



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 364 831**

② Número de solicitud: 201030230

⑤ Int. Cl.:  
**C08L 3/00** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **18.02.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**15.09.2011**

⑦ Solicitante/s: **ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE  
MATERIALES PLÁSTICOS Y CONEXAS**  
Valencia Parc. Tecnologic, s/n  
46980 Paterna, Valencia, ES

⑦ Inventor/es: **González Leyba, Rosa y  
Roca Blay, Luis**

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤ Título: **Procedimiento para la obtención de almidón termoplástico y almidón termoplástico obtenible a partir de dicho procedimiento.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la obtención de almidón termoplástico y almidón termoplástico obtenible a partir de dicho procedimiento.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de almidón termoplástico a partir de al menos una fuente de almidón procedente de leguminosas así como de al menos un plastificante, caracterizado por comprender, al menos, las siguientes etapas:

- el mezclado y homogenización del almidón y el plastificante en al menos un mezclador sometido a rotación hasta conseguir la completa absorción del plastificante por parte del almidón, momento en que se para la rotación;
- el secado y enfriamiento de la mezcla anterior, la cual es sometida a una etapa final de extrusión.

Es asimismo objeto de esta invención un almidón termoplástico obtenible a partir de dicho procedimiento, así como el uso del mismo para la producción, entre otros, de envases, embalajes y films agrícolas.

ES 2 364 831 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de almidón termoplástico y almidón termoplástico obtenible a partir de dicho procedimiento.

### Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere al campo de los polímeros biodegradables. Más concretamente, se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de almidón termoplástico a partir de almidón de leguminosas, así como al propio almidón termoplástico obtenible a partir de dicho procedimiento y al uso del mismo para la producción de todo tipo de envases y embalajes, así como de films o películas agrícolas.

### Estado de la técnica anterior a la invención

Es conocido que el almidón puede ser convertido en almidón termoplástico (TPS) mediante el adecuado uso de plastificantes y bajo determinadas condiciones, pudiéndose emplear dicho almidón, entre otras aplicaciones, en la fabricación de envases y embalajes. Asimismo, debido a su baja permeabilidad al oxígeno, puede ser empleado en aplicaciones que requieran buenas propiedades barrera al oxígeno.

No obstante, si bien existen buenas expectativas de desarrollo de este tipo de materiales biodegradables, aún subsisten ciertos problemas de estabilidad estructural referentes a los TPS fabricados a partir de almidones nativos. Estos inconvenientes son debidos, principalmente, tanto a la rigidez como a la fragilidad ocasionadas por factores como la higroscopicidad, la paulatina recristalización de las cadenas poliméricas de amilosa y amilopectina consecuencia del envejecimiento del material o la baja miscibilidad de la amilosa y amilopectina en el plastificante. Dichos factores pueden llegar incluso a provocar la separación de fases entre las cadenas poliméricas y el plastificante, dando lugar a características no deseadas en los productos finales derivados de los mismos.

Es asimismo conocida la alta dependencia de las propiedades mecánicas del almidón destrutturizado, principalmente en términos de elongación y fuerza, respecto al contenido en plastificante, así como de las condiciones ambientales relativas tanto a la humedad, como a la temperatura, estando ambos factores altamente relacionados. Este hecho es una limitación importante al desarrollo de los productos basados en almidón, habiéndose descrito distintas estrategias con objeto de dar solución a este problema. Entre estas estrategias cabe mencionar, por ejemplo, la posibilidad de mezclar el almidón con otros biopolímeros con un carácter más hidrofóbico y con mejores propiedades mecánicas.

Por otra parte, diferentes estudios han demostrado que tanto el tipo como la distribución de las estructuras cristalinas en los gránulos de almidón pueden variar en función de la fuente del mismo. En este sentido, se diferencian dos tipos distintos de cristales, el denominado tipo A y el denominado tipo B. Así, los gránulos de almidón pueden contener únicamente cristales tipo A, únicamente cristales tipo B o ambos tipos, dando lugar a almidones A, almidones B o almidones C, respectivamente. En el caso concreto del almidón procedente de leguminosas, preferentemente, en el caso del almidón de guisante, la estructura cristalina corresponde a una compleja estructura tipo C, la cual le dota de singulares características y propiedades. En concreto, se ha descrito que los almidones procedentes de leguminosas muestran un mayor

grado de solubilización y requieren un mayor tiempo para que los gránulos tipo C se hinchen que el correspondiente en las estructuras tipo A y B. Esta diferencia en el comportamiento del hinchamiento de los gránulos de almidón se refleja en diferencias en la viscosidad de los productos obtenidos, lo que permite que el almidón procedente de leguminosas sea especialmente adecuado para un número de aplicaciones mayor que en el caso del almidón procedente de otras fuentes.

Por otro lado, los almidones procedentes de leguminosas se caracterizan por tener un mayor contenido en amilosa, mostrando valores superiores de viscosidad del fundido y una mayor resistencia en la preparación de almidón plastificado o almidones modificados mediante extrusión reactiva. Asimismo, los almidones con un alto contenido en amilosa presentan mayores dificultades para su extrusión, como consecuencia de su mayor temperatura de fundido y viscosidad.

Será, por tanto, objeto de esta invención, presentar una nueva alternativa para la fabricación de almidón termoplástico caracterizado por emplear, como materia prima, almidón procedente de leguminosas, preferentemente, almidón de guisante.

### Descripción detallada de la invención

Es objeto de esta invención presentar un nuevo procedimiento para la obtención de almidón termoplástico caracterizado por emplear como materia prima al menos una fuente de almidón procedente de leguminosas, preferentemente, almidón de guisantes, así como al menos un plastificante. Si bien son conocidas las buenas propiedades del agua como plastificante para el almidón, probablemente debido a su interacción favorable con los grupos hidroxilo de dicho polímero, se ha comprobado que los productos obtenidos a partir de la extrusión del almidón con agua como único plastificante se vuelven frágiles con el tiempo a temperatura ambiente, lo cual no siempre es deseable. Por tanto, con objeto de dotar de flexibilidad a los materiales obtenidos a partir de almidón, en el procedimiento de la presente invención se van a emplear otro tipo de plastificantes como, por ejemplo, los polioles y, preferentemente, la glicerina o el sorbitol. Otros plastificantes que también pueden ser empleados son, por ejemplo, el etilenglicol, dietilenglicol o prolietilenglicol. Dependiendo de la polaridad del plastificante, el grado de interacción alcanzado con las moléculas de almidón puede variar considerablemente, dando lugar a diferencias en el proceso de destrutturización. De manera preferida, el plastificante utilizado será la glicerina.

Por otra parte, en el caso del almidón, se ha comprobado que sus propiedades estructurales, de las cuales depende su posterior aplicación, son dependientes de la estructura granular del almidón, en especial, de la distribución de las regiones amorfas y cristalinas en el mismo.

En el caso de la presente invención, la fuente de almidón consiste en almidón de leguminosas. Este tipo de almidón presenta propiedades estructurales únicas. Asimismo, se caracteriza por comprender un contenido de amilosa ligeramente más elevado que el presente en almidones de otras fuentes, lo que hace que el almidón obtenido a partir de leguminosas y, preferentemente, el almidón obtenido a partir de guisante, sea especialmente ventajoso y útil para un amplio campo de aplicaciones. De manera particular, en el caso del almidón de guisantes lisos, el contenido de amilosa

se encuentra generalmente comprendido entre un 30 y un 40% en peso, frente a un 23% y un 28% en peso que presenta, por ejemplo, el maíz.

Es, por tanto, un aspecto de esta invención presentar un nuevo procedimiento para la obtención de almidón termoplástico, el cual se caracteriza por comprender, al menos, las siguientes etapas:

- a) el mezclado y homogenización del almidón y el plastificante en al menos un mezclador sometido, preferiblemente, a una velocidad de rotación de entre 100 y 750 rpm, más preferiblemente, entre 150 y 400 rpm. Asimismo, de manera preferida, esta primera etapa de mezcla se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 80°C, preferiblemente, entre 60 y 75°C, durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 min, preferiblemente, entre 10 y 20 min, hasta conseguir la completa absorción del plastificante por parte del almidón, momento en que se para la rotación;
- b) el secado de la mezcla anterior durante un tiempo comprendido preferentemente entre 20 y 60 minutos, más preferentemente, entre 20 y 40 min, a una temperatura preferente de entre 100 y 180°C, más preferentemente, de entre 140 y 160°C, hasta que el almidón alcanza un grado de humedad comprendido entre 3 y 4%, medida en balanza de infrarrojos a 80°C durante 1 hora;
- c) el enfriamiento de la mezcla anterior hasta una temperatura preferente de entre 20 y 30°C; y
- d) el paso de la mezcla enfriada por al menos un extrusor a una temperatura preferente de entre 100°C y 160°C, más preferentemente, de entre 120 y 140°C.

El procedimiento anterior comienza con la introducción del almidón en el interior de al menos un mezclador, preferentemente, un turbomezclador de gran velocidad, capaz de alcanzar velocidades comprendidas entre 100 y 800 rpm. En el momento de la introducción del almidón en el mezclador, la rotación en el mismo se encontrará, preferentemente, desactivada.

A continuación, una vez pesado el plastificante, el mismo es vertido en el mezclador en una proporción preferida de entre un 15 y un 45%, más preferiblemente, entre un 25 y un 35% respecto al peso total de la mezcla. El mezclador es entonces cerrado, generalmente, por su parte superior, dando comienzo en dicho momento a la rotación a niveles bajos, preferiblemente, de entre 150 y 400 rpm. En esta primera etapa de mezcla, el almidón y el plastificante comienzan a interactuar de manera previa a la deestructurización del almidón.

Una vez se haya alcanzado un determinado grado de homogenización, lo que puede ser constatado mediante la estabilización del torque medido del mezclador, es decir, en el momento en que el mismo alcance un valor constante, la velocidad de rotación es incrementada hasta alcanzar velocidades comprendidas, preferentemente, entre 300 y 800 rpm. Esta velocidad de rotación es entonces mantenida durante un tiempo de, aproximadamente, 10 a 20 min, hasta conseguir la completa absorción del plastificante. Durante el tiempo que dura el mezclado, se produce un aumento pro-

gresivo tanto de la temperatura, como del par motor, hasta que el almidón alcanza una temperatura lo suficientemente elevada para absorber el plastificante. De manera general dicha temperatura se encuentra comprendida entre 50 y 80°C, dependiendo de la fuente de la que proceda el almidón.

En una realización preferida de la invención, esta primera etapa mezcla puede ser controlada mediante el seguimiento de al menos uno los siguientes parámetros: la velocidad de rotación, el tiempo de mezcla, la temperatura o el par motor, siendo especialmente preferido el control mediante el par motor del equipo. Es importante conseguir un buen control de esta primera etapa puesto que la misma puede influir en el proceso posterior de deestructurización del almidón, al facilitar las interacciones que tienen lugar entre el almidón y el plastificante.

En el caso concreto del par motor, éste va a evolucionar en función del nivel de absorción del plastificante, preferiblemente, glicerina, por parte del almidón, de forma que cuando el par motor es constante en el tiempo a partir de temperaturas de entre 50 y 80°C se confirma que la glicerina se ha incorporado con éxito al almidón al obtener un material homogéneo y aparentemente seco.

Una vez se produce la absorción total del plastificante, se interrumpe la rotación y la mezcla obtenida es extraída del interior del mezclador y depositada en un dispositivo para el secado de la misma. Este horno consiste, de manera preferida, en un horno de aire, donde es sometida a una temperatura elevada comprendida preferiblemente entre 140 y 160°C hasta que el almidón alcanza un grado de humedad suficiente para permitir su manejo y procesado, de manera preferente, entre un 3 y un 4%, medida en balanza de infrarrojos a 80°C durante 1 hora. Generalmente, el tiempo requerido para el secado se encuentra comprendido entre 25 y 45 minutos, tiempo durante el cual se produce la difusión del plastificante en los gránulos de almidón, de modo que el agua comprendida en su interior es reemplazada por el plastificante.

Tras el proceso de secado, la mezcla se saca del horno y se deja enfriar, de manera preferida, hasta temperatura ambiente, antes de ser procesada en un extrusor, preferentemente, de tipo co-rotativo.

En el extrusor se produce el proceso de deestructurización del almidón, el cual se encuentra influenciado por la configuración del husillo, así como por la temperatura del cilindro del extrusor. Como consecuencia de la fricción producida en el interior del equipo, se genera el calor necesario para la ruptura de la estructura cristalina del almidón, dando lugar a fuertes interacciones entre el almidón y el plastificante.

En un proceso en el que se emplean fuerzas de fricción, como en el proceso de extrusión, existen también fuerzas mecánicas que contribuyen a la reducción de la cristalinidad del almidón, dando lugar a la fragmentación o degradación de las moléculas que lo componen. Es necesario, por tanto, controlar las condiciones de extrusión para reducir el grado de fragmentación de las moléculas de almidón durante el tiempo que dura el proceso. De este modo, el parámetro preferido para el control de esta etapa del procedimiento consiste en la energía mecánica específica (EME), debido a la existencia de un intervalo óptimo para alcanzar una correcta deestructurización sin que

se degrade el almidón, siendo dicho intervalo de 0.10 KwKg/h a 0.5 KwKg/h. Así, es posible llevar a cabo el control del proceso a partir de las variables de respuesta del extrusor, el cual puede incluso devolver valores de EME durante el procesado de manera instantánea, conociendo por tanto en todo momento la EME del almidón que se está produciendo y si se ha deestructurizado de forma correcta o no.

En una realización preferida de la invención, el perfil de temperaturas es establecido entre temperaturas de 100 a 160°C, dependiendo de las fuerzas de fricción aplicadas como consecuencia del resto de parámetros de extrusión.

Es asimismo un objeto adicional de esta invención el almidón termoplástico obtenible a partir de un pro-

cedimiento según ha sido descrito anteriormente. Dicho almidón termoplástico se caracteriza, fundamentalmente, por presentar una elevada propiedad barrera al O<sub>2</sub>, presentando valores de permeabilidad al oxígeno intermedios entre una poliamida (PA) y el etilvinil-alcohol (EVOH).

Asimismo, es un objeto adicional de la invención el uso de dicho almidón termoplástico para la fabricación de envases y embalajes, pudiendo ser estos envases de tipo flexible, de tipo rígido o de tipo semirrígido. Adicionalmente, se contempla el empleo de dicho almidón termoplástico en otro tipo de aplicaciones, como, por ejemplo, en la industria de la automoción o de la construcción, así como en la obtención de films agrícolas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de almidón termoplástico a partir de al menos una fuente de almidón procedente de leguminosas así como de al menos un plastificante, **caracterizado** por comprender, al menos, las siguientes etapas:

- a) el mezclado y homogenización del almidón y el plastificante en al menos un mezclador sometido a rotación hasta conseguir la completa absorción del plastificante por parte del almidón, momento en que se para la rotación;
- b) el secado y enfriamiento de la mezcla anterior, la cual es sometida a una etapa final de extrusión.

2. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, donde la fuente de almidón procedente de leguminosas se trata de almidón de guisante.

3. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde el plastificante se trata de al menos un poliol seleccionado de un grupo que consiste en glicerol, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol, así como cualquiera de sus combinaciones.

4. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera eta-

pa de mezcla se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos a una temperatura de entre 20 y 80°C.

5. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el porcentaje en peso de plastificante respecto al peso total de la mezcla se encuentra comprendido entre un 15 y un 45%.

6. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de secado se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos a una temperatura de entre 100 y 180°C.

7. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de extrusión se lleva a cabo a una temperatura de entre 100°C y 160°C.

8. Almidón termoplástico obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

9. Uso de un almidón termoplástico de acuerdo a la reivindicación 8 para la producción de envases y/o embalajes.

10. Uso de un almidón termoplástico de acuerdo a la reivindicación 8 para la producción de films agrícolas.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201030230

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 18.02.2010

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **C08L3/00** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 03088740 A1 (COOPERATIVE VERKOOP) 30.10.2003, páginas 2-6; ejemplos; reivindicaciones 1,2,4-6.	1-10
X	WO 0148078 A1 (POLYVALOR) 05.07.2001, páginas 12-14; reivindicaciones 1,2,33.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
22.02.2011

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.02.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 4,6,7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-3,5,8-10	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 4,6,7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-3,5,8,10	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.



**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 03088740 A1 (COOPERATIVE VERKOOOP)	30.10.2003
D02	WO 0148078 A1 (POLYVALOR)	05.07.2001

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la obtención de almidón termoplástico a partir de almidón que proviene de leguminosas que comprende una primera etapa de mezclado y homogeneización del almidón y el plastificante, posteriormente se seca y se enfría la mezcla y por último se somete a extrusión.

El documento D1 divulga la fabricación de un objeto masticable para mascotas que consiste en mezclar almidón, que puede ser de guisantes, con un plastificante y posteriormente quitarle humedad a la mezcla antes de someterla a un proceso de extrusión.

El documento D2 divulga un procedimiento para la preparación de una composición polimérica que contiene almidón termoplástico en el que en una primera etapa se mezcla el almidón con el plastificante y se agita hasta conseguir una mezcla homogénea que posteriormente se enfría y se somete a un proceso de extrusión.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados las reivindicaciones 1 a 3, 5 y 8 a 10 de la presente solicitud no son nuevas ni tienen actividad inventiva. (art. 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones 4, 6 y 7 relativas a las condiciones de operación del proceso no se han encontrado en el estado de la técnica dichas características y por lo tanto dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva. (art 6.1 y 8.1 LP).