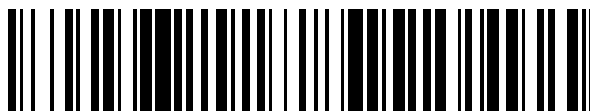


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 090**

51 Int. Cl.:

**C08L 3/02** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08J 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2000 E 00984737 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 1244741**

54 Título: **Composiciones poliméricas que contienen almidón termoplástico y proceso de preparación**

30 Prioridad:

**27.12.1999 US 472242**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.01.2014**

73 Titular/es:

**POLYVALOR, S.E.C. (100.0%)  
3744 JEAN-BRILLANT STREET, SUITE 6332  
MONTREAL, QUÉBEC H3T 1P1, CA**

72 Inventor/es:

**FAVIS, BASIL D.;  
RODRIGUEZ, FRANCISCO y  
RAMSAY, BRUCE A.**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

ES 2 439 090 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas que contienen almidón termoplástico y proceso de preparación

5 **Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a composiciones poliméricas que contienen almidón termoplástico y a un método de preparación de estas composiciones.

2. La técnica anterior

15 La combinación de almidón con polímeros sintéticos tales como polietileno y polipropileno ha sido objeto de un creciente interés durante los últimos años. La motivación es fuerte puesto que el almidón es un material de relleno abundante y económico. Además, el almidón puede conferir también una biodegradabilidad parcial a la combinación resultante.

20 El almidón natural encontrado en productos vegetales puede aislarse en forma de un polvo granular. Es conocido que el almidón natural puede tratarse a temperatura y presión elevadas con la adición de cantidades definidas de agua para formar una masa fundida. Se hace referencia a dicha masa fundida como almidón gelatinizado o desestructurado. Es también conocido mezclar almidón desestructurado con adhesivos tales como plastificantes para obtener un almidón termoplástico o TPS. Es conocido mezclar estas formas de almidón con polímeros y copolímeros sintéticos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.095.054 e Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. vol 19, pág. 25 592 (1980) describen tal proceso.

30 Han surgido dificultades porque la presencia de almidón tenía un impacto negativo sobre las propiedades físicas de la mezcla resultante en comparación con los polímeros sintéticos puros. Además, cuando se mezcla almidón con polímeros o copolímeros sintéticos, los dominios de almidón se rodean por los polímeros sintéticos no biodegradables y por consiguiente se reduce significativamente su biodegradabilidad.

Un material biodegradable puede definirse como aquel que puede convertirse en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por ciertos microorganismos comunes.

35 Continúa siendo desconocida en la técnica la generación de mezclas compuestas por almidón y polímeros no biodegradables en que los dominios de almidón sean fácilmente accesibles para la degradación ambiental manteniendo buenas propiedades mecánicas.

40 Con respecto al método de preparación de combinaciones de polímero y TPS, se han reseñado algunos estudios de combinación que usan mezcladores internos. Se encuentran ejemplos de dichos estudios en la solicitud internacional WO 90/14388 y en las patentes europeas 0.554.939 y 0.327.505.

45 Es también conocido por el artículo titulado "Procesamiento y caracterización de combinaciones de almidón termoplástico/polietileno", publicado en Polymer, 38 (3), 647 (1997), combinar TPS y polietileno de baja densidad (LDPE) en un proceso continuo usando una disposición corrotativa de una extrusora de dos tornillos, alimentada por un lado por una extrusora de un tornillo. La extrusora lateral se usa para preparar el TPS. La extrusora principal se usa para preparar la masa fundida de LDPE que se combina con la masa fundida de TPS. Sin embargo, dicho proceso da como resultado combinaciones de TPS/LDPE que tienen malas propiedades físicas debido a la presencia de agua y burbujas. Además, las propiedades de tracción del extrudido caían drásticamente a un contenido de TPS de aproximadamente 10% o más. Los ensayos revelaron que el TPS, presente en forma de una fase dispersada en el extrudido, exhibía formas esféricas o elipsoides. Por consiguiente, el extrudido no era fácilmente biodegradable, puesto que la gran mayoría de formas esféricas o elipsoidales estaban rodeadas por polietileno, que no es biodegradable. En otras palabras, la fase de TPS dispersado no era continua.

55 González F.J.R. *et al.*: "Low density polyethylene/ thermoplastic starch blends; effect of glycerol content and LDPE concentration on morphology and tensile properties in the dual phase continuity region", ANTEC '99 - SOC. PLAST. ENG., vol 57, nº 2, 1999, páginas 2770-2774 describen que se gelatinizaba, plastificaba y combinaba en estado fundido almidón con LDPE en un proceso de una etapa con tres relaciones diferentes de glicerol/agua. En combinaciones de LDPE/almidón termoplástico (TPS), el porcentaje en peso de LDPE variaba de 40 a 70 para estudiar la región de continuidad de fase dual. Se caracterizaron en láminas extrudidas la composición, propiedades de tracción y morfología. Se llevó a cabo la degradación hidrolítica para determinar el grado de conectividad de los dominios de TPS. Los dominios de TPS presentaban una estructura de tipo fibra cuando el contenido de glicerol era mayor de 27,5%. Se encontraron morfologías cocontinuas en aproximadamente un 45% en peso del TPS producido por coalescencia de fibra. Se confirmaron esos resultados por el grado de conectividad de los dominios de TPS. El alargamiento de rotura de combinaciones que tienen una alta carga de TPS y mixturadas con un 27,5% de glicerol o más se mantiene por encima del 80% del alargamiento original del LDPE.

La técnica anterior no habla tampoco de controlar parámetros de proceso dirigidos a conseguir morfologías controladas en la combinación resultante.

5 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un método novedoso para obtener combinaciones de TPS/polímero que tengan propiedades físicas controlables y mejoradas frente a combinaciones de la técnica anterior.

10 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una composición mejorada de material que comprende una combinación de TPS y polímero o polímeros que tenga propiedades físicas mejoradas frente a combinaciones de la técnica anterior.

15 Es un objeto relacionado de la invención proporcionar un producto mejorado en el que la fase de TPS sea continua de modo que permita que tengan lugar procesos de biodegradación dentro del producto.

En realizaciones preferidas, el producto es una lámina extrudida o película soplada.

20 Resultarán evidentes otros objetos y alcances adicionales de aplicabilidad de la presente invención a partir de la descripción detallada dada más adelante en la presente memoria. Sin embargo, debería entenderse que esta descripción detallada, aunque indica realizaciones preferidas de la invención, se da solo a modo de ilustración.

### Sumario de la invención

25 Se proporciona un método de preparación de una combinación de almidón termoplástico/polímero sintético que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una suspensión de almidón recién preparada y agitada que comprende almidón, agua y glicerol;

30 (b) obtener una masa fundida homogénea de almidón termoplástico a partir de dicha suspensión de almidón causando la gelatinización y plastificación de dicha suspensión de almidón al ejercer calor y presión sobre dicha suspensión de almidón en una extrusora de dos tornillos;

35 (c) ventilar el agua residual de dicha masa fundida de almidón termoplástico, obteniéndose una masa fundida de almidón termoplástico que comprende aproximadamente un 1% de agua;

(d) obtener una masa fundida de un polímero termoplástico sintético o combinación de polímeros en una segunda unidad de extrusión que es una extrusora de un tornillo;

40 (e) combinar dicha masa fundida de almidón termoplástico obtenida en la etapa (c) con dicha masa fundida obtenida en la etapa (d), obteniéndose una combinación de almidón termoplástico y polímero sintético y minimizando el tiempo de combinación de modo que se minimice la degradación térmica del almidón termoplástico.

45 Se proporcionan también composiciones de material que comprende (i) una fase de almidón termoplástico y (ii) una fase de polímero sintético según la reivindicación 9. Estas composiciones de material exhiben propiedades mecánicas favorables y proporcionan una fase termoplástica continua o altamente continua para potenciar su biodegradabilidad.

### Breve descripción de los dibujos

50 La figura 1A es una ilustración esquemática en vista superior del aparato usado en una realización preferida del método de la presente invención.

La figura 1B es una vista lateral.

55 Las figuras 2A-2D son microfotografías de barrido electrónico (SEM) de diversas realizaciones del producto de la presente invención, en las que el producto es una combinación de LDPE/TPS (aprox. 30% de TPS): (a) LDPE2040/TPS (20% de glicerol) 500X; (b) LDPE2049/TPS (20% de glicerol) 500X; (c) LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol) 1000X; (d) LDPE2049/TPS (27,5% de glicerol) 500X.

60 Las figuras 3A-3D son microfotografías de barrido electrónico (SEM) de diversas realizaciones del producto de la presente invención, en las que el producto es una combinación de LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol) fracturada criogénicamente en dirección axial: (a) al 29% 1000X; (b) al 35,5% 1000X; (c) al 44,7% 1000X y (d) al 53,3% 500X.

65 Las figuras 4A-4D son microfotografías de barrido electrónico (SEM) de diversas realizaciones del producto de la presente invención, en las que el producto es una combinación de LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol) fracturada criogénicamente en dirección transversal: (a) al 29% 1000X; (b) al 35,5% 1000X; (c) al 44,7% 1000X y (d) al 53,3%

500X.

La figura 5 representa la accesibilidad de los dominios de almidón en combinaciones de LDPE/TPS después de 96 horas de extracción.

5 Las figuras 6A-6B representan el alargamiento de rotura relativo ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) de combinaciones de LDPE/TPS: (a) LDPE2040; (b) LDPE2049.

10 Las figuras 7A-7B muestran el módulo de Young relativo ( $E/E_0$ ) de combinaciones de LDPE/TPS: (a) LDPE2040; (b) LDPE2049.

La figura 8 muestra el módulo de Young relativo ( $E/E_0$ ) de combinaciones de LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol en suspensión densa). Influencia de la humedad relativa y el envejecimiento.

15 La figura 9 muestra el alargamiento de rotura relativo de combinaciones de LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol en suspensión densa).

La figura 10 muestra la resistencia máxima industrial relativa ( $\sigma_{\text{máx}}/\sigma_{\text{máx}0}$ ) de combinaciones de LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol en suspensión densa).

20

### Descripción detallada de la realización preferida

25 Antes de describir la presente invención con detalle, ha de entenderse que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y piezas ilustrados en los dibujos acompañantes como se describen en la presente memoria. La invención puede tener otras realizaciones y practicarse de diversos modos. También ha de entenderse que la fraseología o terminología usada en la presente memoria es con fines de descripción y no debería considerarse limitante.

30 En términos generales, la presente invención proporciona composiciones novedosas de material que incluye combinaciones de TPS/polímero sintético que tienen propiedades físicas mejoradas, incluyendo propiedades de tracción, y accesibilidad al TPS mejorada frente a los logros de la técnica anterior. La invención proporciona al mismo tiempo un proceso novedoso para conseguir las nuevas composiciones.

35 Como se usa en la presente memoria, la expresión almidón hace referencia a cualquier almidón de origen natural tanto procesado, modificado químicamente como tratado, incluyendo almidones tales como, por ejemplo: almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de patata y almidón de arroz. El almidón puede derivar también de fuentes vegetales tales como mandioca, tapioca y guisante. Es un polisacárido que consiste esencialmente en una combinación de amilosa y amilopectina.

40 El almidón incluye almidones modificados tales como almidones tratados químicamente y reticulados, y almidones en que los grupos hidroxilo se han sustituido con ácidos orgánicos proporcionando ésteres, o con alcoholes orgánicos proporcionando éteres, con grados de sustitución en el intervalo de 0-3.

45 El almidón incluye almidones extendidos, tales como aquellos extendidos con proteínas, por ejemplo con proteína de soja.

50 Como se usa en la presente memoria, la expresión polímero termoplástico sintético hace referencia a cualquier material termoplástico sintético sustancialmente hidroinsoluble. Son ejemplos de resinas homopoliméricas termoplásticas sustancialmente hidroinsolubles las poliolefinas tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliiisobutileno; polímeros de vinilo tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(acetato de vinilo) (PVA), poli(vinilcarbazoles); poliestirenos; poliacrílatos o polimetacrílatos sustancialmente hidroinsolubles tales como ésteres de poli(ácido acrílico), ésteres de poli(ácido metacrílico); poliacetales (POM); poliamidas tales como nailon 6, nailon 6,6, poliamidas alifáticas y aromáticas; poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT); poliariléteres; poliuretanos, policarbonatos, poliimididas y poli(óxidos de alquilenos) de alta masa molecular sustancialmente hidroinsolubles o cristalizables tales como poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno), así como mezclas de los mismos.

60 Se incluyen adicionalmente poliésteres y polilactidas que se consideran biodegradables en periodos de tiempo cortos. Son ejemplos de estos materiales hidroinsolubles polilactonas tales como poli( $\epsilon$ -caprolactona) y copolímeros de  $\epsilon$ -caprolactona con isocianatos; poli(hidroxiclcanoatos) bacterianos tales como poli(hidroxitbutirato-3-hidroxiclcanoato) y polilactidas tales como poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico) y copolímeros que comprenden unidades repetidas de ambos, así como mezclas de los mismos.

65 Se incluyen adicionalmente copolímeros de olefina termoplásticos sustancialmente hidroinsolubles. Son ejemplos de dichos copolímeros los copolímeros de alquilenos/éster de vinilo tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVAL); copolímeros de alquilenos/acrilato o metacrílatos,

preferiblemente copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EEA), copolímeros de etileno/acrilato de metilo (EMA) o copolímeros de alquileo/anhídrido maleico, preferiblemente copolímeros de etileno/anhídrido maleico, así como mezclas de los mismos.

5 Se incluyen adicionalmente copolímeros estirénicos que comprenden arquitecturas aleatoria, de bloques, de injerto o de núcleo y cubierta. Son ejemplos de dichos copolímeros estirénicos copolímeros de  $\alpha$ -olefina/estireno preferiblemente hidrogenados y copolímeros de estireno/etileno-butileno/estireno no hidrogenados (SEBS), copolímeros de estireno/etileno-butadieno (SEB); copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), así como mezclas de los mismos. Se incluyen adicionalmente otros  
10 copolímeros tales como copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acrilamida/acrilonitrilo, copolímeros de bloque de amidas-ésteres, copolímeros de bloque de uretano-éteres, copolímeros de bloque de uretano-ésteres, así como mezclas de los mismos.

Se incluyen adicionalmente copolímeros de bloque o injerto formados entre homopolímeros y copolímeros de  
15 hidroxilácidos y uno o más de los siguientes componentes:

(i) celulosa o celulosa modificada;

20 (ii) amilosa, amilopectina o almidones naturales o modificados;

(iii) polímeros resultantes de la reacción de un compuesto seleccionado de dioles, prepolímeros o polímeros de poliésteres que tienen grupos diol terminales con monómeros seleccionados del grupo consistente en: isocianatos aromáticos o alifáticos bifuncionales; epóxidos aromáticos o alifáticos bifuncionales; ácidos alifáticos dicarboxílicos; ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos o ácidos o anhídridos aromáticos;

25 (vi) poliuretanos, poliamidouretanos a partir de diisocianatos y aminoalcoholes, poliamidas, poliesteramidas a partir de ácidos dicarboxílicos y aminoalcoholes y poliesterureas a partir de aminoácidos y diésteres de glicoles;

30 (v) polímeros de polihidroxilato;

(vi) polivinilpirrolidona, copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo y polietiloxazolina, así como mezclas de los mismos.

35 En el método y producto de la presente invención, puede concebirse también la adición de compatibilizantes o agentes de acoplamiento. Los compatibilizantes mejoran la adhesión en la interfase y pueden ser particularmente útiles para mejorar adicionalmente las propiedades físicas a altas cargas de almidón termoplástico. La adición de un modificador interfásico sigue permitiendo la obtención de redes altamente continuas y cocontinuas, sin embargo la escala de esta red se vuelve sustancialmente más fina.

40 Los compatibilizantes o agentes de acoplamiento para combinaciones basadas en TPS pueden ser polímeros o copolímeros que tienen grupos funcionales que presentan interacciones específicas con moléculas de almidón y/o que son capaces de experimentar reacciones químicas con grupos funcionales de almidón, dando como resultado enlaces químicos. Estos compatibilizantes tienen preferiblemente una baja tensión interfásica con el polímero sintético, pero más preferiblemente una miscibilidad parcial o total con el polímero sintético. Son ejemplos de grupos  
45 funcionales que presentan interacciones específicas y/o son capaces de reaccionar con almidón: hidroxilo, carboxilo o carboxilato, sales de amino terciario y/o amonio cuaternario, grupos sulfoxilo y/o sulfoxilato y copolímeros de vinilpirrolidona.

50 El compatibilizante que tiene grupos hidroxilo es preferiblemente un polímero que contiene unidades de alcohol vinílico. Más preferiblemente, es un poliviniléster en el que los grupos éster están parcialmente hidrolizados o un copolímero que contiene unidades de alcohol vinílico así como otras unidades tales como las obtenidas mediante copolimerización de ésteres vinílicos, preferiblemente acetato de vinilo, con monómeros tales como etileno (EVOH), propileno, cloruro de vinilo, viniléteres, acrilonitrilo, acrilamida,  $\omega$ -octadeceno, vinilbutiléter, viniloctadeciléter, vinilpirrolidona y otros monómeros conocidos, con hidrólisis posterior de al menos algunos de los grupos de éster  
55 vinílico. Son copolímeros preferidos, por ejemplo, poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo); copolímeros de etileno/alcohol vinílico/acetato de vinilo; copolímeros de injerto de etileno/cloruro de vinilo/alcohol vinílico/acetato de vinilo; copolímeros de alcohol vinílico/acetato de vinilo/cloruro de vinilo; copolímeros de alcohol vinílico/acetato de vinilo/cloruro de vinilo/diacrilamida; copolímeros de alcohol vinílico/vinilbutiral; copolímeros de alcohol vinílico/acetato de vinilo/vinilpirrolidona y copolímeros de alcohol vinílico/estireno.

60 El compatibilizante que contiene grupos ácido carboxílico y/o carboxilato es preferiblemente un polímero sintético, preferiblemente un copolímero que contiene grupos carboxilato así como otras unidades tales como se obtienen mediante la copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido itacónico, por ejemplo en su forma de ácido o carboxilato, con monómeros tales como etileno, cloruro de vinilo, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, viniléteres, ésteres de ácido acrílico, acrilonitrilo, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido maleico, acrilamida,  $\omega$ -octadeceno, vinilbutiléter, vinilpirrolidina y otros monómeros conocidos. Si se  
65

usa un monómero que contiene grupo carboxilo para preparar el polímero, entonces al menos una parte de los grupos carboxilo debe neutralizarse. Los copolímeros preferidos que contienen grupos carboxilato son aquellos que puede describirse que derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido itacónico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilamida, acrilonitrilo y/o metilviniléter. Son polímeros más preferidos aquellos que puede describirse que derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, metacrilato, acrilato de etilo y/o metilviniléter. Dichos copolímeros pueden copolimerizarse también con etileno, propileno o estireno. Dichos copolímeros son, por ejemplo, poli(ácido acrílico-co-acetato de vinilo); copolímeros de etileno/ácido acrílico/acetato de vinilo; copolímeros de injerto de etileno/cloruro de vinilo/ácido acrílico/acetato de vinilo; copolímeros de ácido acrílico/acetato de vinilo/cloruro de vinilo; copolímeros de ácido acrílico/vinilmetiléter; copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico/éster metílico de ácido acrílico; copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico; copolímeros de acetato de vinilo/ácido maleico; copolímeros de ácido metacrílico/acetato de vinilo/vinilpirrolidona; copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo; copolímeros de etileno/propileno/ácido acrílico y copolímeros de estireno/ácido acrílico, en los que una parte o todos los grupos ácidos están presentes en su forma carboxilato. Los copolímeros que contienen grupos ácido carboxílico son preferiblemente copolímeros de ácidos con etileno, por ejemplo, un copolímero de etileno-ácido acrílico en forma de su sal o un copolímero de etileno-ácido metacrílico en forma de su sal.

Los compatibilizantes que contienen grupos amino terciario y/o sales de los mismos y/o grupos amonio cuaternario son preferiblemente polímeros sintéticos como se obtienen mediante la polimerización de monómeros que contienen grupos amino terciario y/o sales de los mismos y/o grupos amino cuaternario, tales como poli(2-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina), polivinilcarbazol, vinilimidazol y/o sales de los mismos y/o sus derivados cuaternizados, así como otros polímeros como se obtienen mediante la copolimerización de dichas aminas con otros monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilato de butilo, estireno y otros monómeros conocidos. La expresión sales de amina incluye las sales formadas con un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo, sales con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y ácido acético. Las expresiones “derivado cuaternizado” y “grupos amonio cuaternario” significan derivados cuaternizados de aminas terciarias, por ejemplo, cuaternizados con un haluro de alquilo tal como cloruro de metilo. Son polímeros preferidos aquellos derivados de 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y vinilcarbazol.

Los compatibilizantes que tienen grupos funcionales ácido sulfónico y/o sulfonato son preferiblemente polímeros de ácido estirenosulfónico, copolímeros ácido estirenosulfónico y sales de los mismos. Más preferiblemente, son copolímeros de bloque de estireno sulfonado con monómeros insaturados tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno, butadieno, isopreno y/o estireno. Las sales preferidas de los mismos, incluyendo los correspondientes sulfonatos, son sus sales con iones metálicos o el ión amonio, preferiblemente un ión de metal alcalino, magnesio o cinc o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, preferiblemente sodio, potasio o cinc, preferiblemente la sal de sodio.

Los compatibilizantes que contienen vinilpirrolidona son preferiblemente copolímeros de vinilpirrolidona con uno o más monómeros seleccionados del grupo de ésteres de vinilo, alcohol vinílico, alcohol alílico, etileno, propileno, butileno, isopreno, butadieno, estireno, viniléteres y metacrilato de dimetilaminoetilo. Se prefieren copolímeros de vinilpirrolidona con un monómero seleccionado del grupo consistente en ésteres de vinilo, alcohol vinílico, estireno y metacrilato de dimetilaminoetilo. Se prefieren copolímeros de poli(*N*-vinilpirrolidona-éster de vinilo) y de estos los copolímeros de poli(*N*-vinilpirrolidona-acetato de vinilo).

Como se usa en la presente memoria cuando se hace referencia a composiciones de TPS/polímero inmiscibles, el término “continua” hace referencia a la fase de TPS o de polímero que está esencialmente constituida por una red de dominios interconectados. El término “cocontinua” hace referencia a una composición en la que tanto la fase de TPS como de polímero son continuas. La expresión “fase de TPS altamente continua” hace referencia a una composición en que la fase de TPS está dispersada en la fase polimérica y en la que los dominios de TPS están casi todos interconectados. Altamente continuo puede definirse como el caso en que un 50% o más del TPS dispersado es extraíble. El porcentaje de TPS extraíble está basado en la pérdida de peso de TPS de un espécimen de 1 mm de largo (dirección de operación) por 7,5 mm de ancho (dirección transversal) sometido a degradación hidrolítica en una solución de HCl a 60°C durante 96-150 horas. Se lavaron las muestras extraídas vigorosamente con agua destilada y se secaron a 60°C en una estufa a vacío durante 48 horas antes de la medida del peso. El concepto de continuidad de la fase de TPS es de particular importancia cuando se mide la biodegradabilidad de un material. Si la fase de TPS no es continua o altamente continua, los dominios de TPS estarán encapsulados por un polímero no degradable que les vuelve sustancialmente menos accesibles a la biodegradación. Una película muy fina que contiene inclusiones esféricas de TPS podría demostrar también un alto nivel de extracción (>50%). En dicho caso, la alta continuidad o cocontinuidad debería demostrarse mediante la visualización directa de la morfología mediante microscopía.

Como se usa en la presente memoria, el término “plastificante” hace referencia a cualquier plastificante adecuado para producir un TPS. Los plastificantes incluyen, por ejemplo: derivados de ácido adípico tales como adipato de tridecilo, derivados de ácido benzoico tales como benzoato de isodecilo, derivados de ácido cítrico tales como citrato de tributilo, glicerol mismo y derivados, derivados de ácido fosfórico tales como fosfato de tributilo, poliésteres, derivados de ácido sebácico tales como sebacato de dimetilo y urea.

El plastificante puede seleccionarse del grupo consistente en glicerina, etilenglicol, propilenglicol, etilendiglicol,

propilendiglicol, etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y acetato de sorbitol, derivados de etoxilato y propoxilato de los mismos.

5 Además, el plastificante puede seleccionarse del grupo consistente en etoxilato de sorbitol, etoxilato de glicerol, etoxilato de pentaeritritol, acetato de sorbitol y acetato de pentaeritritol.

10 El plastificante está presente en una cantidad en el intervalo de 1 a 50% en peso, pero preferiblemente de 5 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 35% en peso, calculado para el peso total de la composición final. Cuando se expresaba en términos de porcentaje en peso de la suspensión densa inicial, el plastificante estaba presente en una proporción de aproximadamente 10 a aproximadamente 32% en peso.

15 Todas las referencias a porcentaje de glicerol en los datos reseñados hacen referencia a la cantidad de glicerol en la suspensión densa inicial (tabla 1). En el caso en que se elimine sustancialmente el agua del TPS, el porcentaje de glicerol (o cualquier otro plastificante) en el material de combinación después de la extrusión puede calcularse a partir de las concentraciones de suspensión densa en la tabla 1 siguiente. Por ejemplo, en un producto de combinación extrudido final que contiene 53% de LDPE/47% de TPS preparado a partir de una suspensión de 20 48,5% de almidón/27,5% de glicerol/24% de agua, el porcentaje de glicerol en el extrudido es de aproximadamente 19%. Si está presente agua a niveles sustanciales en el producto de combinación final, también tendrá que tenerse en cuenta su peso.

Descripción del método de preparación de las composiciones novedosas

25 El método de la presente invención usa una suspensión de almidón como primer material de alimentación y un polímero sintético como segundo material de alimentación. El polímero sintético se muele preferiblemente en gránulos para facilitar el procesamiento en estado fundido mediante una mezcladora-extrusora de tipo tornillo.

30 Con referencia ahora a las figuras 1A y 1B, se muestra una realización preferida del aparato de extrusión usado para llevar a cabo el método de la invención. Con referencia a la figura 1a, una vista superior del sistema de extrusión 10 muestra una extrusora de dos tornillos (TSE) 12 a la que está unida una extrusora de un tornillo (SSE) 14. En notable contraste con la técnica anterior, el almidón termoplástico (TPS) se prepara en la TSE 12, mientras que el polímero sintético, en este caso polietileno de baja densidad (LDPE), se funde en la SSE 14. Este método se describirá adicionalmente a continuación en la presente memoria.

Preparación de la suspensión de almidón

35 Se mezcló almidón de trigo en diferentes proporciones con agua y glicerol. Durante la extrusión del almidón, el agua es importante para promover el proceso de gelatinización. Una vez gelatinizado, el glicerol plastifica el almidón. 40 Además de plastificar almidón, el glicerol reduce la viscosidad del TPS. En la suspensión, el contenido de almidón variaba de 48 a 50% en peso. Agua y glicerol variaban de 20 a 30% y de 32 a 19% en peso, respectivamente. La concentración de glicerol variaba para conseguir TPS de viscosidades variables y controlables. Se modificó el contenido de agua para mantener una relación de líquido/sólido constante de aproximadamente 1:1 v/v. Se reseñan tres ejemplos en la tabla 1 siguiente. Todos los contenidos se expresan en términos de porcentaje en peso de 45 suspensión.

Tabla 1.

Ejemplo	Contenido de almidón *	Contenido de glicerol*	Contenido de agua*
1	48	32	20
2	48,5	27,5	24
3	50	20	30

\* En la suspensión densa inicial

50 En una suspensión típica, se mezclaron 640 g de glicerol con 400 g de agua destilada y se dispusieron en un recipiente. Se vertieron 960 g de almidón en polvo en el recipiente que contenía agua y glicerol y se agitaron dando una suspensión densa homogénea. Se usó inmediatamente la suspensión densa, una vez preparada, en la preparación de combinaciones de LDPE/TPS. Las suspensiones de almidón son susceptibles del problema de la sedimentación. Además, la viscosidad de la suspensión de almidón aumenta con el tiempo. Este aumento se ha 55 atribuido a la solvatación de moléculas de almidón y la redistribución posterior en una estructura de tipo gel. Por estas razones, la suspensión de almidón debe usarse lo más reciente posible, especialmente si la viscosidad afecta a la velocidad de alimentación.

Alimentar la mezcla a la extrusora en forma de una suspensión densa es un enfoque novedoso para preparar estos

materiales y asegura que el almidón está totalmente desestructurado y que el glicerol está bien dispersado por todo el material de almidón. Ambos elementos son componentes necesarios para conseguir combinaciones con las altas propiedades de elongación obtenidas por la presente invención.

## 5 Proceso de extrusión en una etapa

### a) Configuración básica

Se llevó a cabo la combinación en un proceso en una etapa. Se conectó una extrusora de un tornillo (SSE) 14 con una zona intermedia de una extrusora de dos tornillos corrotativa (TSE) 12 usando un adaptador estanco. Se muestran en las figuras 1A y 1B la representación esquemática de las vistas superior y lateral del sistema de extrusión, respectivamente. Este enfoque en una etapa permite un mezclado de masas fundidas de los componentes que mejora el control de la morfología de la fase de TPS dispersada. Proporciona también la posibilidad de minimizar el tiempo de contacto entre los dos polímeros a alta temperatura, que es el parámetro principal para controlar la degradación térmica del TPS. La extrusora de un tornillo usada se obtuvo en C.W. Brabender Instruments (L/D= 26, longitud= 495 mm, y relación de compresión= 2). La extrusora de dos tornillos era una Leistritz AG (LM 30.34), L/D= 28 y longitud= 960 mm. La configuración descrita anteriormente permite la separación de los diferentes procesos que ocurren en esta operación. Por consiguiente, la fusión de LDPE tiene lugar en la SSE 14, mientras que tanto la gelatinización del almidón como la plastificación (SGP) y combinación en estado fundido ocurren en la TSE 12. El mezclado de TPS y PE ocurre en la segunda mitad de la TSE 12. Para facilitar la descripción, se divide gráficamente la TSE 12 en las zonas 16 a 30 a medida que progresa la combinación.

### b) Preparación de TPS

Es un rasgo importante del presente método la preparación de TPS, que comprende las etapas de gelatinización y plastificación de almidón (SGP). La configuración de tornillo en la TSE 12 se eligió para dar un tiempo de residencia suficientemente largo que permite la SGP en las primeras zonas de la TSE 12. La SGP tiene lugar en tres subsecciones de la TSE 12: la sección de alimentación 16, las secciones de SGP 18 y 20 y la sección de extracción de agua 22. Se alimentó la suspensión de almidón a una temperatura menor de 25°C en la primera sección de la TSE 12. Se enfrió con agua esta zona para mantener una temperatura baja. Se llevó a cabo la SGP a 70 y 90°C en las secciones 18 y 20 de la TSE 12. Debido a la inestabilidad térmica del almidón, se llevó a cabo la SGP a 70 y 90°C en las secciones 18 y 20 respectivamente. Se usaron varias secciones de amasado para homogeneizar el TPS resultante. Se adaptaron también elementos de amasado de reflujo para aumentar el tiempo de residencia y, por consiguiente, asegurar la completa desestructuración y homogeneidad del TPS. Servían también para aumentar la presión de extrusión antes de la zona de ventilación 22. La extracción de agua tuvo lugar en la sección 22 de la TSE 12. Se encontró que los elementos de baja presión y alta temperatura (110°C) y vacío mejoran la extracción de agua. Se conectó la zona de ventilación 22 con un sistema de condensación que evitaba el paso de productos volátiles a través del conducto de vacío. Una vez el TPS está sustancialmente exento de agua, puede combinarse con el segundo polímero, en este caso LDPE.

El caudal del TPS extrudido tenía influencia sobre la presión ejercida por el almidón y su apariencia final. Para estudiar este fenómeno, se usó una configuración de extrusora TSE que usaba solo cinco zonas. Esta configuración era similar a la configuración de ocho zonas original, pero se eliminaron las zonas 24, 26 y 28. Se usaron tres troqueles capilares para medir la viscosidad del TPS. Se comparó el caudal de la suspensión de almidón con el del TPS a la salida del troquel capilar. Sorprendentemente, la diferencia entre ambos caudales era casi igual al contenido de agua en la suspensión de almidón. Igualmente, las medidas de TGA indicaron que el contenido de agua en el TPS era de aproximadamente 1%. Este enfoque es por tanto muy eficaz para retirar el agua del almidón termoplástico. Este es un punto crítico, puesto que el exceso de agua da lugar a burbujas en la combinación de almidón/polímero resultante. Estas burbujas no solo afectan a la estética, sino que también disminuyen las propiedades mecánicas de la combinación. Como tal, el TPS se considerará un sistema binario compuesto por almidón y glicerol.

Al estudiar el efecto del caudal de la suspensión de almidón sobre la calidad del extrudido, se encontraron límites de alimentación inferior y superior. El límite inferior estaba impuesto por el tiempo de residencia aumentado del TPS. Es bien conocido que la TSE funciona mejor en condiciones de subalimentación. En dicha situación, el tiempo de residencia se controla por la configuración del tornillo, el caudal y la velocidad de tornillo. Se mantuvo constante la velocidad de tornillo a 150 rpm en toda la serie de experimentos de mezclado en estado fundido y medida de viscosidad. Se encontró evidencia de degradación a caudales inferiores a 20 g/min de TPS extrudido. La apariencia del TPS cambió de un material transparente y flexible a uno amarillento más rígido. Cuando el caudal de TPS era menor que el límite mencionado, se registró también un aumento inesperado de presión. A caudales superiores, la presión era proporcional al caudal medido. El límite superior del caudal de TPS estaba impuesto por la extracción de agua en la zona de ventilación 22. Se observaron problemas de espumación a caudales de entre 45-50 g/min de TPS. En contraposición con el límite inferior, la presión ejercida por el TPS espumado se reducía a medida que aumentaba el caudal. Ambos fenómenos estaban producidos por la presencia de agua en el extrudido. El vapor de agua a 150°C era el responsable de la espumación del TPS. Además, el agua en exceso reducía la viscosidad del



TPS en la extrusora. Este límite superior puede superarse mediante la adición de otra zona de ventilación o la modificación de la existente con un equipo más eficaz. Como se menciona anteriormente, caudal, temperatura y diseño de tornillo son parámetros importantes de controlar.

#### 5 c) *Mezclado*

La sección de mezclado de la combinación puede dividirse en tres subsecciones: zona de adición de LDPE 24, zonas de mezclado 26 y 28 y zona de bombeo 30. Se mantuvo constante la temperatura de toda la zona de mezclado a 150°C. Como se observa en la figura 1A, la zona de adición de LDPE 24 no tiene elemento calentador, sin embargo, la temperatura se mantuvo aproximadamente a 150°C mediante el calentamiento por convección de las zonas vecinas 14 y 26 y el LDPE fundido. El mezclado en estado fundido de LDPE y TPS empieza en la zona 24. El mezclado en estado fundido continuaba por las dos zonas siguientes 26 y 28 auxiliado por varios elementos de amasado y mezclado. La zona de bombeo 30 es necesaria para presurizar el extrudido a través del cabezal de troquel de extrusión 32.

La proporción de almidón termoplástico en términos de porcentaje en peso de la combinación de TPS/polímero resultante era de aproximadamente 10 a 70% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 20 a 55% en peso.

Ha de observarse que al unir la extrusora de un tornillo 14 progresivamente más adelante (zonas 26, 28 o 30) en el doble tornillo 12, es posible conseguir el mismo nivel de control de morfología que se reseña aquí a tiempos de residencia de la combinación muy bajos. Por tanto, una de las ventajas del enfoque de una etapa es que puede usarse para minimizar el tiempo de residencia del almidón en contacto con un polímero de alto punto de fusión. Por lo tanto, el TPS puede combinarse con polímeros de alto punto de fusión tales como PP, PS, PET, etc. y seguir minimizando la degradación térmica del almidón.

Se manejaron el cabezal de troquel de extrusión 32 y la SSE 14 a la misma temperatura que la sección de mezclado (150°C). Se mantuvo constante la velocidad de tornillo de la SSE 14 usando una medida arbitraria de la velocidad del motor (2,5) y se controló el caudal de LDPE con la ayuda de un alimentador de granulado. El bombeo máximo de la SSE 14 en estas condiciones era de 100 g/min.

#### d) *Configuración de lámina*

Se extrudieron combinaciones de LDPE/TPS a través de un troquel rectangular. Se templaron las combinaciones usando rodillos de calandrado. Se usaron rodillos de calandrado porque las combinaciones no podían templarse en agua fría debido a la naturaleza altamente hidrófila del TPS. La relación de tensión, la relación entre la velocidad de extrudido y la velocidad de la cinta a la salida de la calandria, era de aproximadamente 2. Esto imponía una deformación en la dirección de operación de la cinta. La morfología de esas combinaciones mostró evidencias de esa deformación. La evolución de la morfología de las combinaciones de LDPE/TPS se reseña a continuación.

#### 40 Composiciones novedosas de TPS/polímero

Se estudió la morfología de combinaciones de LDPE/TPS preparadas de acuerdo con el método de la presente invención usando un microscopio de barrido electrónico (SEM). Se fracturaron criogénicamente cintas de combinación de LDPE/TPS para obtener superficies tanto axiales como transversales a la dirección de operación. Se recubrieron las muestras fracturadas con una aleación de oro y paladio y se observaron en un SEM JSM-820.

#### a) *Influencia del contenido de glicerol*

Se muestran en la figura 2 microfotografías tomadas en la dirección axial (dirección de operación) de PE combinado con aprox. 30% de TPS y mixturado con otro 20 o 27,5% de glicerol. El diámetro de partícula de los dominios de TPS mixturados con 20% de glicerol era mayor que el del TPS que tiene mayor contenido de glicerol. Además, los dominios de TPS (con 20% de glicerol) demostraron solo una ligera deformación incluso aunque todas las combinaciones se templaran a velocidades de incorporación similares. Esto podría ser consecuencia de la mayor viscosidad del TPS mixturado con solo 20% de glicerol. La viscosidad de los polímeros mixturados con plastificante de bajo peso molecular se redujo a medida que aumentaba el contenido de plastificante. Las partículas de TPS preparadas con 20% de glicerol eran elípticas con un diámetro de eje menor en el intervalo entre 10 µm y >50 µm. Esto significa que las partículas eran mayores que el almidón granular original. Esto es sorprendente, considerando que el TPS se ha gelatinizado y plastificado completamente. Parece que la viscosidad de los dos tipos de LDPE ensayados no era suficientemente alta para disgregar las partículas de TPS que contienen 20% de glicerol en una fase dispersada menor. Sin embargo, las combinaciones preparadas con LDPE2040, el PE que tiene un índice de fluidez menor, demuestran un tamaño de partícula más fino que el de LDPE2049. Por otro lado, el TPS mixturado con la mayor cantidad de glicerol se deformaba en partículas de fibra por ambos materiales de matriz de PE.

#### b) *Influencia de la relación de concentración de LDPE/TPS*

Se muestra en la figura 3 la evolución de los dominios de TPS en función de la composición de combinaciones de

LDPE/TPS en la dirección axial. Es importante observar que el contenido de glicerol (basado en la suspensión densa) en este TPS era de 27,5%. Las estructuras de tipo fibra (encontradas por todo el grosor de la lámina) son el resultado de la alta concentración de TPS y son también debidas a procesos de deformación experimentados en el troquel y a medida que el material sale del troquel. Esta estructura se conserva templando con rodillos de calandrado. El diámetro de fibra aumentaba de 2-4  $\mu\text{m}$  a  $> 10 \mu\text{m}$  a medida que aumentaba la concentración de TPS de 29% a 53,5%. La coalescencia de fibras de TPS es evidente a concentraciones de TPS de 35,5% o más. La morfología de las combinaciones de LDPE/TPS, fracturadas en dirección transversal, reveló que los dominios de TPS estaban más fuertemente deformados en la dirección de operación (figura 4). Como se observa en las microfotografías de vista axial, el diámetro de fibra aumentaba a medida que aumentaba la concentración de TPS. Sin embargo, se observaron evidencias de coalescencia incluso a la concentración de TPS menor (29,0%). Ocurrió coalescencia de los dominios de TPS a un grado muy alto a 53,3% de TPS.

Es posible, si se desea, forma una capa fina de LDPE en la superficie del producto.

#### 15 Accesibilidad al almidón termoplástico

Los materiales basados en almidón requieren controlar dos aspectos importantes y estrechamente relacionados: absorción de agua y biodegradabilidad. El agua permite que los microorganismos se muevan y les ayuda también a metabolizar el almidón. No obstante, el agua puede afectar también a la estabilidad dimensional de materiales basados en almidón y a sus propiedades. La presente invención se enfrenta a este problema al controlar la morfología de estas combinaciones. La estructura continua permite la accesibilidad a los dominios de almidón. Se estudió la accesibilidad a los dominios de almidón en combinaciones de LDPE2040/TPS. El porcentaje de TPS extraíble está basado en la pérdida de peso de TPS de un espécimen de 1 mm de largo (dirección de operación) x 7,5 m de ancho (dirección transversal) sometido a degradación hidrolítica en una solución de HCl 1 N a 60°C durante 96-150 horas. Se lavaron vigorosamente las muestras extraídas con agua destilada y se secaron a 60°C en estufa a vacío durante 48 horas antes de la medida de peso. Una película muy fina que contiene inclusiones esféricas de TPS podría demostrar también un alto nivel de extracción ( $>50\%$ ). En dicho caso, la alta continuidad o cocontinuidad debería demostrarse mediante la visualización directa de la morfología mediante microscopía.

Las combinaciones de LDPE/TPS que tienen mayores contenidos de glicerol mostraron una morfología de tipo fibra y casi continua en la dirección de operación. Consiguientemente, se esperaba una mayor accesibilidad en la dirección axial. Para determinar la influencia de dicha conectividad sobre la degradabilidad, se expusieron las muestras a extracción hidrolítica, véase la figura 5.

En ambas LDPE2049/TPS (20% de glicerol) y LDPE2040/TPS (27,5% de glicerol), la accesibilidad a los dominios de almidón aumenta con la concentración de TPS y alcanza un máximo en la región de inversión de fase. El TPS que contiene un alto contenido de glicerol de aproximadamente un 27,5% en peso era más accesible para extracción de almidón. Esto se consiguió inesperadamente debido a la morfología de tipo fibra observada en las microfotografías de SEM. En combinaciones que contienen más de un 45% en peso de TPS, se extrajo completamente la fase de almidón, lo que era una indicación de morfología cocontinua. La cocontinuidad es muy deseable para una máxima accesibilidad a la porción biodegradable en combinaciones de polímero/almidón.

#### Propiedades de tracción

##### 45 *a) Dirección de la máquina*

Se ensayaron combinaciones de LDPE/TPS según el método de ASTM D-638. Se cortaron longitudinalmente de cintas de LDPE/TPS especímenes de tracción de tipo V. Se tensaron las muestras a 10 mm/min en una máquina M30K (JJ Instruments) equipada con una celda de 5 kN y un sistema de adquisición de datos. Se calcularon los valores medios de módulo de Young, resistencia máxima a la tracción y alargamiento de rotura de al menos 12 medidas.

Se presenta en la tabla 2 y la figura 6 el alargamiento de rotura relativo ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) de combinaciones de LDPE/TPS. En la tabla 2,  $\epsilon$  y  $\epsilon_0$  son el alargamiento de rotura de combinaciones de LDPE/TPS y LDPE puro, respectivamente. Las combinaciones que contienen contenidos altos e intermedios de glicerol mantienen un alto alargamiento de rotura, módulo y resistencia en la dirección de operación incluso a alta carga. De hecho, el alargamiento de rotura de esas combinaciones es prácticamente el mismo que del polietileno puro. En combinaciones de polímero sintético dúctiles, la alta carga de una segunda fase inmiscible da como resultado materiales altamente frágiles. Esto ocurre debido a que el alargamiento de rotura es un parámetro que es altamente sensible al estado de la interfase. Las combinaciones de TPS/PE inmiscibles demuestran buenas propiedades de tracción en la dirección de operación incluso en ausencia de un modificador interfásico. La mejora en el alargamiento de rotura de estas combinaciones es un rasgo importante en comparación con combinaciones de la técnica anterior. Esto es debido probablemente a la naturaleza altamente continua de la fase de TPS dispersada así como a la retirada mejorada de agua durante el procesamiento. En los métodos de la técnica anterior, se combinaba TPS con LDPE y se pasaba entonces a través de la sección de ventilación. Esto conducía a una retirada de agua obstaculizada, puesto que el TPS dispersado está encapsulado en la matriz de LDPE. La presencia de agua a la temperatura de procesamiento puede producir

burbujas en el extrudido, debilitando el producto final. En la presente invención, se extrae el agua del TPS antes de mezclar con polietileno y se evita el problema del agua residual.

5 Las combinaciones que tenían el menor contenido de glicerol no conseguían reducir el alargamiento. Este fenómeno era más marcado en el caso de combinaciones preparadas con LDPE2049. La caída en el alargamiento de rotura de las combinaciones preparadas con TPS mixturado con 20,0% de glicerol era esperada debido al mayor tamaño y mala dispersión de las partículas de almidón en la matriz de LDPE.

10 Se muestran en la tabla 2 y la figura 7 el módulo de Young relativo y la resistencia máxima a la tracción de LDPE (E0) y combinaciones de LDPE/TPS (E). El módulo y resistencia máxima de combinaciones de LDPE/TPS mixturadas con un alto contenido de glicerol reduce algo el contenido de TPS. Merece la pena observar que las combinaciones de 2040 LDPE/TPS con 27,5% de glicerol mantienen casi los mismos módulo y resistencia máxima en la dirección de operación que el polietileno hasta cargas de TPS del 35%. En contraposición, la adición de TPS mixturado con 20,0% de glicerol aumentaba el módulo de LDPE. Ese módulo era menor que para los compuestos de  
15 LDPE/almidón granulado.

#### b) Dirección transversal

20 Se muestran en la tabla 3 las propiedades de microtracción en dirección transversal para muestras acondicionadas durante 48 horas a 0 y 50% de humedad. A 29% de TPS, se mantienen el módulo y la resistencia máxima a la tracción a un 80 y 83% del nivel del polietileno a 0% de humedad. A 50% de humedad, la retención de la propiedad de módulo y resistencia máxima a la tracción es de 71 y 76% respectivamente. El alargamiento de rotura disminuye más significativamente pero, en todas las condiciones de concentración estudiadas, el material permanece  
25 altamente dúctil. Por tanto, incluso las propiedades transversales de este material actúan mucho mejor que las observadas en combinaciones de polímero sintético inmisible típicas. Debe subrayarse que este material de combinación se preparó con una relación de estiramiento en estado fundido en la dirección de operación de aproximadamente 2:1. Esto da como resultado una orientación preferencial de la fase dispersada en la dirección de operación. Por tanto, es normal que las propiedades de dirección transversal sean más débiles. Es posible mejorar sustancialmente las propiedades de dirección transversal minimizando la relación de estiramiento en estado fundido.  
30 La orientación en la dirección de operación puede reducirse también reduciendo el contenido de glicerol. La figura 2 mostraba menos alargamiento de la fase de TPS en la dirección de operación cuando se usaba 20% de glicerol (figuras 2A y 2B) en comparación con el caso de 27,5% (figuras 2c y 2d). Para el caso de 20% de glicerol, en que se obtenía significativamente menos alargamiento en la dirección de operación, las propiedades de alargamiento de rotura transversal mejoran sustancialmente como se muestra en la tabla 3.

35 La tabla 3 indica claramente que el módulo en dirección transversal aumenta sustancialmente a contenidos de glicerol menores.

40 Pueden llevarse a efecto una serie de parámetros para controlar las propiedades del sistema de combinación. Aplicar una relación de estiramiento axial puede usarse para modificar las propiedades en la dirección de operación. Minimizar el estiramiento axial da como resultado propiedades en la dirección transversal mejoradas (particularmente alargamiento de rotura en la dirección transversal). El sistema sigue manteniendo una alta continuidad incluso en estas últimas condiciones. Reducir el porcentaje de glicerol da como resultado un aumento del módulo de las combinaciones. Es posible, usando los parámetros anteriores, adaptar el material a una aplicación  
45 dada.

#### c) Efecto del envejecimiento

50 Las figuras 8-10 demuestran las propiedades en la dirección de operación para la preparación de 27,5% de glicerol. Se muestran dos casos: las propiedades poco después de la preparación (ensayadas aproximadamente a 50% de humedad) y las propiedades después de un año (acondicionados a 0 y 50% de humedad durante 48 horas antes del ensayo). Hay poco efecto del envejecimiento sobre módulo, resistencia máxima a la tracción y alargamiento de rotura.

#### 55 d) Efecto de la humedad

60 Para evaluar el efecto de la exposición a la humedad a corto plazo sobre las propiedades mecánicas, se acondicionaron las muestras durante 48 horas en entornos de 0 y 50% de humedad como ya se menciona anteriormente. Se muestran en las figuras 8-10 los resultados de las propiedades en la dirección de operación para las preparaciones de 27,5% de glicerol. Para esta preparación de glicerol, hay muy poco efecto de la humedad sobre el alargamiento de rotura y resistencia máxima en la dirección de operación. Se observa un pequeño efecto de la humedad sobre el módulo.

65 Las propiedades en la dirección transversal mostradas en la tabla 3 demuestran tendencias similares a anteriormente para el estudio de 27,5% de glicerol. Se observa muy poco efecto de la humedad sobre la resistencia máxima y el alargamiento de rotura. Se observa cierto efecto sobre el módulo. La tabla 3 indica que, para la

preparación de 20% de glicerol, la humedad da también como resultado un aumento sustancial del alargamiento de rotura. A 20% de glicerol, no se observa efecto de la humedad sobre la resistencia máxima. Se observa también efecto sobre el módulo a la concentración de 20% de glicerol.

5 Transparencia

Uno de los rasgos muy particulares de las composiciones novedosas de la presente invención es que cintas de 1 mm de grueso de esta combinación, con tanto como 53% de almidón termoplástico, demuestran un nivel sustancial de transparencia.

10 Consiguientemente, los resultados reseñados en la presente memoria revelan combinaciones de LDPE/TPS en forma de lámina con alta carga de TPS que mantienen esencialmente el mismo alargamiento de rotura en la dirección de operación que el PE puro, incluso de ausencia de modificador o modificadores interfásicos. El módulo y la resistencia máxima a la tracción se mantienen también a altos niveles. Se obtienen también buenas propiedades transversales. Estas combinaciones se preparan en un proceso de una etapa en un tornillo/dos tornillos combinados en condiciones de procesamiento cuidadosamente controladas (caudal, temperatura, diseño de tornillo, desvolatilización) y contenido de glicerol. La morfología puede controlarse mediante la composición y las condiciones de procesamiento, proporcionando una estructura altamente continua o cocontinua. En dicho caso, casi todo el TPS se vuelve accesible para degradación.

20 Además, el método de la presente invención se ensayó también en la producción de película soplada. Estos experimentos proporcionaron un material de película que exhibía un alto nivel de transparencia incluso a altas cargas de TPS.

25 Aunque la invención se ha descrito anteriormente con respecto a realizaciones específicas, resultará evidente para un especialista en la materia que puede modificarse y refinarse de diversos modos. Por lo tanto, se desea hacer entender que el alcance de la presente invención no debería limitarse excepto por los términos de las siguientes reivindicaciones.

30 Tabla 2.  
Propiedades mecánicas de combinaciones de LDPE/TPS (cintas) en la dirección de operación

a) MFI de LDPE2040 = 20,0 g / 10 min.								
Material	TPS (%)	Glicerol en suspensión densa (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (Gpa)	$\sigma_{\text{máx}}/\sigma_{\text{máx}0}$	$\epsilon_b$ (%)	$\epsilon_b/\epsilon_{b0}$	E (GPA)	E/E <sub>0</sub>
PE2040	0,0	0,0	11,8	1,00	482	1,00	55,9	1,00
P0A3	31,4	32,0	9,7	0,83	465	0,97	44,0	0,79
P0A4	46,2	32,0	8,7	0,74	449	0,93	44,4	0,79
P0A5	49,5	32,0	8,7	0,74	415	0,86	41,2	0,74
P0A13	29,0	27,5	10,5	0,89	464	0,96	60,0	1,08
P0A14	35,5	27,5	9,8	0,83	427	0,89	50,1	0,90
P0A15	44,7	27,5	9,0	0,76	453	0,94	42,4	0,76
P0A16	53,3	27,5	8,2	0,69	388	0,80	34,2	0,61
P0A23	29,8	20,0	9,8	0,83	400	0,83	60,2	1,08
P0A24	41,0	20,0	9,6	0,8	345	0,72	64,4	1,15
P0A25	48,9	20,0	8,2	0,69	230	0,48	66,2	1,19
b) MFI de LDPE2049 = 12,0 g / 10 min								
Material	TPS (%)	Glicerol en suspensión densa (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (Gpa)	$\sigma_{\text{máx}}/\sigma_{\text{máx}0}$	$\epsilon_b$ (%)	$\epsilon_b/\epsilon_{b0}$	E (GPA)	E/E <sub>0</sub>
PE2049	0,0	0,0	10,5	1,00	493	1,00	58,6	1,00

ES 2 439 090 T3

P9A3	32,1	32,0	8,9	0,85	492	1,00	41,5	0,71
P9A4	34,9	32,0	9,0	0,86	403	0,82	41,6	0,71
P9A5	40,8	32,0	9,4	0,89	407	0,82	36,2	0,62
P9A13	33,7	27,5	9,0	0,86	480	0,97	40,5	0,69
P9A14	36,9	27,5	8,1	0,76	429	0,87	43,4	0,74
P9A15	38,2	27,5	9,2	0,88	430	0,87	41,9	0,71
P9A23	28,6	20,0	6,3	0,60	89	0,18	68,7	1,17
P9A24	33,0	20,0	5,9	0,56	34	0,07	75,4	1,29
P9A25	46,3	20,0	6,1	0,58	65	0,13	71,8	1,23

Tabla 3.

Propiedades mecánicas de combinaciones de LDPE/TPS (especímenes de microtracción) en la dirección transversal

a) Acondicionado a 0% de humedad relativa y temperatura ambiente								
Material	TPS (%)	Glicerol en suspensión densa (%)	$F_{\text{máx}}$ (N)	$F_{\text{máx}}/F_{\text{máx0}}$	$\epsilon_b$ (%)	$\epsilon_b/\epsilon_{b0}$	E (GPA)	$E/E_0$
PE2040	0,0	0,0	26,5	1,00	220	1,00	43,3	1,00
P0A13	29,0	27,5	21,1	0,80	85	0,38	36,0	0,83
P0A14	35,5	27,5	19,1	0,72	62	0,28	35,0	0,81
P0A15	44,7	27,5	15,7	0,59	43	0,19	25,3	0,58
P0A16	53,3	27,5	13,8	0,52	33	0,15	24,5	0,57
1								
P0A23	29,8	20,0	23,5	0,89	163	0,73	42,7	0,99
P0A24	41,0	20,0	22,6	0,85	84	0,38	40,7	0,94
P0A25	48,9	20,0	20,3	0,77	41	0,19	43,8	1,01
b) Acondicionado a 50% de humedad relativa y temperatura ambiente								
Material	TPS (%)	Glicerol en suspensión densa (%)	$F_{\text{máx}}$ (N)	$F_{\text{máx}}/F_{\text{máx0}}$	$\epsilon_b$ (%)	$\epsilon_b/\epsilon_{b0}$	E (GPA)	$E/E_0$
PE2040	0,0	0,0	25,9	1,00	328	1,00	44,1	1,00
P0A13	29,0	27,5	19,6	0,76	90	0,27	31,3	0,71
P0A14	35,5	27,5	18,1	0,70	71	0,22	27,0	0,61
P0A15	44,7	27,5	12,8	0,49	49	0,15	18,1	0,41
P0A16	53,3	27,5	9,3	0,36	39	0,12	14,0	0,32
P0A23	29,8	20,0	24,0	0,93	454	1,38	33,8	0,77
P0A24	41,0	20,0	20,7	0,80	256	0,78	30,8	0,70
P0A25	48,9	20,0	18,2	0,70	205	0,62	24,5	0,55

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de preparación de una combinación de almidón termoplástico/polímero sintético, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5 (a) proporcionar una suspensión de almidón recién preparada y agitada que comprende almidón, agua y glicerol;
- (b) obtener una masa fundida homogénea de almidón termoplástico a partir de dicha suspensión de almidón causando la gelatinización y plastificación de dicha suspensión de almidón al ejercer calor y presión sobre dicha suspensión de almidón en una extrusora de dos tornillos;
- 10 (c) ventilar el agua residual de dicha masa fundida de almidón termoplástico, obteniéndose una masa fundida de almidón termoplástico que comprende aproximadamente un 1% de agua;
- 15 (d) obtener una masa fundida de un polímero termoplástico sintético o combinación de polímeros en una segunda unidad de extrusión que es una extrusora de un tornillo;
- (e) combinar dicha masa fundida de almidón termoplástico obtenida en la etapa (c) con dicha masa fundida obtenida en la etapa (d), obteniéndose una combinación de almidón termoplástico y polímero sintético y minimizando el tiempo de combinación de modo que se minimice la degradación térmica del almidón termoplástico.
- 20
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho glicerol está presente en una proporción de 10 a 32% en peso, preferiblemente de 20 a 32% en peso, basado en el peso total de la suspensión densa.
- 25
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polímero sintético es polietileno.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho polímero sintético es polietileno.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura de 50 a 100°C.
- 30
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (d) se realiza a una temperatura de 70 a 200°C.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho almidón es almidón de trigo.
- 35
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha extrusora de un tornillo está conectada con dicha extrusora de dos tornillos en el ángulo correcto respecto a la misma.
9. Una composición de material, comprendiendo dicha composición (a) una fase de almidón termoplástico que comprende almidón gelatinizado, agua y un plastificante y (ii) una fase de polímero sintético que comprende un polímero sintético termoplástico seleccionado de una poliolefina, un poliéster y mezclas de los mismos; en la que la fase de almidón termoplástico que comprende aproximadamente 1% de agua está dispersada en la fase de polímero sintético en forma de dominios interconectados de tal modo que al menos un 50% en peso del almidón termoplástico sea extraíble cuando se mide como pérdida de peso de almidón termoplástico de un espécimen de 1 mm de largo por 7,5 mm de ancho de dicha composición sometida a degradación hidrolítica en una solución de ácido clorhídrico 1 N, estando descritas las condiciones de medida de la pérdida de peso en las páginas 18 y 19 de la descripción, y en la que la fase de almidón termoplástico está presente en una proporción de 10 a 70% en peso basada en el peso total de la composición.
- 40
- 45
10. Una composición de material de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el polímero sintético es una poliolefina.
- 50
11. Una composición de material de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la poliolefina es polietileno.
12. Una composición de material de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el polímero sintético es poli(ε-caprolactona).
- 55
13. Una composición de material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en la que dicho plastificante es glicerol.

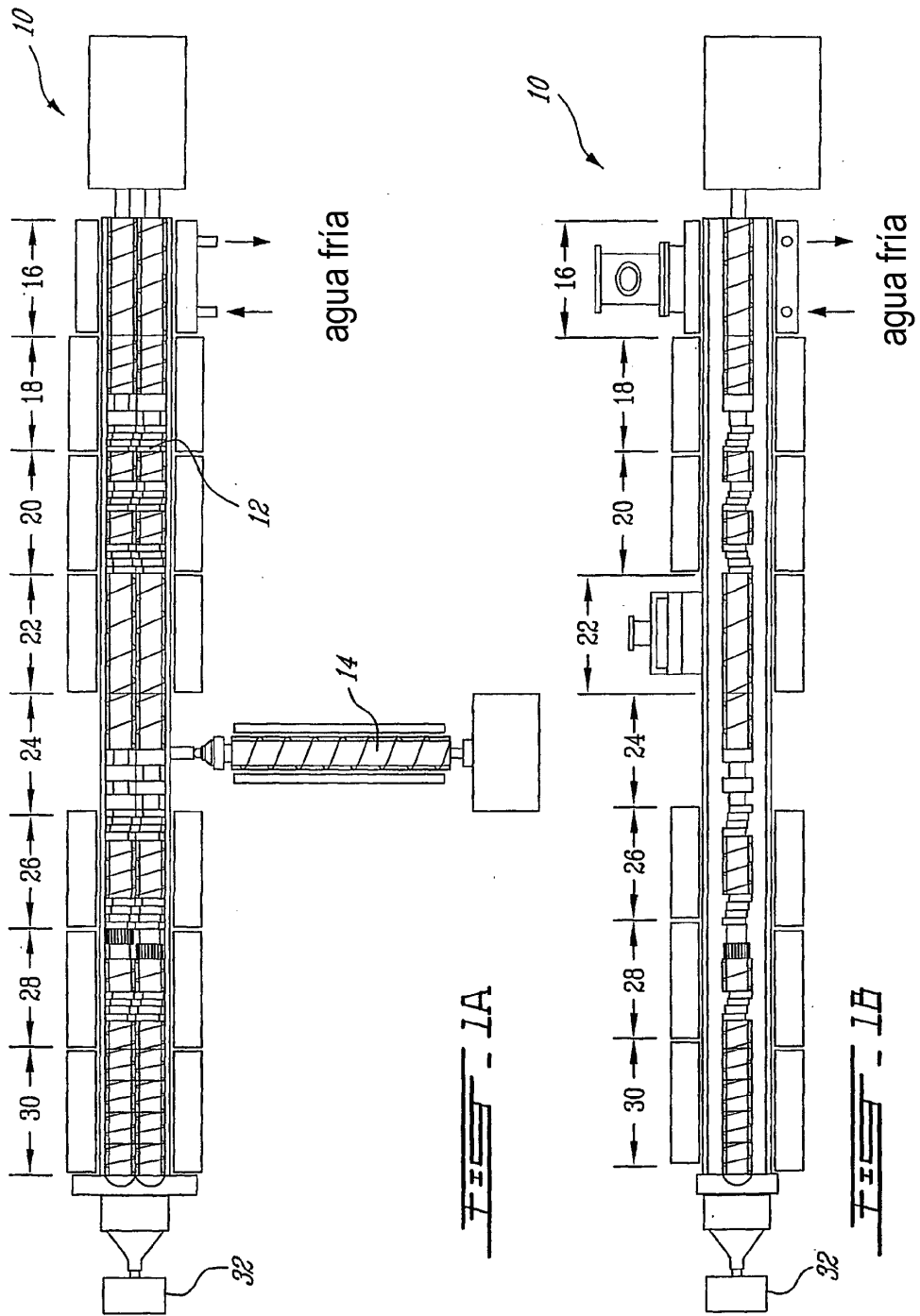




Fig. 2A



Fig. 2B



Fig. 2C

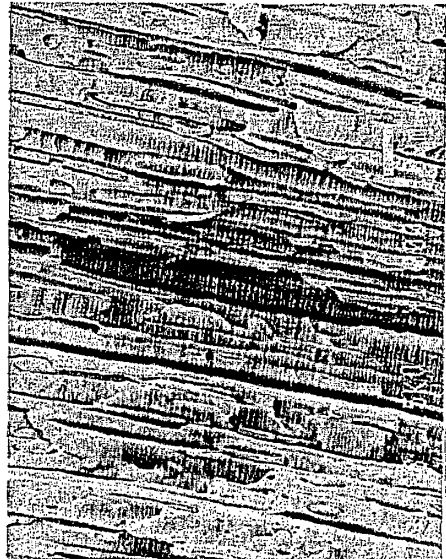
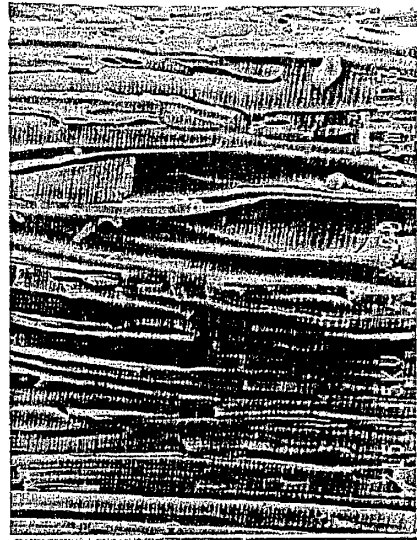


Fig. 2D

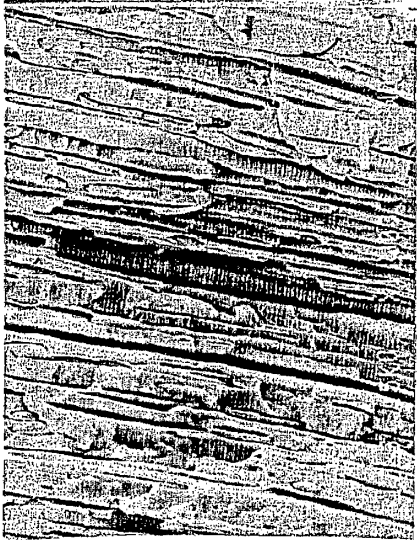




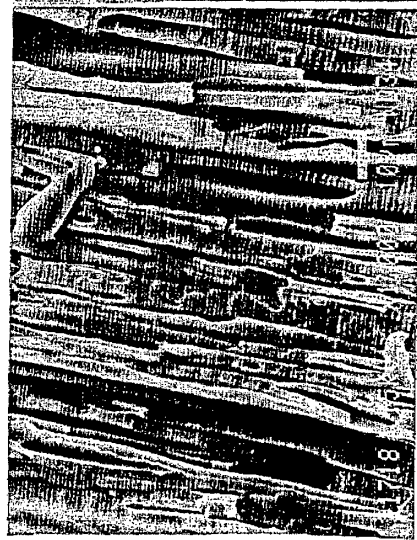
9E - 5H - 1



9E - 5H - 1



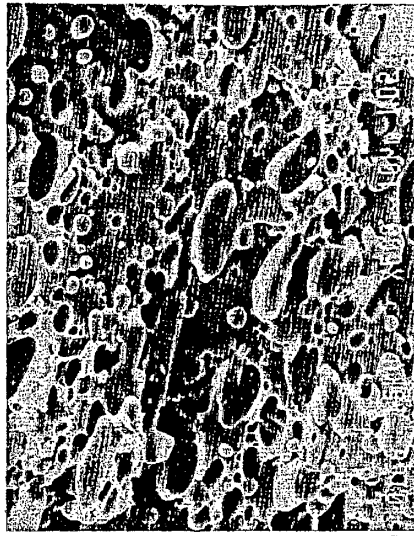
9E - 5H - 1



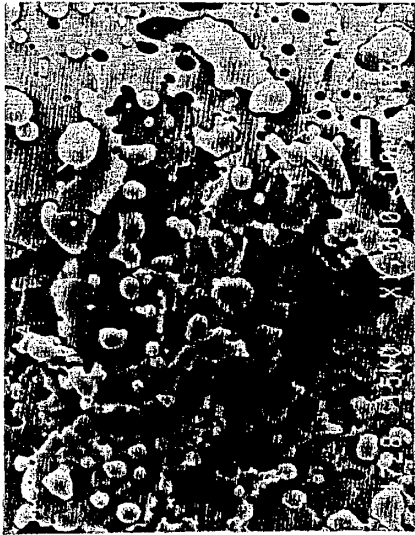
9E - 5H - 1



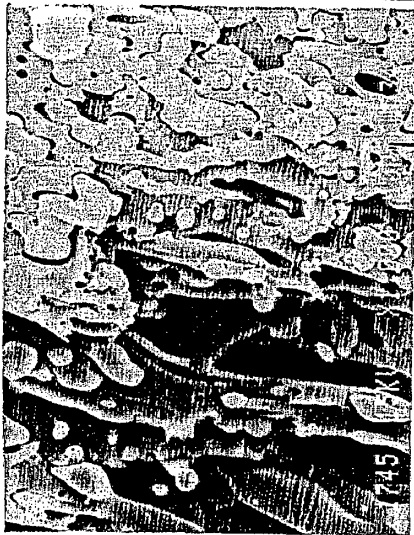
FEI - 4b



FEI - 4d



FEI - 4a



FEI - 4c

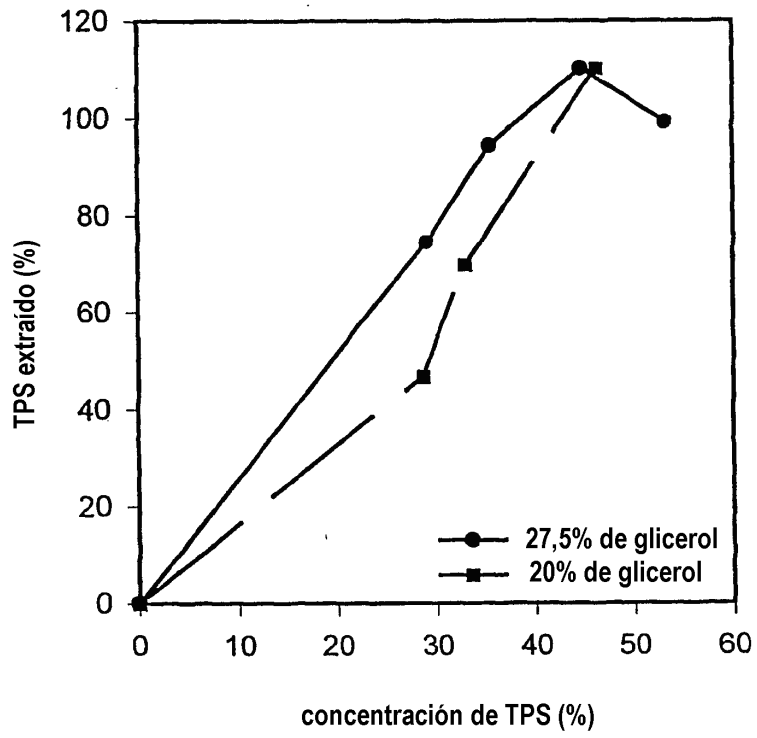


FIG. 5

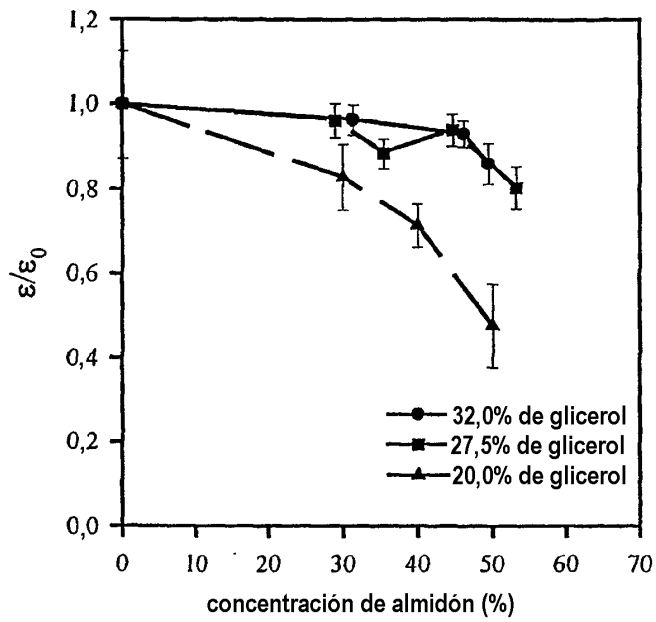


FIG. 6a

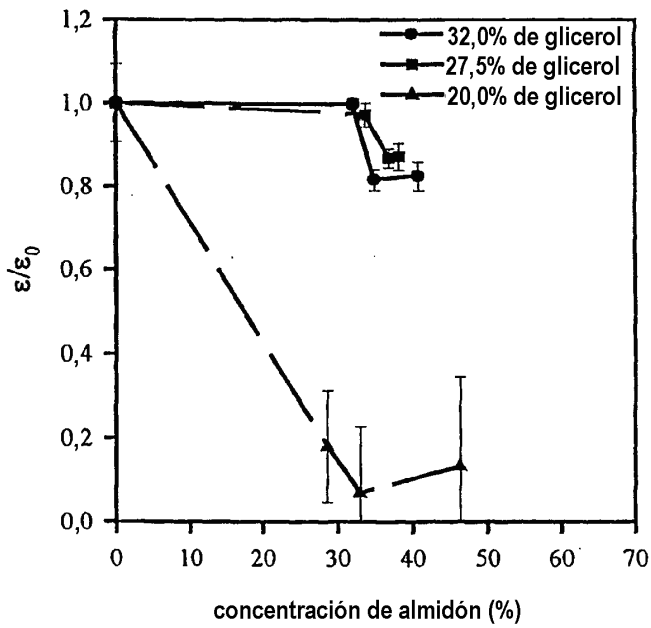


FIG. 6b

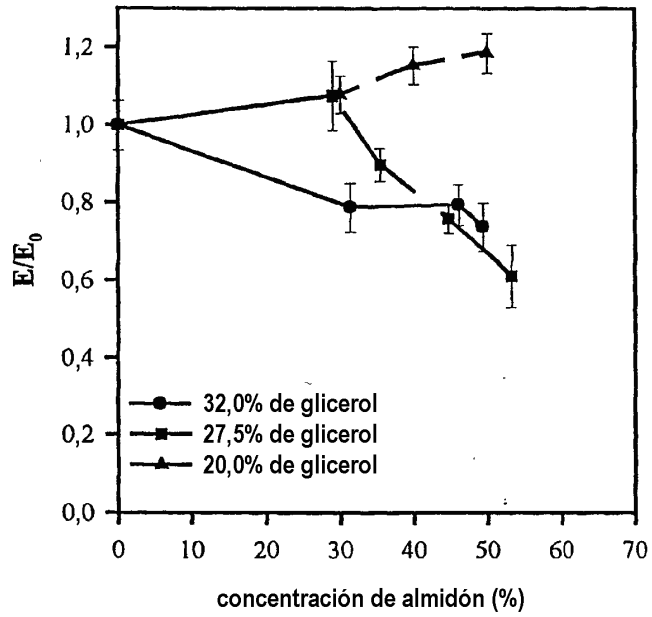


FIG. 7a

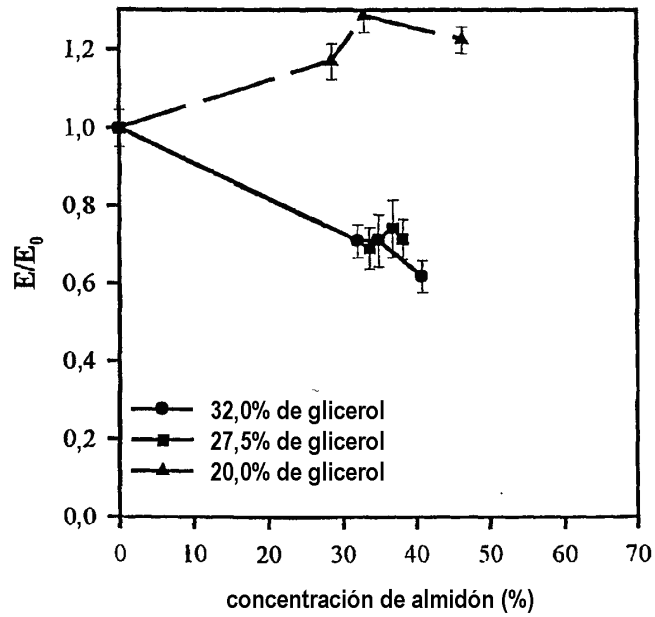


FIG. 7b

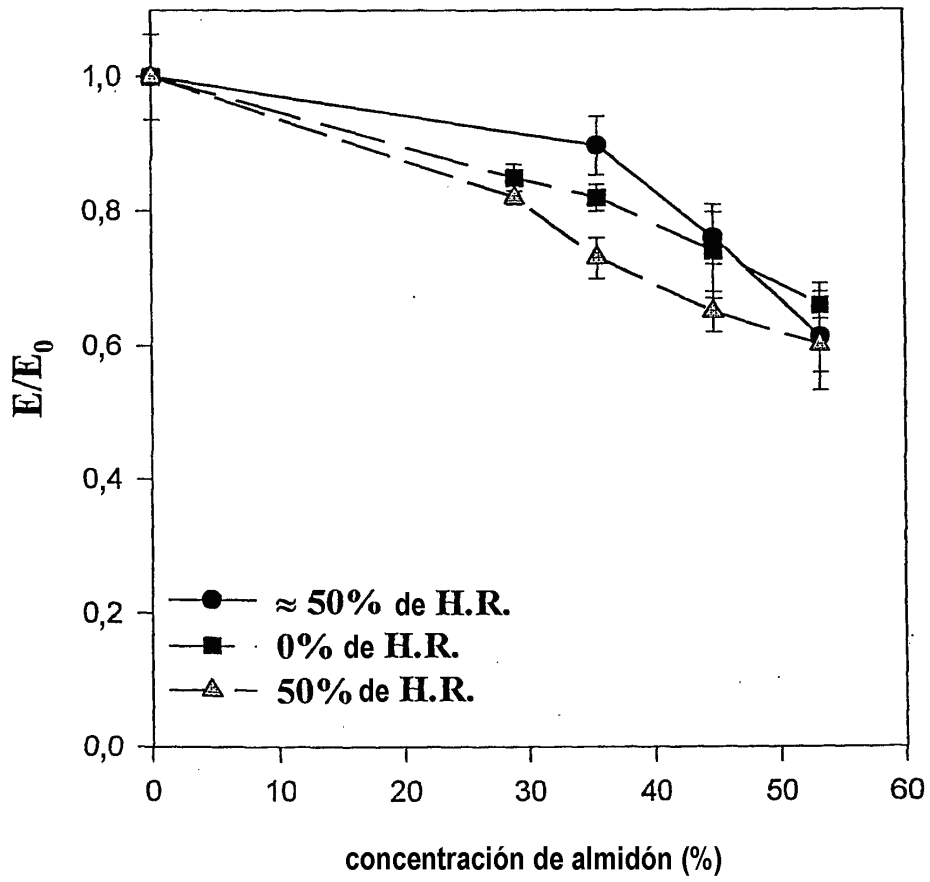
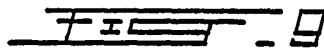
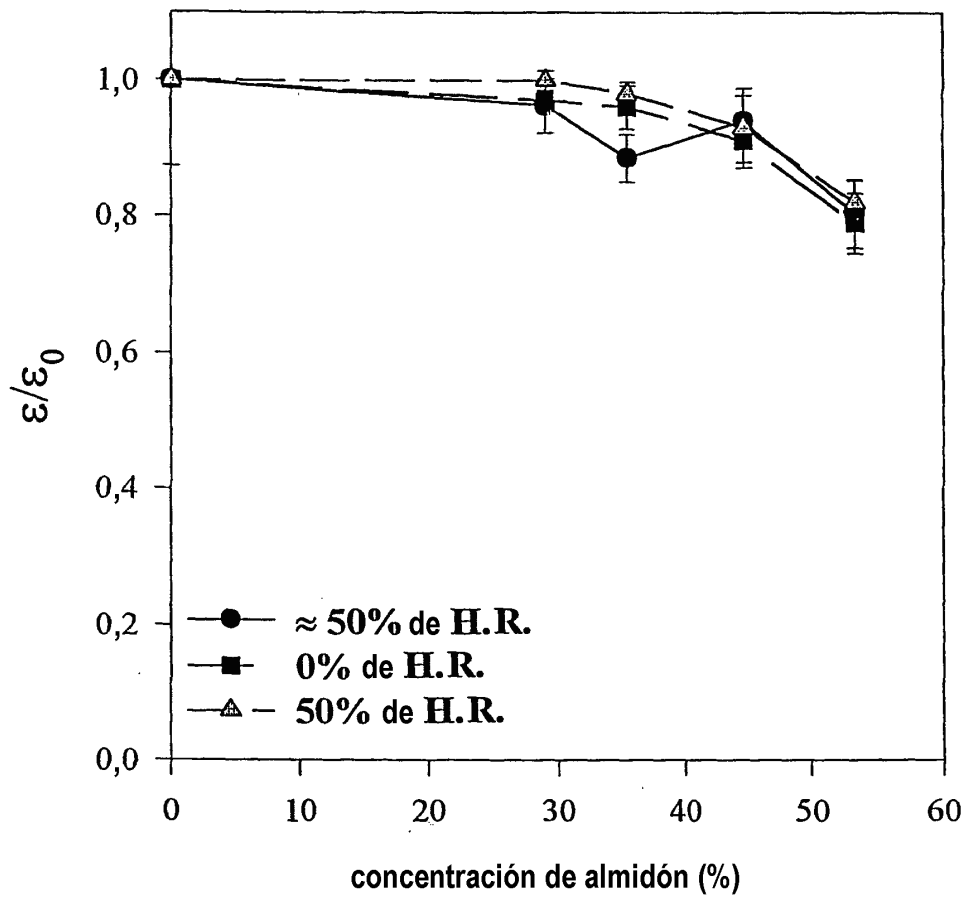


Fig. 1



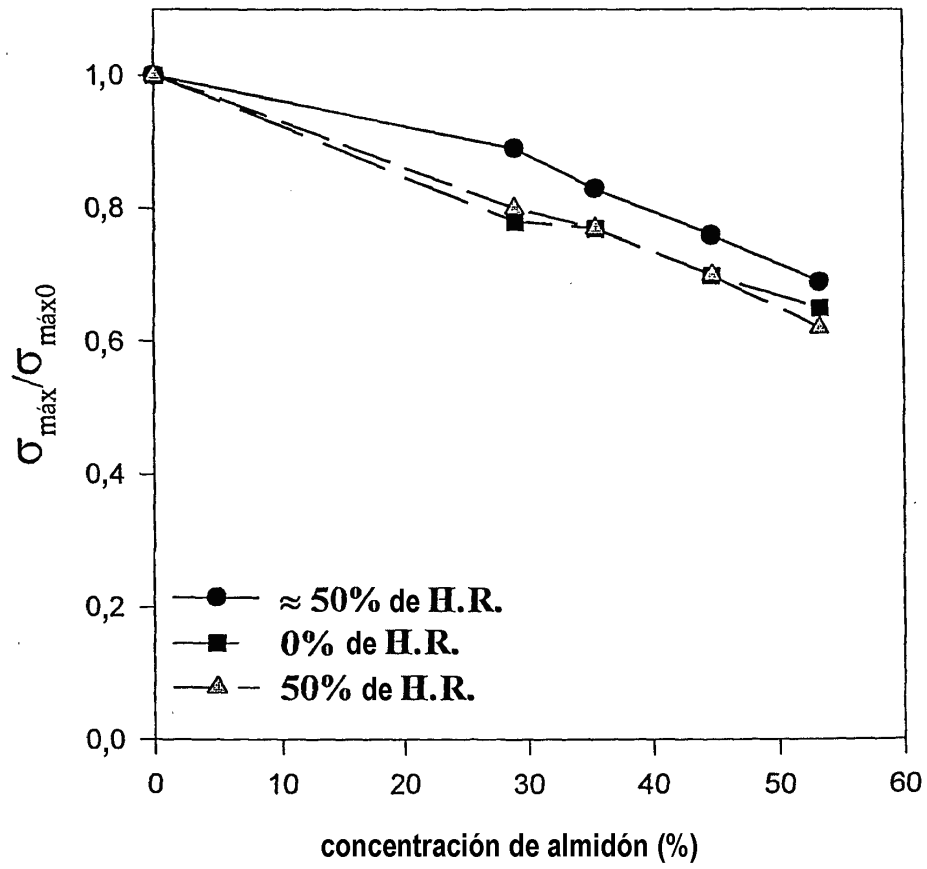


FIG. 10