

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 262**

51 Int. Cl.:

C08B 30/12 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2001 E 10185242 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2380915**

54 Título: **Material de almidón termoplástico resistente a la deformación en agua y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

11.12.2000 DE 10062848

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

28.08.2015

73 Titular/es:

**UNITED BIOPOLYMERS, S.A. (100.0%)
Parcqe Industrial e Empresarial da Figueira da
Foz Praca das Oliveiras, Lote 126 - Lavos
3090-451 Figueira da Foz, PT**

72 Inventor/es:

**BERGER, WERNER;
JEROMIN, LUTZ;
MONDSCHHEIN, ANKE y
OPITZ, GUNTRAM**

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 544 262 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

Material de almidón termoplástico resistente a la deformación en agua y procedimiento para producirlo

[0001] La invención se refiere a un material de almidón termoplástico resistente a la deformación en agua, a base de almidón natural, y a un procedimiento para su producción. A partir de los materiales de almidón según la invención pueden producirse en máquinas de procesamiento termoplástico convencionales, en función de la composición del producto, piezas moldeadas por inyección, piezas de embutición profunda, piezas moldeadas por soplado y láminas.

[0002] En los últimos años se han dado a conocer numerosos procedimientos para la producción y conformación de almidón termoplástico (ATP), solo o en una mezcla o masa fundida o combinación de polímeros. Estos trabajos se realizaron con el objetivo de desarrollar campos de aplicación nuevos o ampliados para materias primas susceptibles de regenerarse.

[0003] Ya se conoce el método de, mediante extrusoras de dos árboles convencionales y en un intervalo de temperaturas de 120-190° C, disgregar por medios termo-mecánicos la estructura granulosa del almidón natural en primer lugar con proporciones definidas de agentes desestructurantes (10 a 30% en peso) agua y/o alcoholes polifuncionales inferiores, como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, glicerol, 1,3-butandiol, diglicérido, éteres correspondientes, pero también compuestos como por ejemplo dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilurea, dimetilacetamida y/u otros aditivos, para obtener un material termoplástico.

Este proceso se denomina en la bibliografía (R. L. Shogren y colaboradores: Starch/Stärke 45 [1993] 276 . 280) desestructuración del almidón y está caracterizado por la pérdida del orden y la cristalinidad del almidón natural. Sin embargo, el material puro así producido, que puede conformarse por medios termoplásticos, ha resultado ser hasta ahora técnicamente inutilizable como material de construcción autónomo debido a su procesabilidad limitada, su insuficiente resistencia a la deformación en agua y sus alteraciones condicionadas por el clima.

Para mejorar la procesabilidad y la resistencia a la deformación en agua, muchas propuestas se dedican a la adición por mezcla de polímeros resistentes al agua producidos sintéticamente, como por ejemplo polietileno, polipropileno o (co)poliésteres alifáticos, copoliésteres alifático-aromáticos, poliésteramidas, poliésteruretanos y/o mezclas, como componente de mezcla para el almidón. Sin embargo, aquí existe el problema de que la compatibilidad entre los componentes poliméricos es insuficiente y el carácter biodegradable o también la estructura de costes se vuelven desfavorables.

Otras propuestas incluyen la derivación del almidón, como por ejemplo acetato de almidón para la producción de una materia sintética termoplástica (DE 19633474, EP 0603837, DE 19515477, DE 19805367, US 5367067). En función del grado de sustitución, se requieren plastificadores y se pierde el carácter biodegradable.

[0004] El estado actual de la técnica está documentado detalladamente en la literatura. A modo de referencia remitimos a la publicación de R.F.T. Stepto y colaboradores "Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water" Chimia 41 (1987) nº 3, p. 76-81 y la bibliografía citada en la misma, así como a modo de ejemplo a las patentes DE 4116404, EP 0327505, DE 4038732, US 5106890, US 5439953, DE 4117628, WO 94/04600, DE 4209095, DE 4122212, EP 0404723 o EP 407350.

En numerosas solicitudes de patente, como por ejemplo DE 4032732, DE 19533800, DE 19750846, se describen mezclas de ATP con un polímero resistente al agua, así como la producción de un componente que actúa de mediador de compatibilidad. La solicitud de patente DE 1993867.2 incluye un procedimiento para la producción de una mezcla de almidón termoplástica mediante la extrusión reactiva de una mezcla de almidón natural en presencia de un catalizador ácido y al menos un polímero hidrófobo, bajo adición de un componente hidrolizado, a base de acetato de polivinilo, y de alcoholes polifuncionales inferiores y/o agua, que conduce a una mejora considerable de las propiedades del producto y a un aumento de la estabilidad de proceso.

[0005] Hasta ahora no era posible producir materiales resistentes a la deformación en agua compuestos de almidón puro con materiales auxiliares de bajo peso molecular. Los productos de almidón económicamente relevantes requerían la derivatización química del almidón o la adición por mezcla de materiales poliméricos sintéticos. La adición por mezcla de materiales poliméricos sintéticos requería además una mediación de compatibilidad, sin que la proporción de almidón en el producto total sobrepasase un valor definido.

[0006] El documento WO90/10019 se refiere a un procedimiento para la producción de almidón homogeneizado parcialmente recristalizado, en el que el primer lugar se destruye la estructura helicoidal del almidón mediante un calentamiento a temperaturas entre 177° C y 190° C.

[0007] El documento EP0757070 A2 describe un procedimiento para el tratamiento ulterior de artículos moldeados por inyección a partir de productos de almidón con una solución acuosa de sulfato de amonio o sulfato de magnesio o con una mezcla de agua y un disolvente miscible con el agua.

[0008] Por lo tanto, partiendo de las metas ecológicas de aprovechar aun más las materias primas susceptible de regenerarse y producir económicamente productos compatibles con el medio ambiente, el objetivo de la invención es crear un material de almidón termoplástico resistente a la deformación en agua, a base de almidón natural.

Se descubrió sorprendentemente que es posible obtener un material de almidón termoplástico resistente a la deformación en el agua mediante una extrusión de almidón natural con agua como agente desestructurante en una proporción de un 30 a un 60% en peso, en relación con la cantidad de almidón natural empleada, en una extrusora de dos árboles, en un intervalo de temperaturas de 70 a 105° C, y un almacenamiento subsiguiente para la retrogradación con el fin de que se formen superestructuras resistentes al agua.

[0009] Los almidones naturales están basados en almidón de tubérculos, tal como el almidón de patata, en almidón de cereales, tales como almidón de maíz o almidón de trigo, o de leguminosas tal como almidón de guisantes.

[0010] Según la invención, el material de almidón termoplástico resistente a la deformación en el agua se produce extruyendo almidón natural con agua como agente desestructurante en una proporción de un 30 a un 60% en peso, en relación con la cantidad empleada y teniendo en cuenta el contenido en humedad del almidón natural, en una extrusora de husillo doble con una temperatura de cilindro de 70 a 105 °C, preferentemente de 75 - 105 °C, y con una energía mecánica específica (EME) de 200 a 1.500 kJ/kg, preferentemente de 300 a 1.000 kJ/kg, para formar un cordón y, después de su granulación, almacenarlo para la retrogradación, con humedades del aire altas > 80% y tiempos de almacenamiento de 1 a 24 h, herméticamente cerrado hasta su elaboración posterior. La extrusión se realiza aquí ventajosamente con un tiempo de permanencia de, al menos, 2 minutos.

[0011] Para la retrogradación, con el fin de formar superestructuras resistentes al agua, el material de almidón extrudido y granulado se almacena con humedades del aire altas > 80% y tiempos de almacenamiento de 1 a 24 h, preferentemente de 5 a 10 h.

[0012] Como agentes desestructurantes se emplean agua y en caso dado adicionalmente alcoholes polifuncionales inferiores seleccionados entre etilenglicol, propilenglicol, glicerol, 1,3-butandiol, diglicérido, éteres correspondientes, y/o compuestos seleccionados entre dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilurea y dimetilacetamida. En el caso de la utilización de agua como agente desestructurante se tiene en cuenta el contenido en agua del almidón natural para calcular la proporción de agente desestructurante.

[0013] El agua y la glicerina empleadas como agentes desestructurantes reducen, en función de la concentración, la temperatura de transición vítrea del almidón e influyen en la reorganización de los componentes amilosa y amilopectina del almidón.

[0014] Durante el proceso de hinchamiento en un intervalo de temperaturas de 70 a 105 °C y por ejemplo con un 50% en peso de agua, en relación con la cantidad empleada, el grano de almidón se hincha y forma un gel moldeable compuesto de una red tridimensional de amilosa y amilopectina. En el curso del hinchamiento, la amilosa lineal se difunde saliendo del grano de almidón granular, se disuelve parcialmente y forma, en el límite de fase con respecto a la amilopectina, una nueva unidad estructural morfológica. Durante el almacenamiento, el material experimenta una retrogradación y alcanza un estado de mayor organización, que es resistente a la deformación en agua.

[0015] Por medio de los siguientes ejemplos de realización se explica la invención más detalladamente: En una mezcladora de alta velocidad se mezclaron:

- 99,5 g de almidón natural de patata con un contenido en agua del 18% (Superior, Emsland-Stärke GmbH)
- 0,5 g de ácido silícico precipitado (Tixosil 38AB, Rhodia GmbH)

para obtener un polvo con una buena capacidad de corrimiento.

[0016] La mezcla en polvo y la mezcla dosificada en líquido compuesta de 19,1 g de glicerina y 80,9 g de agua se extrudieron en una razón de masa de 63,3 : 36,7 mediante una extrusora de husillo doble sincrónica (ZE 25, firma Berstorff, L = 32xD), con una temperatura de cilindro de 90 °C, una velocidad de husillo de 100 min⁻¹ y un caudal másico de 2,4 kg/h, para formar un cordón compacto. Tras la granulación, el material se almacenó cerrado herméticamente con el fin de impedir una variación del contenido en agua.

[0017] Transcurridas > 24 h, el granulado se extrudió de nuevo con la extrusora arriba descrita, equipada con una boquilla de ranura ancha, con una temperatura de cilindro de 90 a 110 °C, y se conformó en una lámina plana.

[0018] Se analizaron y evaluaron el material de almidón así producido, materiales de almidón producidos de igual manera de acuerdo con las recetas indicadas en las tablas 1 a 3 y láminas planas producidas a partir de los mismos.

Determinación de la solubilidad/capacidad de hinchamiento

[0019] Unas muestras de cordón (longitud 30 mm, Ø 3 mm) se dejan en agua durante 24 h a temperatura ambiente. Después de tamponar el agua adherida superficialmente se determinó el aumento de masa de la muestra y, teniendo en cuenta la masa en seco de la muestra, se calculó la capacidad de hinchamiento. A continuación, las muestras hinchadas se secaron durante 12 h a 120 °C hasta alcanzar un peso constante. A partir de esta masa se determinó la parte disuelta en agua de la muestra original.

Determinación de la resistencia al agua de las láminas planas

[0020] Se dejan unas muestras de las láminas planas (longitud = 100 mm, anchura 30 mm) en agua durante 24 h a temperatura ambiente y se evalúa su estado visualmente. Las láminas resistentes al agua estaban algo hinchadas, pero aún mostraban su forma original y presentaban cierta resistencia mecánica. Las muestras no resistentes al agua se hinchan mucho, se descomponen durante su permanencia en el agua y no presentan ninguna resistencia mecánica.

[0021] En las tablas 1 a 3 se indican los siguientes criterios de evaluación:

++ = muestra de lámina casi inalterada

+ = hinchamiento de la lámina conservando su estabilidad mecánica

ES 2 544 262 T3

- = hinchamiento y descomposición de la lámina (por ejemplo, la muestra no puede sacarse del agua sin destruirla)

5 EME = Aportación de energía mecánica específica

[0022] La aportación de energía mecánica específica al material de extrusión durante la extrusión puede estimarse, conociendo el par (suma de los pares de ambos husillos), de acuerdo con la siguiente ecuación.

10
$$EME = (2\pi * M * n) / m$$

EME ... Aportación de energía mecánica específica

M ... Par en Nm

15 n ... velocidad de husillo en min^{-1}

m ... caudal en kg/h

20 **[0023]** Las tablas 1 y 2 incluyen valores de resultados de material de almidón a base de almidón de patata con distintas proporciones de almidón y agente desestructurante.

25 Tabla 1: Resistencia al agua, solubilidad y capacidad de hinchamiento de almidón termoplástico, producido a partir de almidón de patata, agua y glicerina - variación de las proporciones de glicerina y agua, temperatura de extrusión = 90 °C, caudal 2,4 kg/h

Nº	Almidón de patata (absoluto) [%]	H ₂ O [%]	Glicerina [%]	Tixosil [%]	EME [kJ/kg]	Solubilidad [%]	Capacidad hinchamiento [%]	Resistencia al agua
1	44,5	55	0	0,5	314	1,0	6	++
2	49,5	50	0	0,5	471	1,6	12	++
3	51,7	48	0	0,3	550	1,7	13	++
4	54,5	45	0	0,5	785	0	18	++
5	59,5	40	0	0,5	989	0	20	++
6	49,5	45	5	0,5	518	4,4	16	++
7	59,5	35	5	0,5	1.146	3,3	24	+
8	51,7	41	7	0,3	393	5,1	22	++
9	49,5	40	10	0,5	628	8,0	16	++
10	59,5	30	10	0,5	1.335	12,7	28	+

ES 2 544 262 T3

Tabla 2: Resistencia al agua, solubilidad y capacidad de hinchamiento de almidón termoplástico, producido a partir de almidón de patata, agua y glicerina - variación de los parámetros del procedimiento (temperatura, velocidad de husillo)

5

Receta: 51,7% de almidón de patata (absoluto) / 41% de agua / 7% de glicerina / 0,3% de Tixosil 38AB

Nº	Temperatura de extrusión [°C]	EME [kJ/kg]	Solubilidad [%]	Capacidad de hinchamiento [%]	Resistencia al agua
11	60	2.199	12,4	107	-
12	70	942	9,8	21	++
13	70	1.885	13,5	95	-
14	90	251	11,2	30	++
15	90	393	5,1	22	++
16	90	707	11,6	26	++
17	90	1.005	8,0	22	++
18	100	Extrusora fija debido a par > 200 Nm			
19*	110	3.416	23,3	140	-

*) contiene el doble de cantidad de glicerina

[0024] La tabla 3 incluye valores de resultados de materiales de almidón a base de distintos tipos de almidón.

10 Tabla 3: Resistencia al agua, solubilidad y capacidad de hinchamiento de almidón termoplástico, producido a partir de almidón, agua y glicerina - variación del tipo de almidón, efecto de materiales auxiliares de procesamiento,

Receta: 51,7% de almidón (absoluto) / 41% de agua / 7% de glicerina / 0,3% de Tixosil 38AB, temperatura de extrusión = 90°C

Nº	Tipo de almidón	Aditivos	EME [kJ/kg]	Solubilidad [%]	Capacidad hinchamiento [%]	Resistencia al agua
20	Patata	---	393	5,1	22	++
21	Patata	Ácido esteárico 1% + monoestearato de glicerina 1%	550	7,7	10	++
22	90% almidón de patata + 10% amilosa	---	628	8,6	22	+
23	Trigo	---	628	6,4	24	+
24	Trigo + 10% amilosa	---	314	8,7	21	+
25	Amilosa	---	707	10,2	13	++

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir un material de almidón termoplástico resistente a la deformación en agua, caracterizado porque almidón natural es extrudido con agua como agente desestructurante en una proporción de un 30 a 60% en peso, en relación con la cantidad empleada y teniendo en cuenta el contenido en humedad del almidón natural, en una extrusora de husillo doble con una temperatura de cilindro de 70 a 105° C y con una energía mecánica específica (EME) de 200 a 1.500 para formar un cordón, que se granula y almacenándose a continuación para la retrogradación con humedades del aire altas > 80% y tiempos de almacenamiento de 1 a 24 h.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la extrusión se realiza con un tiempo de permanencia de, al menos, 2 minutos.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque como agentes desestructurantes se emplean adicionalmente alcoholes polifuncionales inferiores seleccionados entre etilenglicol, propilenglicol, glicerol, 1,3-butandiol y diglicérido, éteres correspondientes, y/o compuestos seleccionados entre dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilurea y dimetilacetamida.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como almidón natural se utiliza almidón de tubérculos.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citado en la descripción

- DE 19633474 [0003]
- EP 0603837 A [0003]
- DE 19515477 [0003]
- DE 19805367 [0003]
- US 5367067 A [0003]
- DE 4116404 [0004]
- EP 0327505 A [0004]
- DE 4038732 [0004]
- US 5106890 A [0004]
- US 5439953 A [0004]
- DE 4117628 [0004]
- WO 9404600 A [0004]
- DE 4209095 [0004]
- DE 4122212 [0004]
- EP 0404723 A [0004]
- EP 407350 A [0004]
- DE 4032732 [0004]
- DE 19533800 [0004]
- DE 19750846 [0004]
- DE 1993867 [0004]
- WO 9010019 A [0006]
- EP 0757070 A2 [0007]

10

Bibliografía de patentes citada en la descripción

- **R. L. SHOGREN et al.** *Starch/ Stärke*, 1993, vol. 45, 276-. 280 [0003]
- **R.F.T. STEPTO et al.** Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water. *Chimia*, 1987, vol. 41 (3), 76-81 [0004]