

A requerente reivindica as prioridades dos pedidos norte-americanos apresentados em 22 de Junho

de 1989 e em 2 de Novembro de 1989, sob os números de série
369,983 e 431,672, respectivamente,

Lisboa, 15 de Junho de 1990.

AGÊNCIA GERAL DE REGISTAR E NOTARIADO

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and horizontal strokes, positioned below the typed text.



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE MISTURAS DE
BASE POLIMÉRICA CONTENDO AMIDO DESESTRUTURADO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição susceptível de ser moldada em artigos possuindo estabilidade dimensional substancial que compreende incorporar-se:

- a) amido desestruturado, e
- b) pelo menos um polímero seleccionado entre o grupo constituído por polímeros que contêm grupos amino terciário e/ou seus sais e/ou grupos amónio quaternário; estando o referido polímero presente numa quantidade eficaz para aumentar as propriedades físicas dos referidos artigos, estando a proporção do componente a) para o componente b) compreendida entre 1:99 e 99:1.