



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

(11) BR 102014023798-4 B1



(22) Data do Depósito: 25/09/2014

(45) Data de Concessão: 01/06/2021

(54) Título: PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLI(L-CO-D ÁCIDO LÁCTICO) E POLICAPROLACTONA COMPATIBILIZADAS, BLENDA DE POLI(L-CO-D ÁCIDO LÁCTICO) E POLICAPROLACTONA COMPATIBILIZADAS E USO DAS MESMAS

(51) Int.Cl.: C08L 67/00; C08L 67/04; C08L 33/00; B29C 31/00.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP; FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS.

(72) Inventor(es): MARCELO APARECIDO CHINELATTO; JOSÉ DONATO AMBRÓSIO; SÍLVIA HELENA PRADO BETTINI; LIDIANE CRISTINA COSTA; PABLO FELIPE MARINS FINOTTI.

(57) Resumo: PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLI(L-CO-D ÁCIDO LÁCTICO) E POLICAPROLACTONA COMPATIBILIZADAS, BLENDA DE POLI(L-CO-D ÁCIDO LÁCTICO) E POLICAPROLACTONA COMPATIBILIZADAS E USO DAS MESMAS. A presente invenção refere-se ao processo de desenvolvimento de blenda de poli(L-co-D ácido láctico) PLA e policaprolactona PCL compatibilizadas com copolímeros em bloco de baixas temperaturas de fusão, derivados de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol) e de caprolactona e policarbonato alifático, para qualquer teor de compatibilizante (variando desde 0,1% em massa até 99% em massa); e de blenda de PLA/PCL compatibilizadas com qualquer tipo de copolímero de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol) ou qualquer tipo de copolímero de caprolactona e policarbonato alifático, incluindo copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios, copolímeros enxertados e copolímeros alternados, de qualquer massa molar, com qualquer proporção entre os componentes. As blendas são produzidas através do processo de extrusão ou para serem utilizadas ambientalmente corretos de processos baseados na extrusão corno biomateriais e materiais (biodegradáveis).

PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE POLI(L-CO-D ÁCIDO LÁCTICO) E POLICAPROLACTONA COMPATIBILIZADAS, BLENDS DE POLI(L-CO-D ÁCIDO LÁCTICO) E POLICAPROLACTONA COMPATIBILIZADAS E USO DAS MESMAS

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se insere no campo de aplicação da engenharia, de implantes e da química, mais especificamente, da química orgânica e de compostos macromoleculares orgânicos; sua preparação ou seu processo de transformação e composições baseadas nos mesmos, uma vez que se refere ao processo de desenvolvimento de blends de poli(L-co-D Ácido Láctico) e policaprolactona compatibilizadas para uso como biomateriais ou materiais biodegradáveis.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] A angioplastia coronária transluminal percutânea (ACTP) adquiriu papel destacado no manejo da cardiopatia isquêmica. Grande parte das lesões coronárias obstrutivas é passível de tratamento percutâneo, com índice de sucesso primário - lesão residual - inferior a 50% e, ausência de complicações maiores superior a 90%. Entretanto, a reestenose ou recorrência da lesão inicial, é a principal limitação dos procedimentos coronários intervencionistas, ocorrendo em 20 a 40% das obstruções inicialmente dilatadas com sucesso. O implante de próteses endocoronárias ou *stents* é a única intervenção que determina redução clinicamente significativa da reestenose.

[003] *Stents* são geralmente descritos como implantes tubulares com função de reduzir a retração dos vasos e promover a sustentação mecânica da estenose de vasos

arteriais, ou de outras veias obstruídas ao longo do tempo. A primeira geração de *stents*, constituídos especificamente de materiais metálicos (aço inox, ligas de cobalto-cromo e de níquel titânio) e a segunda geração de *stents*, compostos pelos mesmos materiais metálicos citados acima contendo um revestimento farmacológico, além de elevar o custo final da ACTP, seus efeitos colaterais em longo prazo na parede coronária ainda não foram totalmente definidos. A implantação do *stent* provoca uma severa agressão à parede vascular, iniciando o processo de hiperplasia íntima e remodelamento vascular, aumentando o risco de trombose e reestenose.

[004] Embora não haja dúvidas sobre o sucesso dos *stents* metálicos sobre a retração dos vasos, é um consenso clínico que os *stents* são somente necessários durante o período de acomodação vascular. Diferentemente dos *stents* metálicos e *stents* metálicos com revestimento farmacológico, cuja ocorrência da remodelagem vascular constritiva de longo prazo é comprovada, *stents* biorreabsorvíveis podem ser completamente substituídos por tecido, com uma melhor remodelagem vascular.

[005] Nos últimos anos tem crescido muito o interesse por materiais biodegradáveis, biocompatíveis e biorreabsorvíveis, especialmente por conta de seu baixo impacto ambiental, e por sua compatibilidade com o organismo humano, no caso de biomateriais.

[006] Na área de biomateriais, a busca por novos materiais se deve à inabilidade de alguns materiais atualmente usados como implantes em seres humanos, metais

principalmente, em serem eliminados do corpo após algum tempo, causando assim rejeição e mortes.

[007] Dentre os principais candidatos para substituir os metais em grande parte das aplicações como biomateriais podemos destacar o poli(L-co-D ácido lático) (ou PLA) e a policaprolactona (ou PCL), que unem todas as características desejáveis para uso como implante, pois são biorreabsorvíveis, biodegradáveis e biocompatíveis.

[008] O PLA é um polímero derivado de fontes renováveis, principalmente amido e açúcar, que se degrada no meio ambiente, após processo de compostagem. Essas duas características fazem desse material muito promissor na redução dos problemas associados à disposição de resíduos sólidos. Sua baixa toxicidade aliada à sua característica de ser material ambientalmente correto faz do PLA um material ideal para uso em embalagens de alimentos e outros produtos.

[009] Atualmente o PLA é a base da maioria dos *stents* poliméricos devido sua biocompatibilidade e biorreabsorção. O ácido lático, gerado pela degradação do PLA é incorporado ao ciclo do ácido carboxílico e eliminado pelos pulmões como dióxido de carbono e água.

[010] Entretanto a elevada fragilidade e rigidez do PLA são consideradas como os principais entraves para a utilização deste material polimérico. A literatura tem mostrado que a mistura física (ou blendas) do PLA com um segundo material polimérico, também biocompatível e biorreabsorvível, é um meio de aumentar sua tenacidade e reduzir sua rigidez, sem contudo, perder sua característica de biomaterial.

[011] A incorporação de teores de PCL no PLA, um polímero muito flexível, biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível tende a tornar o PLA mais tenaz e maleável. A PCL é um poliéster alifático biodegradável que pode ser misturado mecanicamente ao PLA visando alterar suas propriedades finais.

Blendas poliméricas

[012] Blendas poliméricas são preparadas visando à obtenção de materiais com propriedades que não são encontradas em um único polímero. Ainda, a mistura entre dois ou mais polímeros é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, se comparada à síntese de novos polímeros, cujo custo é mais elevado. Ao se selecionar dois polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade, os quais norteiam o desenvolvimento e aplicação de novos materiais poliméricos. A proposta de todo desenvolvimento é atingir um comportamento sinérgico, a partir da mistura de dois ou mais polímeros, em relação às propriedades de interesse.

Miscibilidade

[013] Uma blenda polimérica miscível apresenta uma única fase, ou seja, trata-se de uma mistura homogênea com características dependentes da composição e fatores externos, tais como temperatura e pressão. Entretanto, poucas blendas são miscíveis e a maioria dos polímeros forma misturas heterogêneas. Quando dois polímeros são misturados, seja qual for o método de mistura, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema imiscível, cuja característica é a presença de duas fases.

Compatibilidade

[014] A compatibilidade ocorre quando a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Portanto, a mistura é compatível desde que atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade. Assim, o termo compatibilidade é subjetivo, enquanto que miscibilidade é objetivo.

[015] Em alguns casos, algumas propriedades das blendas, miscível ou imiscível, podem ser melhores que aquelas dos polímeros puros. Esse sinergismo é difícil de prever e ocorrer, sendo muitas vezes observada a adição de um terceiro componente à blenda imiscível, conhecido como compatibilizante que atua na interface onde a separação de fase ocorreu, melhorando as propriedades das blendas.

[016] As blendas poliméricas quando imiscíveis apresentam morfologia complexa, principalmente quando há a introdução de componentes que visam à compatibilização da blenda. O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda. Podem-se obter em blendas poliméricas diversas morfologias, dependendo das propriedades de cada tipo (grade) de polímero envolvido, processo, condições de processo, quantidade de cada material, presença ou não de compatibilizante, etc. Salienta-se que qualquer variação nestas grandezas, pode-se obter diferentes morfologias, alterando bruscamente as propriedades da blenda.

[017] Assim, a forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa

relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Dessa forma pequenas alterações no tamanho e na dispersão das fases, podem introduzir grandes variações nas propriedades físicas de uma blenda.

[018] Embora existam princípios físicos e químicos amplamente divulgados e conhecidos sobre blendas poliméricas, principalmente aqueles relacionados à miscibilidade entre polímeros, não há princípios ou leis claras sobre a compatibilidade. Sendo assim, no atual estado da técnica sobre compatibilização de misturas de polímeros é muito difícil prever uma decorrência de seu comportamento mecânico com base apenas em estudos publicados. Como há ainda um grande número de fatores que interferem nas propriedades finais de uma blenda polimérica imiscível (relação entre viscosidade e elasticidade das fases, propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento), o estudo experimental ainda é indispensável para testar seu desempenho.

[019] Através do estado da técnica, nota-se que a obtenção de blendas poliméricas é realizada com a mistura de dois ou mais polímeros. Estes materiais podem ser preparados através de diversas técnicas de processamento (solução, estado fundido, etc.) e podem gerar misturas microscopicamente homogêneas - uma única fase ou heterogêneas (duas ou mais fases). Neste último caso, ocorre uma morfologia de fases e assim, tem-se a presença de uma interface (região limítrofe entre os polímeros). As propriedades das blendas estão diretamente ligadas ao tipo de morfologia. O desenvolvimento da morfologia, por sua vez,

está diretamente ligado às características intrínsecas de cada matéria prima envolvida, quantidade de cada um dos componentes na mistura, tipo de processamento, parâmetros adotados durante o processamento, rotas de mistura entre os componentes, tipo de máquina utilizada, tempo do material dentro da máquina, presença ou ausência de cristalinidade, presença ou ausência de compatibilizantes, etc. Os compatibilizantes utilizados podem ser miscíveis com os componentes, reativos com ambos, ou apenas com um deles, podem apresentar interações químicas entre grupos presentes nos sistemas (força de Van Der Waals, ligações de hidrogênio, etc.). Todos estes pontos são conhecidos, fazem parte do estado da técnica. Porém, o grande desafio científico e tecnológico é o equacionamento de cada uma destas variáveis para se obter o produto desejado e com viabilidade tanto técnica quanto econômica.

[020] Embora o PLA e a PCL apresentem estrutura química parecidas, sendo ambos poliésteres alifáticos, ao se promover a mistura mecânica desses polímeros, a blenda formada é essencialmente imiscível, resultando em uma pobre interação interfacial entre PCL e PLA, e consequentemente pobres propriedades mecânicas. O emprego de compatibilizantes se torna necessário quando se deseja melhorar seu desempenho mecânico. Agentes compatibilizantes não reativos são em geral copolímeros em bloco ou enxertados ("graftizados"), onde cada componente deve ser compatível com cada um dos homopolímeros da mistura. Os compatibilizantes não reativos se localizam na interface das fases poliméricas e são capazes de promover uma adesão entre

elas suficientemente forte para que a morfologia não seja afetada durante o processamento térmico.

[021] Desta forma, este pedido de patente visa proteger o desenvolvimento e a produção de blendas de PLA e PCL compatibilizadas. Não há relato na literatura sobre emprego dos compatibilizantes empregados nessa invenção, evidenciando seu caráter singular. A utilização de compatibilizantes possibilitou o desenvolvimento de blendas PLA/PCL com propriedades adequadas para aplicações como biomateriais ou como materiais biodegradáveis. As blendas aqui desenvolvidas têm tenacidade e ductilidade maiores que o PLA puro, permitindo seu emprego como biomateriais ou como material biodegradável.

ESTADO DA TÉCNICA

[022] O pedido de patente US7368503 refere-se a blendas compatibilizadas de polímeros biodegradáveis, tais como PLA/PCL. O compatibilizante (C) foi usado entre 0,25 e 10% (em massa) considerando a massa total da blenda polimérica. Uma lista de possíveis compatibilizantes foi apresentada, entretanto, os compatibilizantes são poliacrilatos, miscíveis com PLA. Os compatibilizantes preferidos são copolímeros contendo metacrilato de metila e/ou metacrilato de glicidila. O texto não faz qualquer menção a copolímeros de caprolactona e PTMEG ou caprolactona e policarbonato alifático, utilizados nessa invenção. Portanto, não há qualquer decorrência desse documento com a presente invenção. É importante ressaltar que, dependendo da estrutura do copolímero (tamanho da molécula, tipo e número de grupos funcionais reativos, estrutura do copolímero, em bloco ou enxertados), as possíveis reações ou interações com

o PLA e/ou com o PCL serão diferentes. Se estas reações e/ou interações são diferentes, as propriedades mecânicas serão diferentes, podendo ou não ser aquelas pretendidas.

[023] Filmes contendo mais que 50% de um poli(ácido láctico) semicristalino, um modificador de impacto que pode ser o PCL e um plastificante contendo massa molar de 2000 Daltons foram descritos no pedido de patente US5908918. A lista de possíveis plastificantes que podem ser utilizados não contempla os utilizados na presente invenção e, portanto, tal documento não entra em conflito com a mesma.

[024] O artigo "Mechanical and morphological behavior of blends obtained from biopolymers (PLA-PCL)" descreve o efeito do teor de PCL e do compatibilizante etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (E-GMA) nas propriedades mecânicas e morfologia de blendas PLA/PCL. Assim, o compatibilizante pertence majoritariamente à família dos acrílicos e seus derivados. Os compatibilizantes utilizados na presente invenção não apresentam qualquer semelhança estrutural e composicional com o compatibilizante usado neste documento.

[025] O artigo "Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents" refere-se a blendas de PLA/PCL usando processamento reativo. Os agentes empregados na compatibilização reativa das blendas de PLA/PCL foram: quatro isocianatos - lisina triisocianato (LTI); lisina diisocinato (LDI); 1,3,5-tris(6-isocianatohexil)-1,3,5-triazina-2-4,6-triona; 1,3,5-tris(6-isocianatohexil)biureto e um epóxi industrial epóxido-trimetilolpropano triglicidil éter. Não há qualquer

semelhança entre este documento e a presente invenção, uma vez que, em primeiro lugar, as blendas de PLA/PCL desenvolvidas na presente invenção foram obtidas por compatibilização não reativa e as blendas de PLA/PCL deste documento foram obtidas por compatibilização reativa. Em segundo lugar, neste documento foram utilizados cinco compostos cujas estruturas químicas e composições diferem dos compatibilizantes empregados na presente invenção.

[026] Atualmente blendas de PLA/PCL são muito promissoras, pois seus polímeros puros são biodegradáveis, biocompatíveis e biorreabsorvíveis. Essas três características aliadas motivaram e continuam motivando os estudos envolvendo essas blendas. Entretanto, conforme já mencionado anteriormente, a mistura de PLA com PCL, em qualquer proporção de cada um dos polímeros, resulta em sistemas (ou blendas) imiscíveis, tendo pobre desempenho mecânico. O uso de um compatibilizante é obrigatório quando se deseja desenvolver blendas PLA/PCL com bom desempenho mecânico. Assim, praticamente todos os estudos sobre blendas de PLA/PCL devem envolver o emprego de compatibilizantes. A presente invenção utiliza dois compatibilizantes que a princípio são destinados para outra finalidade. As estruturas químicas desses compatibilizantes são completamente distintas das estruturas químicas dos compatibilizantes empregados nos mais diferentes estudos existentes no estado da técnica.

OBJETIVO E VANTAGENS DA INVENÇÃO

[027] A presente invenção tem por objetivo o desenvolvimento de blendas de PLA/PCL com diferentes porcentagens (em massa) de PLA e de PCL; diferentes tipos (ou grades de PLA); diferentes tipos (ou grades) de PCL; diferentes teores de compatibilizantes via processo de extrusão ou de processos baseados na extrusão, para serem utilizados como biomateriais e materiais ambientalmente corretos (biodegradáveis).

[028] A utilização de compatibilizantes possibilitou o desenvolvimento de blendas PLA/PCL com propriedades adequadas para aplicações como biomateriais, tais como, próteses, implantes, arcabouços e *stents*, entre outros, ou como materiais biodegradáveis, tais como, embalagens, garrafas, peças e artigos descartáveis, entre outros.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[029] A presente invenção refere-se ao processo de desenvolvimento de blendas de poli(L-co-D ácido lático) - PLA e policaprolactona - PCL compatibilizadas com copolímeros em bloco de baixas temperaturas de fusão, derivados de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol) e de caprolactona e policarbonato alifático, para qualquer teor de compatibilizante (variando desde 0,1% em massa até 99% em massa); e de blendas de PLA/PCL compatibilizadas com qualquer tipo de copolímero de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol) ou qualquer tipo de copolímero de caprolactona e policarbonato alifático, incluindo copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios, copolímeros enxertados e copolímeros alternados, de qualquer massa molar, com qualquer proporção

entre os componentes. As blendas são produzidas através do processo de extrusão, incluindo extrusão em rosca única, extrusão em rosca dupla e processos baseados na extrusão (extrusão-sopro, filmes tubulares, etc.), para serem utilizadas como biomateriais e materiais ambientalmente corretos (biodegradáveis).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[030] A Figura 1 representa graficamente as propriedades mecânicas em tração das blendas PLA/PCL contendo 5% de compatibilizante.

[031] A Figura 2 representa graficamente os valores de módulo de elasticidade das blendas PLA/PCL contendo 5% de compatibilizante.

[032] A Figura 3 mostra a correlação entre morfologia e propriedades - superior: micrografias das superfícies de fratura; inferior: aspecto dos corpos de prova após ensaio de tração - (a) PLA; (b) PLA20PCL e (c) PLA20PCLC1.

[033] A Figura 4 representa graficamente a resistência ao impacto Izod das blendas PLA/PCL.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[034] A presente invenção refere-se ao processo de desenvolvimento de blendas de poli(L-co-D ácido láctico) - PLA e policaprolactona - PCL compatibilizadas, que compreende as etapas de:

a) Colocar o correspondente entre 0,1% e 99% (% em massa) do total da massa da blenda a ser preparada de compatibilizante em estufa entre 35 °C e 45 °C até sua completa fusão;

b) Misturar ao compatibilizante, teores específicos de PCL que correspondam entre 1% e 99% (% em massa) da porcentagem, e manter a mistura isenta de umidade;

c) Adicionar proporcionalmente o PLA para completar 100% da massa e misturar os componentes da blenda em extrusora mono ou dupla rosca.

[035] Antes da etapa de preparação das blendas, os PLA foram previamente secos em estufa com circulação de ar por um período de 4 a 24 horas entre 80 °C e 100 °C.

[036] As blendas de PLA/PCL compatibilizadas podem ser preparadas com qualquer tipo de copolímero de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol) (C1) ou qualquer tipo de copolímero de caprolactona e policarbonato alifático (C2), incluindo copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios, copolímeros enxertados e copolímeros alternados, de qualquer massa molar, com qualquer proporção entre seus componentes. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades típicas destes dois compatibilizantes.

Tabela 1: Propriedades típicas dos compatibilizantes

Propriedade	C1	C2
Massa Molar Média (g/mol)	2000	2000
Temperatura de Fusão (°C)	30-35	25-35
Viscosidade a 60°C (mPas)	315	1100

[037] A PCL pode ser de qualquer tipo, comercial ou não. É um homopolímero não tóxico e biodegradável. O PLA (incluindo aqui os homopolímeros e copolímeros) pode ser de qualquer tipo, comercial ou não.

[038] A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas dos polímeros puros utilizados.

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas dos polímeros puros utilizados

Propriedade	Método ASTM	PLA1	PLA2	PCL
MFI (g/10min)	D1238 (210°C; 2,16kg)	6	35	28 ^a
Temperatura de Fusão (°C)	_____	155-170	155-170	60-62
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	_____	55-60	55-60	-60
Alongamento na ruptura (%)	D638	3,5	6,0	>700 ^b
Tensão no Escoamento (MPa)	D790	62	53	17,5
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	D256	16	16	_____

[039] As blendas foram preparadas variando-se o teor de PCL entre 1% e 99% (% em massa). Nestas formulações os compatibilizantes foram utilizados em concentrações que variavam entre 0,1% e 99% (% em massa), sendo que o teor do acréscimo de compatibilizante foi compensado pela diminuição proporcional na concentração da matriz de PLA. Desta forma, cada formulação testada era composta por apenas um tipo de compatibilizante. Já cada um dos compatibilizantes foi testado com cada um dos PLA (PLA1 e PLA2) descritos. Para a mistura física das blendas utilizou-se uma extrusora de dupla rosca. O perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas

é considerado bastante cisalhante, com alto efeito dispersivo, composto por blocos de condução de 28,5mm e de 19mm, blocos de malaxagem à 30°, blocos de malaxagem à 60°, blocos de malaxagem à 90°, blocos de condução de 19mm, blocos de malaxagem à 60°, blocos de condução de 28,5mm e blocos de condução de 28,5mm de passo reduzido. Este perfil foi mantido para todas as composições das blendas.

[040] Foram preparadas blendas PLA/PCL compatibilizadas e não compatibilizadas nas concentrações entre 1% e 99% em massa da fase dispersa PCL (diferentes grades dos materiais). O perfil de temperatura adotado durante a extrusão das blendas esteve entre 170 °C e 250 °C, a taxa de alimentação entre 0,1 kg/h e 30 Kg/h e rotação das roscas entre 10 rpm e 250 rpm. As blendas obtidas foram granuladas e posteriormente injetadas. A avaliação do comportamento mecânico em tração e impacto das blendas foi realizada em corpos de prova moldados por processo de injeção.

[041] As propriedades mecânicas em tração de algumas das blendas PLA/PCL desenvolvidas podem ser vistas na Figura 1. A nomenclatura utilizada na identificação das blendas PLA/PCL considera o teor da fase dispersa (PCL). A letra C que aparece ao final da nomenclatura indica a presença do compatibilizante, na proporção de 5% em massa. Assim, a blenda PLA5PCLC1 indica que esta blenda é compatibilizada com C1, contendo 5% em massa de PCL. O compatibilizante designado por C1 é o copolímero de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol).

[042] As curvas de tensão no escoamento (Figura 1(a)) e tensão na ruptura (Figura 1(b)) apresentaram um

comportamento bastante parecido. A incorporação exclusiva de PCL no PLA não resultou em mudanças significativas nos valores de tensão no escoamento ou na ruptura, em relação ao PLA puro. Ao se incorporar além do PCL o compatibilizante Cl, os valores de tensão, tanto no escoamento quanto na ruptura, sofreram uma diminuição significativa.

[043] Os valores de deformação no escoamento (Figura 1(c)) para as blendas PLA/PCL compatibilizadas são inferiores aos determinados nas blendas não compatibilizadas. Entretanto, a deformação na ruptura (Figura 1(d)) das blendas compatibilizadas sofreu um aumento significativo. Na blenda PLA20PCLCl a deformação média na ruptura foi de 125%, enquanto que na blenda PLA20PCL a deformação na ruptura não atingiu 8%.

[044] Os valores de módulo de elasticidade das blendas PLA/PCL estão apresentados na Figura 2.

[045] Os valores de módulo de elasticidade não apresentaram variações significativas para as blendas compatibilizadas ou não compatibilizadas. O que se observa é uma tendência de diminuição do módulo de elasticidade com o aumento do teor de PCL, principalmente para as blendas compatibilizadas.

[046] A Figura 3 mostra o aspecto dos corpos de prova das blendas PLA20PCL e PLA20PCLCl, após ensaio de tração. Esta Figura apresenta também as morfologias dessas blendas após fratura. Para comparar a diferença de comportamento, o PLA puro foi escolhido como referência.

[047] A superfície de fratura do PLA confirma que sua ruptura é frágil. Isto pode ser comprovado na prática pela pequena deformação do corpo de prova, inferior a 3%. A

micrografia da blenda PLA20PCL indicou uma baixa interação entre a fase contínua, constituída por PLA e, os domínios esféricos de PCL. A adesão interfacial é fraca, evidenciada pelo fácil reconhecimento de sua interface. A fraca adesão interfacial resultou em baixa deformação na ruptura, exclusivamente elástica. A superfície de fratura da blenda compatibilizada, muito irregular, indicou uma mudança significativa no mecanismo de fratura. A ruptura na blenda PLA20PCLC1 é tipicamente dúctil. A alta adesão interfacial, devido ao uso do compatibilizante está diretamente correlacionada à grande deformação na ruptura, superior a 125%.

[048] A resistência ao impacto Izod das blendas PLA/PCL está mostrada na Figura 4.

[049] A resistência ao impacto das blendas não compatibilizadas não foi afetada com o aumento do teor de PCL. Somente para um teor de 20% em massa a blenda apresentou um aumento na resistência ao impacto. As blendas compatibilizadas apresentaram uma tendência de aumento na resistência ao impacto com o aumento do teor de PCL.

[050] O ensaio XTT tem sido usado como uma ferramenta rotineira para a quantificação celular, no estudo citotóxico de materiais, ao medir a atividade metabólica das células. As blendas compatibilizadas e não compatibilizadas não se mostraram citotóxicas.

[051] A utilização de compatibilizantes possibilitou o desenvolvimento de blendas PLA/PCL que apresentaram deformação na ruptura superior a 50% (Figura 1d) (enquanto que para o PLA puro essa propriedade é da ordem de 3%) e resistência ao impacto entre 25 J/m e 100 J/m

(Figura 4), propriedades adequadas para aplicações como biomateriais, tais como, próteses, implantes, arcabouços e *stents*, entre outros, ou como materiais biodegradáveis, tais como, embalagens, garrafas, peças e artigos descartáveis, entre outros.

[052] Ainda, ressalta-se que as blendas descritas nesta invenção não se limitam às aplicações aqui mencionadas. Assim, é óbvio para aqueles versados na técnica que alterações e modificações podem ser implementadas visando o aprimoramento do projeto, sem que tais alterações não estejam cobertas pelo escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de desenvolvimento de blendas de poli(L-co-D ácido láctico) e policaprolactona compatibilizadas **CARACTERIZADO** por compreender as etapas de:

a) Colocar o correspondente entre 0,1% e 99% (% em massa) do total da massa da blenda a ser preparada de compatibilizantes C1 (qualquer tipo de copolímero de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol)) ou C2 (qualquer tipo de copolímero de caprolactona e policarbonato alifático), em estufa entre 35 °C e 45 °C até sua completa fusão;

b) Misturar ao compatibilizante (C1 ou C2), teores específicos de policaprolactona que correspondam entre 1% e 99% (% em massa) da porcentagem;

c) Adicionar proporcionalmente o poli(L-co-D ácido láctico) para completar 100% da massa e misturar os componentes da blenda em extrusora.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por na etapa a) o compatibilizante compreender copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios, copolímeros enxertados ou copolímeros alternados.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** por na etapa a) o compatibilizante ser não reativo, preferencialmente, um copolímero em bloco de baixa temperatura de fusão, derivado do monômero de caprolactona e poli(tetrametileno éter glicol) ou derivado do monômero de caprolactona e um policarbonato alifático.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por na etapa b) a mistura ser mantida isenta de umidade.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por na etapa c) o poli(L-co-D ácido láctico) ser previamente seco em estufa com circulação de ar por um período de 4 a 24 horas entre 80 °C e 100 °C.

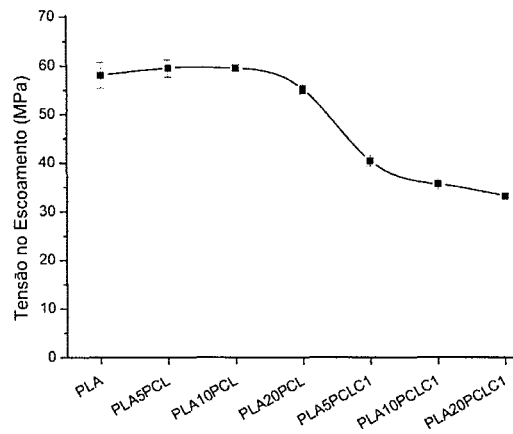
6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por na etapa c) a extrusora ser mono ou dupla rosca.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** por na etapa c) o perfil de temperatura adotado durante a extrusão das blendas ser entre 170 °C e 250 °C, a taxa de alimentação entre 0,1 kg/h e 30 Kg/h e rotação das roscas entre 10 rpm e 250 rpm.

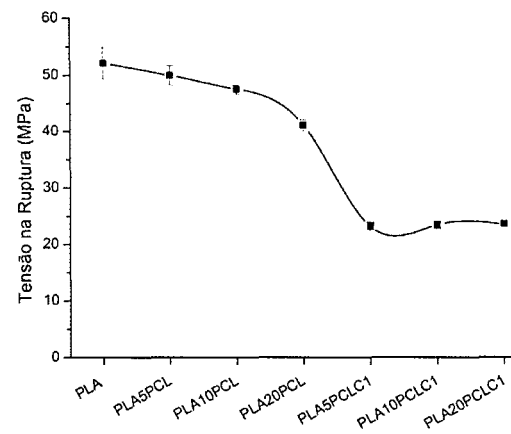
8. Blendas de poli(L-co-D ácido láctico) e policaprolactona compatibilizadas **CARACTERIZADAS** por serem produzidas pelo processo conforme definido nas reivindicações 1 a 7.

9. Blendas, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADAS** por apresentarem deformação na ruptura superior a 50% e resistência ao impacto entre 25 J/m e 100 J/m.

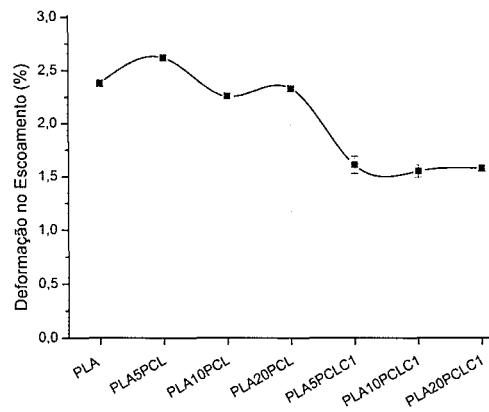
10. Uso das blendas de poli(L-co-D ácido láctico) e policaprolactona compatibilizadas, conforme definidas nas reivindicações 8 ou 9, **CARACTERIZADAS** por ser para aplicações como biomateriais ou como materiais biodegradáveis.



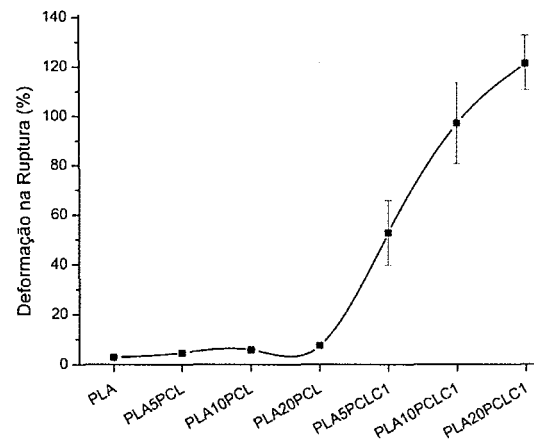
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1

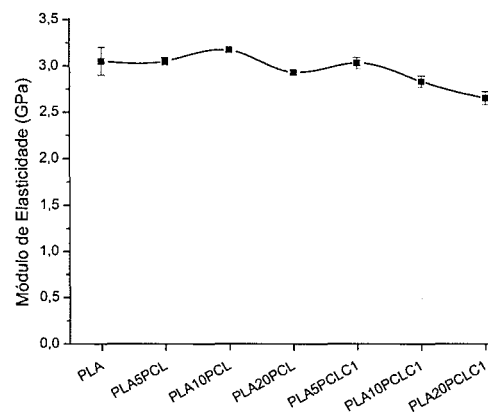


Figura 2

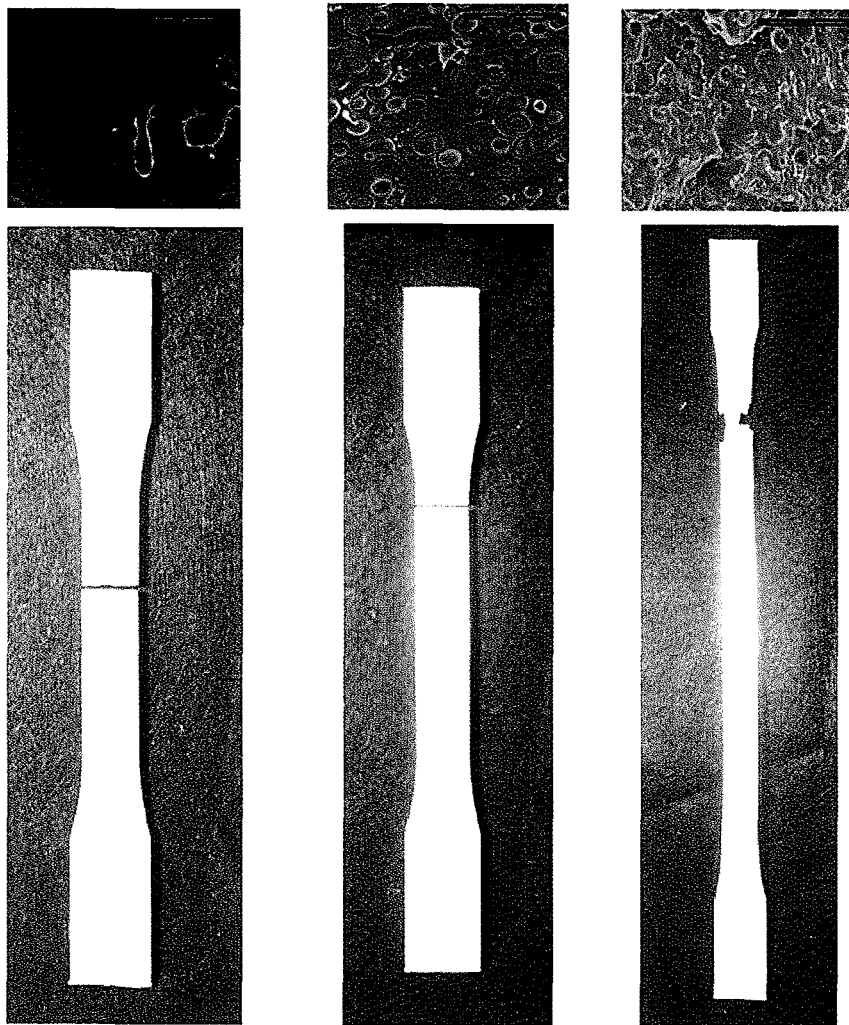


Figura 3

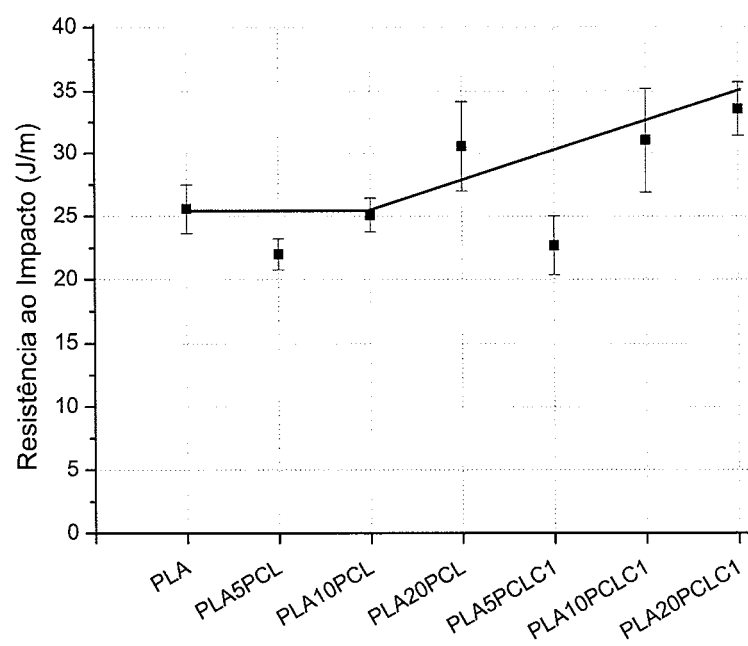


Figura 4