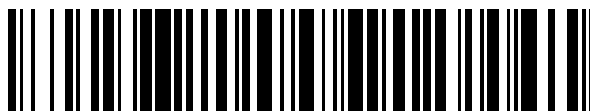


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 881**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2013 PCT/FR2013/051695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009676**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2013 E 13744744 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2872564**

54 Título: **Composición termoplástica a base de almidón que comprende un copolímero de propileno funcionalizado**

30 Prioridad:

13.07.2012 FR 1256814

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

07.11.2016

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**MOREL, FLORIANE;
SAINT-LOUP, RENÉ;
BARTHOMEUF, KÉVIN;
GIMENEZ, JÉRÔME;
SAUTEL, HENRI y
MARCILLE, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 881 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

Composición termoplástica a base de almidón que comprende un copolímero de propileno funcionalizado

Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto una composición a base de poliolefina y de almidón termoplástico con propiedades mejoradas. Esta composición se puede utilizar ventajosamente para la fabricación de cualquier tipo de artículo, en particular de películas.

Estado de la técnica

El desarrollo de plásticos procedentes de recursos biológicos renovables a corto plazo se ha vuelto un imperativo económico, frente al agotamiento y a la subida de los precios de los recursos fósiles tales como el petróleo.

10 Además, estos plásticos son frecuentemente incinerados al final de su vida, lo que implica una liberación de dióxido de carbono que estaba antes almacenado en forma de carbono fósil. Se ha demostrado por la comunidad científica que el dióxido de carbono emitido contribuye fuertemente al calentamiento climático observado durante estas últimas décadas.

15 En el campo de los embalajes, estos fenómenos son particularmente importantes ya que este campo utiliza unas cantidades importantes de material plástico, y los embalajes son raramente reciclados al final de vida, y son generalmente incinerados.

La mayoría de estos embalajes son actualmente realizados a partir de poliolefinas, como el polietileno o el polipropileno.

20 Algunas de estas poliolefinas tienen propiedades reológicas que les permiten ser transformadas, a temperatura relativamente baja, en unos polímeros termoplásticos, en forma de películas monocapas o multicapas.

Las películas así obtenidas tienen unas propiedades muy interesantes de permeabilidad y de resistencia mecánica, y esto en particular para la fabricación de películas y de bolsas de embalaje.

Sin embargo, un inconveniente de estas poliolefinas es que son actualmente obtenidas muy mayoritariamente por polimerización de olefinas de origen petroquímico.

25 Por lo tanto, es necesario desarrollar unos plásticos que pueden ser desarrollados a partir de recursos renovables, denominados "de base biológica", a fin de disminuir las cantidades de plásticos obtenidos a partir de petróleo.

30 Así, se ha propuesto estos últimos años desarrollar unos poliésteres que tengan una temperatura de moldeado próxima a la de las poliolefinas, tales como el polibutilensuccinato, y cuyas propiedades mecánicas de las películas sean también similares. Sin embargo, estos polímeros son biodegradables, lo que hace su uso, en algunas aplicaciones, imposible, en particular en las aplicaciones en las que la duración de vida útil del producto debe ser elevada. Además, el precio de estos polímeros es, en la actualidad, claramente más elevado que el de las poliolefinas.

35 Una de las soluciones consideradas es fabricar unas composiciones a base de almidón termoplástico, estando éste constituido de almidón y de plastificante de este almidón, tal como el glicerol. En efecto, la fabricación de estas composiciones es ventajosa ya que el almidón es uno de los polímeros de base biológica que está naturalmente más extendido en el medioambiente. Sin embargo, estos almidones termoplásticos presentan unas propiedades insuficientes, en particular en términos de resistencia al agua.

40 Para contrarrestar estos inconvenientes, se han desarrollado unas composiciones a base de poliolefina y de almidón plastificado. En estas composiciones, la fase de almidón termoplástico se dispersa en la fase de poliolefina. Estas composiciones presentan numerosas ventajas como, por ejemplo, ser al menos parcialmente de base biológica y tener una resistencia al agua muy mejorada con respecto al almidón termoplástico.

Sin embargo, en estas composiciones, las poliolefinas presentan naturalmente una mala compatibilidad con el almidón termoplástico. Estas composiciones comprenden generalmente, por lo tanto, además una poliolefina funcional que permite mejorar la compatibilidad entre las dos fases.

45 En particular, unas composiciones que pueden servir para la fabricación de películas se han descrito en el documento EP 554939, que tiene por objeto una composición que presenta unos módulos dinámicos G' y disipativos G'' particulares, que comprende polietileno, almidón termoplástico y una poliolefina funcional seleccionada entre un polietileno injertado por anhídrido maleico y un copolímero de etileno que comprende etileno y anhídrido maleico.

50 La patente US 5314934 tiene por objeto una composición útil para la fabricación de películas, siendo esta composición a base de almidón termoplástico, de poliolefina, que es preferiblemente polietileno de alta densidad, y que comprende además una poliolefina funcional que es un terpolímero etileno-acrilato-anhídrido maleico.

El documento WO 2010012041 describe, por su parte, unas composiciones que pueden ser utilizadas para fabricar unas películas, que comprenden polietileno de muy baja densidad, almidón termoplástico y una poliolefina funcional que es un copolímero etileno ácido acrílico.

- 5 En el documento de Bikiaris *et al.*, LDPE/Starch blends compatibilized with PE-gMA copolymers, Journal of Applied Polymer Science, 1998, Vol.70, páginas 1503-1521 también se han descrito diferentes composiciones que comprenden polietileno de baja densidad, polietileno injertado por anhídrido maleico y almidón termoplástico.

El documento WO 2009022195 A1 describe una composición que comprende una poliolefina, almidón termoplástico y una poliolefina funcional. La poliolefina puede ser un polietileno injertado por el anhídrido maleico, un polipropileno injertado por anhídrido maleico o un polibuteno injertado por anhídrido maleico.

- 10 El documento US 2011/0305886 A1 describe una composición termoplástica que puede ser utilizada como capa de superficie en los laminados o revestimientos de suelo, en sustitución del policloruro de vinilo. Esta composición comprende principalmente un copolímero etileno-propileno no injertado, una bio-resina que puede ser almidón termoplástico y con bajas cantidades de un compatibilizante particular constituido de una poliolefina funcionalizada de isotacticidad y de índice de fluidez definido. Esta composición no se utiliza para la fabricación de película y la solicitante ha podido constatar que no era utilizable en la extrusión por soplado de la película.

A pesar de estas propiedades mejoradas con respecto a las composiciones que no comprenden poliolefina funcional, estas composiciones presentan al menos uno de los inconvenientes siguientes.

Algunas de estas composiciones son difícilmente transformables por técnicas conocidas, ya que son demasiado viscosas.

- 20 Además, la resistencia al agua de las composiciones puede ser insuficiente, lo que limita el campo de aplicación, por ejemplo, a utilizaciones en el interior.

Algunas de estas composiciones pueden comprender unas cantidades de almidón termoplástico, y por lo tanto de material de base biológica, bastante limitadas.

- 25 Por otro lado, otro problema es que las composiciones pueden presentar unas propiedades mecánicas mediocres. En efecto, estas composiciones son generalmente frágiles y poco deformables.

Esto es particularmente excluyente para las películas, ya que su insuficiente resistencia a la rotura las impide poder ser utilizadas en numerosas aplicaciones.

- 30 Además, a pesar de que se pueden transformar en películas, estas composiciones no pueden ser utilizadas fácilmente en extrusión por soplado de la película, incluso en la extrusión de películas en matriz plana (en inglés *cast extrusion*). En efecto, utilizando estas composiciones, se pueden observar numerosos orificios (denominados también "lágrimas") en las películas obtenidas.

Se puede constatar también que la película obtenida comprende generalmente unos defectos estéticos, en particular la presencia de geles. Estos fenómenos son exacerbados cuando se transforma la composición en forma de película con una máquina de transformación utilizando altas cadencias industriales.

- 35 Otro inconveniente es que estas composiciones no son siempre adecuadas para la fabricación de películas multicapas.

La solicitante ha llevado a cabo por lo tanto unas investigaciones para resolver estos problemas, y ha encontrado una composición que permite resolver al menos uno de los inconvenientes citados anteriormente.

Resumen de la invención

- 40 La invención tiene así por objeto una composición termoplástica que comprende:

- * al menos un almidón;
- * al menos un plastificante del almidón;
- * al menos un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,910 y 0,935;
- * al menos una poliolefina funcional;

- 45 siendo dicha poliolefina funcional un copolímero de propileno y al menos una segunda alfa-olefina, que comprende además al menos un compuesto funcional portador de al menos una función polar, comprendiendo dicho copolímero con respecto a su masa total, del 45 al 95% en masa de unidades procedentes del propileno.

Sin estar ligado a ninguna teoría, la solicitante explica estas mejores propiedades por el hecho de que esta poliolefina funcional particular se une muy bien con el almidón termoplástico dentro de la composición termoplástica,

y esto a pesar de que la naturaleza química de la poliolefina funcional sea muy diferente de la del almidón o del plastificante del almidón.

De ello se deduce que la composición tiene propiedades mecánicas mejoradas.

- 5 Por otro lado, esta composición puede ser ventajosamente utilizada para la fabricación de películas, ya que es particularmente muy transformable en películas, incluso en máquinas de moldeado de películas, tales como las extrusoras por soplado de película, incluso las extrusoras de película de matriz plana.

La poliolefina funcional se puede obtener por diferentes métodos, bien por polimerización del compuesto funcional con el propileno y la segunda alfa-olefina, o bien por injerto del compuesto funcional en un copolímero de propileno y de una segunda alfa-olefina.

- 10 El compuesto funcional portador de una función polar presenta preferentemente, antes de la polimerización o del injerto, un momento bipolar superior a 1, preferentemente superior a 2, muy preferiblemente superior a 3 Debyes.

Según una variante, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:

* del 45 al 95% de propileno;

* del 4 a 40% de alfa-olefina diferente del propileno;

- 15 * más del 0% y menos del 20% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.

Según una variante ventajosa, la poliolefina funcional puede comprender, con respecto a su masa total:

* del 55 al 95% de propileno;

* del 4 al 40% de alfa-olefina distinta del propileno;

- 20 * del 0,05% al 10% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, alfa-olefina y compuesto funcional el 100%.

Preferiblemente, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:

* del 70 al 94% de propileno;

* del 5 al 25% de alfa-olefina diferente del propileno;

- 25 * del 0,1% al 5% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, alfa-olefina y compuesto funcional el 100%.

Muy preferiblemente, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:

* del 78 al 92,5% de propileno;

* del 6,5 al 20% de alfa-olefina diferente del propileno;

- 30 * del 0,5% al 2% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, alfa-olefina y compuesto funcional el 100%.

La composición según la invención comprende, además, al menos un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,910 y 0,935.

- 35 Este polietileno presente se puede seleccionar entre el polietileno de muy baja densidad, el polietileno de baja densidad, el polietileno de baja densidad lineal o una mezcla de estos polímeros.

Así, la composición comprende ventajosamente, con respecto a su masa total, entre el 0 y el 85% de polietileno, por ejemplo entre el 5 y el 80%, ventajosamente del 20 al 60%.

El plastificante del almidón se puede seleccionar entre el glicerol, el sorbitol, el manitol, el maltitol, unos oligómeros de estos polioles, el polietilenglicol, la urea o una mezcla de estos plastificantes.

- 40 La composición comprende ventajosamente, con respecto a su masa total, del 5 al 40% de plastificante, ventajosamente del 8 al 30%.

La composición comprende ventajosamente, con respecto a su masa total, del 5 al 40% de almidón, ventajosamente del 8 al 35%.

Ventajosamente, la composición comprende, con respecto a su masa total, del 5 al 90% de poliolefina funcional, ventajosamente del 10 al 30%.

- 5 Ventajosamente, la composición comprende además entre el 0 y el 20% de constituyente opcional distinto del almidón, el plastificante del almidón, la poliolefina funcional y el polietileno, pudiendo este constituyente opcional ser seleccionado entre los polímeros y los aditivos.

Según una variante, la composición comprende, con respecto a su masa total:

* del 5 al 40% de almidón, ventajosamente del 8 al 35%;

- 10 * del 5 al 40% de plastificante, ventajosamente del 8 al 30%;

* del 5 al 90% de poliolefina funcional, ventajosamente del 10 al 30%;

* entre el 5 y el 85% de polietileno, por ejemplo entre el 5 y el 80%, ventajosamente del 20 al 60%;

* eventualmente entre el 0 y el 20% de un constituyente opcional distinto del almidón, el plastificante del almidón, la poliolefina funcional y el polietileno, por ejemplo de un aditivo;

- 15 siendo la suma de los constituyentes el 100%.

La composición puede también comprender, como constituyente opcional, un aditivo que actúa como agente de unión entre el almidón, el plastificante y/o la poliolefina funcional. Este agente de unión se puede seleccionar entre los compuestos portadores de al menos dos funciones, libres o enmascaradas, idénticas o diferentes, seleccionadas entre las funciones isocianatos, carbamoilcaprolactamas, aldehídos, epóxidos, halógenos, ácidos protónico, anhídridos de ácido, halogenuros de acilo, oxiclururos, trimetafosfatos, alcoxisilanos y combinaciones de éstas.

- 20 Este agente de unión permite mejorar aún más las propiedades mecánicas y el moldeo de la composición en forma de película.

La función polar comprendida en la poliolefina funcional se puede obtener por polimerización o injerto de un compuesto funcional. Este compuesto funcional es portador de una función polar y comprende preferiblemente al menos un doble enlace carbono-carbono. Está preferiblemente seleccionado entre los anhídridos de ácido carboxílico insaturados, los ácidos carboxílicos insaturados, los oxiranos insaturados y los silanos insaturados, preferiblemente el anhídrido maleico.

- 25

La poliolefina funcional se puede obtener mediante diferentes métodos, bien por polimerización del compuesto funcional con el propileno y la segunda alfa-olefina, o bien por injerto del compuesto funcional en un copolímero de propileno y de alfa-olefina.

- 30

Preferiblemente, la poliolefina funcional se obtiene por injerto de un copolímero de propileno y de una segunda alfa-olefina por un compuesto funcional. Dicho de otra manera, la poliolefina funcional es preferiblemente un copolímero de propileno y de alfa-olefina injertado por un compuesto funcional. Este último se puede seleccionar entre los anhídridos de ácido carboxílico insaturados, los ácidos carboxílicos insaturados, los oxiranos insaturados y los silanos insaturados, preferiblemente el anhídrido maleico.

- 35

Este copolímero de propileno y de alfa olefina puede ser un copolímero de bloques o un copolímero estadístico.

Ventajosamente, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total, del 0,1 al 5% en masa de compuesto funcional, ventajosamente del 0,5 al 2% en masa.

La segunda alfa-olefina de la poliolefina funcional se selecciona preferiblemente entre el etileno y el 1-buteno.

- 40 Preferiblemente, la poliolefina funcional comprende del 80 al 93% en masa de propileno con respecto a su masa total.

La poliolefina funcional puede tener una densidad que va de 0,855 a 0,900, por ejemplo de 0,860 a 0,880.

La poliolefina funcional presenta ventajosamente un índice de fluidez en estado fundido (MFI)(2,16kg, 190°C, ASTM D-1238) que va de 1 a 50 g/10 min., por ejemplo de 5 a 30 g/10 min.

- 45 La poliolefina funcional de la composición presenta ventajosamente una temperatura de fusión de 40°C a 140°C, por ejemplo de 60°C a 100°C.

Cuando se observa la morfología de la composición según la invención, por ejemplo por microscopía electroquímica de barrido, esta composición se presenta generalmente en forma de dispersiones de dominios de almidón

termoplástico en una fase continua de poliolefina. Ventajosamente, al menos el 90% en número de dominios de almidón plastificado tiene un tamaño inferior a 1 μm , preferiblemente inferior a 0,8 μm .

5 Otro objeto de la invención se refiere a una película que comprende la composición según la invención. En efecto, como se ha explicado anteriormente, la composición según la invención presenta una muy buena transformabilidad en película y las propiedades de la película obtenida, en particular sus propiedades mecánicas y de aspecto, son excelentes.

Las propiedades de dicha composición le permiten ser ventajosamente utilizada para la fabricación de películas monocapas o multicapas.

10 La composición según la invención puede ser fabricada muy simplemente, por ejemplo mediante un procedimiento que comprende al menos una etapa de mezcla en estado fundido o ablandado de los diferentes constituyentes y una etapa de recuperación de la composición.

Se precisa que las diferentes variantes de la invención presentadas anteriormente y a continuación son, por supuesto, combinables entre sí.

Descripción detallada de la invención

15 La invención tiene por objeto una composición termoplástica que comprende:

* al menos un almidón;

* al menos un plastificante del almidón;

* al menos un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,910 y 0,935;

* al menos una poliolefina funcional tal como se ha definido anteriormente.

20 Una composición termoplástica es una composición que, de manera reversible, se reblandece bajo la acción del calor y se endurece cuando se enfría a temperatura ambiente. Presenta al menos una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de la cual la fracción amorfa de la composición está en estado viscoso quebradizo, y por encima de la cual la composición puede sufrir unas deformaciones plásticas reversibles. La temperatura de transición vítrea o una, al menos, de las temperaturas de transición vítrea de la composición termoplástica a base de almidón de la presente invención, está preferentemente comprendida entre -150°C y 30°C . Esta composición a base de almidón puede, por supuesto, ser moldeada mediante los procedimientos utilizados tradicionalmente en transformación del plástico, tales como la extrusión, la inyección, el moldeo, el soplado y el calandrado. Su viscosidad, medida a una temperatura de 100°C a 200°C , está generalmente comprendida entre 10 y 10^6 Pa.s.

25 El almidón comprendido en la composición puede ser de cualquier tipo. Si se desea obtener una composición de más bajo coste, el almidón preferiblemente utilizado para la fabricación de la composición es un almidón granular, preferentemente un almidón natural.

30 Se entiende aquí por "almidón granular" un almidón natural o modificado físicamente, químicamente o por vía enzimática, que ha conservado, dentro de los gránulos de almidón, una estructura semicristalina similar a la demostrada en los granos de almidón presentes naturalmente en los órganos y tejidos de reserva de los vegetales superiores, en particular en las semillas de cereales, las semillas de leguminosas, los tubérculos de patata o de mandioca, las raíces, los bulbos, los tallos y los frutos. En estado natural, los granos de almidón presentan un porcentaje de cristalinidad que varía del 15 al 45%, y que depende esencialmente del origen botánico del almidón y del tratamiento eventual que ha sufrido.

35 El almidón granular, dispuesto bajo una luz polarizada, presenta una cruz negra característica, denominada cruz de Malta, típica del estado granular.

Según la invención, el almidón granular puede proceder de cualquier origen botánico, incluso un almidón granular rico en amilosa o, a la inversa, rico en amilopectina (wazy). Puede tratarse de almidón natural de cereales tales como el trigo, el maíz, la cebada, el triticale, el sorgo o el arroz, de tubérculos tales como la patata o la mandioca, o de leguminosas tales como el guisante y la soja, y de mezclas de tales almidones.

40 Según una variante, el almidón granular es un almidón hidrolizado por vía ácida, oxidante o enzimática, o un almidón oxidado. Puede tratarse de un almidón comúnmente denominado almidón fluidificado, o dextrina blanca.

45 Según otra variante, puede tratarse también de un almidón modificado por vía fisicoquímica, pero que ha conservado esencialmente la estructura del almidón natural de partida, como en particular los almidones esterificados y/o eterificados, en particular modificados por acetilación, hidroxipropilación, cationización, reticulación, fosfatación, o succinación, o los almidones tratados en medio acuoso a baja temperatura (en inglés "annealing"). Preferentemente, el almidón granular es un almidón natural, hidrolizado, oxidado o modificado, en particular de maíz, de trigo o de guisante. El almidón granular presenta generalmente un porcentaje de solubles a 20°C en agua

desmineralizada, inferior al 5% en masa. Está preferentemente casi insoluble en agua fría.

Según una segunda variante, el almidón seleccionado como almidón útil para la fabricación de la composición es un almidón hidrosoluble, que puede proceder también de cualquier origen botánico, incluyendo un almidón hidrosoluble rico en amilosa o, a la inversa, rico en amilopectina (waxy). Este almidón hidrosoluble se puede introducir sustituyendo parcial o totalmente el almidón granular.

Se entiende, en el sentido de la invención por "almidón hidrosoluble", cualquier compuesto de almidón que presenta, a 20°C y bajo agitación mecánica durante 24 horas, una fracción soluble en agua desmineralizada al menos igual al 5% en peso. Esta fracción soluble es preferentemente superior al 20% en peso y en particular superior al 50% en peso. Por supuesto, el almidón hidrosoluble puede ser totalmente soluble en agua desmineralizada (fracción soluble = 100%). Tales almidones hidrosolubles pueden ser obtenidos por pregelatinización sobre tambor, por pregelatinización sobre extrusora, por atomización de una suspensión o de una solución de almidón, por precipitación por un no-disolvente, por cocción hidrotérmica, por funcionalización química u otro. Se trata en particular de un almidón pregelatinizado, extruido o atomizado, de una dextrina altamente transformada (denominada también dextrina amarilla), de una maltodextrina, de un almidón funcionalizado o de una mezcla cualquiera de estos productos.

Los almidones pregelatinizados pueden ser obtenidos por tratamiento hidrotérmico de gelatinización de almidones naturales o de almidones modificados, en particular por cocción por vapor, cocción "jet-cooker", cocción sobre tambor, cocción en sistemas de mezcladora/extrusora y después secado, por ejemplo en estufa, por aire caliente sobre lecho fluidizado, sobre tambor rotativo, por atomización, por extrusión o por liofilización. Tales almidones presentan generalmente una solubilidad en agua desmineralizada a 20°C superior al 5% y más generalmente comprendida entre el 10 y el 100% y un porcentaje de cristalinidad en almidón inferior al 15%, generalmente inferior al 5% y generalmente inferior al 1%, incluso nulo. A título de ejemplo, se pueden citar los productos fabricados y comercializados por la solicitante bajo el nombre de marca PREGEFLO®.

Las dextrinas altamente transformadas pueden ser preparadas a partir de almidones naturales o modificados, por dextrinificación en medio ácido poco hidratado. Puede tratarse en particular de dextrinas blancas solubles o de dextrinas amarillas. A título de ejemplo, se pueden citar los productos STABILYS® A 053 y TACKIDEX® C072 fabricados y comercializados por la solicitante. Tales dextrinas presentan en el agua desmineralizada a 20°C, una solubilidad comprendida generalmente entre el 10 y el 95% y una cristalinidad en almidón inferior al 15% y generalmente inferior al 5%.

Las maltodextrinas pueden ser obtenidas por hidrólisis ácida, oxidante o enzimática de almidones en medio acuoso. Pueden presentar en particular una dextrosa equivalente (DE) comprendida entre 0,5 y 40, preferentemente entre 0,5 y 20 y mejor aún entre 0,5 y 12. Tales maltodextrinas son, por ejemplo, fabricadas y comercializadas por la solicitante bajo la denominación comercial GLUCIDEX® y presentan una solubilidad en agua desmineralizada a 20°C generalmente superior al 90%, incluso próxima del 100%, y una cristalinidad en almidón generalmente inferior al 5% y normalmente casi nula.

Los almidones pueden ser obtenidos a partir de un almidón natural o modificado. La funcionalización puede, por ejemplo, ser realizada por esterificación o eterificación a un nivel suficientemente elevado para conferirle una solubilidad en agua. Tales almidones funcionalizados presentan una fracción soluble tal como se ha definido anteriormente, superior al 5%, preferentemente superior al 10%, mejor aún superior al 50%.

La funcionalización puede obtenerse en particular por acetilación en fase acuosa con el anhídrido acético, por reacción con unos anhídridos mixtos, por hidroxipropilación en fase adhesiva, por cationización en fase seca o fase adhesiva, por anionización en fase seca o en fase adhesiva, por fosfatación o succinilación. Los almidones altamente funcionalizados hidrosolubles obtenidos pueden presentar un grado de sustitución comprendido entre 0,01 y 3, y mejor aún comprendido entre 0,05 y 1.

Preferentemente, los reactivos de modificación o de funcionalización del almidón son de origen renovable.

Según otra variante ventajosa, el almidón hidrosoluble es un almidón hidrosoluble de maíz, de trigo o de guisante, o un derivado hidrosoluble de estos.

Además, presenta ventajosamente un bajo contenido en agua, generalmente inferior al 10%, preferentemente inferior al 5%, en particular inferior al 2,5%, en peso, e idealmente inferior al 0,5%, incluso inferior al 0,2% en peso.

Según una tercera variante, el componente de almidón seleccionado para la preparación de la composición es un almidón organomodificado, preferentemente organosoluble, que puede proceder también de cualquier origen botánico, incluso un almidón organomodificado, preferentemente organosoluble, rico en amilosa o, a la inversa, rico en amilopectina (waxy). Este almidón organosoluble puede ser introducido en sustitución parcial o total del almidón granular o del almidón hidrosoluble.

Se entiende en el sentido de la invención por "almidón organomodificado" cualquier componente de almidón distinto de un almidón granular o un almidón hidrosoluble según las definiciones dadas anteriormente. Preferentemente, este

- almidón organomodificado es casi amorfo, es decir que presenta un porcentaje de cristalinidad en almidón inferior al 5%, generalmente inferior al 1% y en particular nulo. Es asimismo preferentemente "organosoluble", es decir que presenta a 20°C, una fracción soluble en un disolvente seleccionado entre el etanol, el acetato de etilo, el acetato de propilo, el acetato de butilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de propileno, el glutarato de dimetilo, el citrato de trietilo, los ésteres dibásicos, el dimetilsulfóxido (DMSO), la dimetilisosorbida, el triacetato de glicerilo, el diacetato de isosorbida, el dioleato de isosorbida, y los ésteres metílicos de aceites vegetales, al menos igual al 5% en peso. Esta fracción soluble es preferentemente superior al 20% en peso y en particular superior al 50% en peso. Por supuesto, el almidón organosoluble puede ser totalmente soluble en uno o varios de los disolventes indicados antes (fracción soluble = 100%).
- 5 El almidón organomodificado se puede utilizar según la invención en forma sólida, incluso que presenta un contenido en agua poco elevado, a saber inferior al 10% en peso. Puede ser, en particular, inferior al 5%, en particular inferior al 2,5% en peso e idealmente inferior al 0,5%, incluso inferior al 0,2% en peso.
- 10 El almidón organomodificado utilizable en la composición según la invención puede ser preparado por una funcionalización de los almidones naturales o modificados tales como los presentados anteriormente. Esta funcionalización se puede realizar, por ejemplo, por esterificación o eterificación a un nivel suficientemente elevado para hacerlo esencialmente amorfo y para conferirle una insolubilidad en agua y preferentemente una solubilidad en uno de los disolventes orgánicos anteriores. Tales almidones funcionalizados presentan una fracción soluble tal como se ha definido anteriormente, superior al 5%, preferentemente superior al 10%, mejor aún superior al 50%. La funcionalización se puede obtener en particular por acetilación en fase disolvente por el anhídrido acético, injerto, por ejemplo en fase disolvente o por extrusión reactiva de anhídridos de ácidos, de anhídridos mixtos, de cloruros de ácidos grasos, de oligómeros de caprolactonas o de lactidas, hidroxipropilación y reticulación en fase adhesiva, cationización y reticulación en fase seca o en fase adhesiva, anionización por fosfatización o succinilación, y reticulación en fase seca o en fase adhesiva, sillación, telomerización de butadieno. Estos almidones altamente funcionalizados organomodificados, preferentemente organosolubles, pueden ser en particular unos acetatos de almidones, de dextrinas o de maltodextrinas o unos ésteres grasos de estas materias de almidón (almidones, dextrinas, maltodextrinas) con unas cadenas grasas de 4 a 22 carbonos, presentando el conjunto de estos productos preferentemente un grado de sustitución (DS) comprendido entre 0,5 y 3,0, preferentemente comprendido entre 0,8 y 2,8 y en particular comprendido entre 1,0 y 2,7.
- 15 20 25 Puede tratarse, por ejemplo, de hexanoatos, de octanoatos, de decanoatos, de lauratos, de palmitatos, de oleatos y de estearatos de almidón, de dextrinas o de maltodextrinas, en particular que presenta un DS comprendido entre 0,8 y 2,8.
- 30 Según otra variante ventajosa, el almidón organomodificado es un almidón organomodificado de maíz, de trigo o de guisante o un derivado organomodificado de éstos.
- 35 La composición comprende, con respecto a su masa total, del 5 al 40% en masa de almidón. Preferentemente, la composición comprende del 8 al 35% de almidón.
- La composición comprende además un plastificante del almidón, que tiene como función desestructurar el almidón. Este plastificante puede ser de cualquier tipo y se selecciona ventajosamente entre el glicerol, el sorbitol, el manitol, el maltitol, unos oligómeros de estos polioles, el polietilenglicol, la urea o una mezcla de estos plastificantes.
- 40 El plastificante presenta de manera ventajosa una masa molar inferior a $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, y en particular inferior a $400 \text{ h}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 45 El plastificante del almidón, muy particularmente cuando este último está organomodificado, se selecciona preferentemente entre los ésteres metílicos, etílicos o los ésteres grasos de ácidos orgánicos tales como los ácidos láctico, cítrico, succínico, adípico y glutárico y los ésteres acéticos o ésteres grasos de mono-alcoholes, dioles, trioles, o polioles tales como el etanol, el dietilenglicol, el glicerol y el sorbitol. A título de ejemplo, se puede citar el diacetato de glicerol (diacetina), el triacetato de glicerol (triacetina), el diacetato de isosorbida, el dioctanoato de isosorbida, el dioleato de isosorbida, el dilaurato de isosorbida, los ésteres de ácidos dicarboxílicos o ésteres dibásicos (DBE del inglés "dibasic esters") y las mezclas de estos productos.
- 50 El plastificante está generalmente presente en la composición a razón de 1 a 150 partes en peso, preferentemente a razón de 10 a 120 partes en peso y en particular a razón de 25 a 120 partes en peso para 100 partes en peso de almidón.
- La composición comprende, con respecto a su masa total, del 5 al 40% de al menos un plastificante del almidón. Preferentemente, la composición comprende del 8 al 30% de plastificante.
- La selección de la poliolefina funcional ha permitido a la solicitante obtener una composición termoplástica con propiedades mejoradas.
- 55 Esta poliolefina funcional es un copolímero obtenido a partir de propileno y de al menos una segunda alfa-olefina, llevando este copolímero además al menos una función polar.

- La función polar comprendida en la poliolefina funcional se obtiene con la ayuda de un compuesto funcional. Este compuesto funcional comprende, preferiblemente, al menos un doble enlace carbono-carbono. Se selecciona preferiblemente entre los anhídridos de ácido carboxílicos insaturados, los ácidos carboxílicos insaturados, los oxiranos insaturados y los silanos insaturados, preferiblemente el anhídrido maleico. La poliolefina funcional se puede obtener por diferentes métodos, bien por polimerización del compuesto funcional con el propileno y la segunda alfa-olefina, bien por injerto del compuesto funcional en un copolímero de propileno y de alfa-olefina.
- Según la invención, cuando un polímero comprende un compuesto funcional, esto significa que el polímero comprende unas unidades procedentes de la polimerización o del injerto de un compuesto de este tipo.
- La poliolefina funcional comprende generalmente, con respecto a su masa total, del 45 al 95% en masa de unidades procedentes del propileno.
- La poliolefina funcional comprende además al menos una segunda alfa-olefina distinta del propileno. Esta se puede seleccionar entre el etileno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-hepteno, el 1-octeno, el 1-noneno y el 1-deceno. Se selecciona ventajosamente entre el etileno o el 1-buteno, preferiblemente el etileno. La poliolefina funcional puede comprender, con respecto a su masa total, del 4 al 40% en masa de unidades procedentes de alfa-olefina diferente del propileno.
- El compuesto funcional portador de al menos una función polar es apto para reaccionar con los demás monómeros comprendidos en la poliolefina funcional o es apto para reaccionar por injerto de una poliolefina a fin de formar una poliolefina funcional útil para la invención.
- El compuesto funcional lleva una función química que presenta un momento dipolar. El compuesto funcional comprende preferiblemente al menos un átomo de oxígeno. Este compuesto funcional es, por ejemplo, un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, un ácido carboxílico insaturado o las sales de este ácido, un éster de ácido carboxílico insaturado, un éster vinílico de ácido carboxílico, un oxirano insaturado o un silano insaturado.
- El anhídrido de ácido carboxílico comprende, preferiblemente, de 4 a 30 átomos de carbono: se puede seleccionar, por ejemplo, entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, y biciclo (2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico.
- El ácido carboxílico insaturado o sus sales comprenden preferiblemente de 2 a 30 átomos de carbono, y pueden ser seleccionados en particular entre el ácido acrílico o el ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos.
- El éster de ácido carboxílico insaturado se selecciona ventajosamente entre los acrilatos de alquilo o los metacrilatos de alquilo, agrupados bajo el mismo término (met)acrilatos de alquilo. Los grupos alquilo de estos (met)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Se pueden citar como grupo alquilo, los grupos metilo, etilo, propilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo,tricosilo, tetracosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo. A título de ejemplo de éster vinílico de ácido carboxílico, se pueden citar el acetato de vinilo, el versatato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo o el maleato de vinilo.
- El oxirano insaturado, también denominado epóxido insaturado, se puede seleccionar entre los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como el alilglicidiléter, el vinilglicidiléter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo, los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como el 2-ciclohexen-4,5-diglicidilcarboxilato, el ciclohexen-4-glicidilcarboxilato, el 5-norbornen-2-metil-2-glicidilcarboxilato y el endo-cis-biciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-diglicidilcarboxilato. Preferiblemente, el oxirano insaturado se selecciona entre el acrilato y el metacrilato de glicidilo. El silano insaturado se puede seleccionar entre los 3-metacrililoiloxipropiltrialcoxisilanos, los 3-metacrililoiloxipropildialcoxilquilsilanos, los metacrililoiloximetiltrialcoxisilanos, los (metacrililoiloximetil)dialcoxisilanos, los vinildialcoxilquilsilanos y los viniltrialcoxisilanos.
- Muy preferiblemente, se utiliza el anhídrido maleico como compuesto funcional insaturado.
- La poliolefina funcional puede comprender, con respecto a su masa total, más del 0% y menos del 20%, ventajosamente del 0,05% al 10%, preferiblemente del 0,1 al 5%, muy preferiblemente del 0,5 al 2% en masa de compuesto funcional.
- La poliolefina funcional es un copolímero que comprende, con respecto a su masa total, del 45 al 95% en masa de unidades procedentes del propileno. Ventajosamente, la poliolefina funcional comprende del 55 al 95%, preferentemente del 70 al 94%, por ejemplo del 78 al 92,5% en masa de propileno.
- Según una variante, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:
- * del 45 al 95% de propileno;
 - * del 4 al 40% de alfa-olefina distinta del propileno;

* más del 0% y menos del 20% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, de alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.

Según una variante ventajosa, la poliolefina funcional puede comprender con respecto a su masa total:

* del 55 al 95% de propileno;

5 * del 4 al 40% de alfa-olefina distinta del propileno;

* del 0,05% al 10% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.

Preferiblemente, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:

* del 70 al 94% de propileno;

10 * del 5 al 25% de alfa-olefina distinta del propileno;

* del 0,1% al 5% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, de alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.

Muy preferiblemente, la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:

* del 78 al 92,5% de propileno;

15 * del 6,5 al 20% de alfa-olefina distinta del propileno;

* del 0,5% al 2% de compuesto funcional;

siendo la suma de propileno, de alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.

La poliolefina funcional puede presentar una densidad que va del 0,855 al 0,900, por ejemplo del 0,860 al 0,880.

20 La poliolefina funcional presenta ventajosamente un índice de fluidez en estado fundido (MFI) (2,16kg, 190°C, ASTM D-1238) que va de 0,1 a 200 g/10 min., por ejemplo de 1 a 50 g/10 min., muy preferiblemente de 5 a 30 g/10 min. Presenta preferiblemente una temperatura de fusión de 40°C a 140°C, por ejemplo de 60°C a 100°C. Las cantidades de los diferentes monómeros en la poliolefina funcional pueden ser determinadas por los métodos clásicos, típicamente por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

25 La poliolefina funcional se puede obtener por injerto del compuesto funcional en un copolímero que comprende el propileno y la segunda alfa-olefina. Estos copolímeros se obtienen generalmente por polimerización catalítica del propileno y de la segunda alfa-olefina.

Los copolímeros de propileno útiles para la fabricación por injerto de la poliolefina funcional pueden ser unos copolímeros de bloques o unos copolímeros estadísticos. Son comercializados por ejemplo bajo la marca Adflex[®] o Hifaz[®] por la compañía Lyondellbasell[®] o también por Vistamaxx[®] por Exxonmobil[®].

30 Si se injerta el compuesto funcional en un copolímero de bloques, la poliolefina funcional obtenida es un copolímero de bloques. A la inversa, si se injerta el compuesto funcional en un copolímero estadístico, la poliolefina funcional obtenida es un copolímero estadístico.

35 Según un modo de la invención, el copolímero útil para la obtención de la poliolefina funcional se mezcla antes del injerto con una segunda poliolefina de manera termomecánica para obtener una mezcla de poliolefinas, denominada a continuación "mezcla injertada de poliolefinas". Esta mezcla de poliolefinas se injerta después por el monómero funcional. Una ventaja de la utilización de esta mezcla injertada por un monómero funcional es que la composición que comprende esta mezcla injertada presenta una capacidad superior para formar una película. También pueden aumentar las cadenas de producción de película obtenida a partir de este tipo de composición. Según este modo de realización, el copolímero y la segunda poliolefina se mezclan ventajosamente según una relación másica que va de 40 10/90 a 90/10, preferiblemente que va de 30/70 a 70/30. En lo que se refiere a las cantidades de cada uno de los constituyentes, se precisa que cuando se injerta una mezcla que comprende una cantidad A de copolímero y una cantidad B de segunda poliolefina, se considera que la mezcla injertada comprende esta misma cantidad A de poliolefina funcional útil para la invención y esta misma cantidad B de segunda poliolefina injertada. Ventajosamente, la segunda poliolefina es un polietileno, por ejemplo un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,905 45 y 0,935.

El injerto de las poliolefinas es una operación conocida en sí misma y el experto en la materia sabrá adaptar el procedimiento siguiente para obtener la poliolefina funcional deseada y útil para la invención.

La reacción de injerto se puede realizar según un procedimiento por lotes en solución o, preferiblemente, según un procedimiento continuo con una herramienta de mezcla en fundido, siendo estos procedimientos bien conocidos por el experto en la materia. Como herramienta de mezcla en estado fundido, se pueden utilizar los mezcladores internos, los mezcladores de cilindro, las extrusoras monotornillo, bitornillo contra o co-rotativas, las extrusoras planetarias, los co-mezcladores continuos. La herramienta de injerto puede ser una de las herramientas citadas anteriormente o su asociación, como por ejemplo un co-mezclador asociado con una extrusora monotornillo, o una extrusora bitornillo co-rotativa asociada a una bomba. En el caso de una extrusión, la herramienta comprende preferentemente una zona de fusión del polímero, una zona de mezcla y reacción entre las especies presentes y una zona de expansión/desgasificación para eliminar los compuestos volátiles. La herramienta puede estar equipada de un sistema de bombeo de la materia fundida y/o de un sistema de filtración y/o de un sistema de granulación de cordones o bajo agua.

El copolímero se introduce en presencia de un generador de radicales y del compuesto funcional en la herramienta, cuya temperatura del cuerpo está regulada, siendo esta temperatura seleccionada en adecuación con la cinética de descomposición del generador de radicales. Se puede utilizar como generador de radicales para el injerto continuo los peróxidos orgánicos tales como los peróxidos de dialquilo, los hidroperóxidos o los peroxicetales. Preferiblemente, se utiliza una temperatura que va de 100 a 300°C, más preferiblemente de 180 a 250°C.

El copolímero, el compuesto funcional y el generador de radicales se pueden introducir simultánea o separadamente en la herramienta de extrusión. En particular, el compuesto funcional y/o el generador de radicales pueden ser introducidos simultáneamente con el copolímero en alimentación principal, o bien separadamente en inyección a lo largo de la herramienta. En la etapa de inyección, se puede asociar al compuesto funcional y/o al generador de radicales una fracción de un co-agente de injerto del copolímero, por ejemplo estireno. Esta fracción de co-agente de injerto del copolímero tiene como objetivo facilitar y acelerar el injerto del agente funcional y mejorar así el rendimiento de la reacción. Durante una etapa de expansión/desgasificación, se aplica un vacío adaptado para desvolatilizar unos compuestos volátiles, pudiendo el nivel del vacío ir de algunos milibares a varias centenas.

El copolímero injertado útil para la invención se puede recuperar en la salida de la herramienta de extrusión en forma de gránulo con la ayuda de una herramienta de granulación.

La composición según la invención comprende además al menos un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,910 y 0,935. Este polietileno se puede seleccionar entre el polietileno de muy baja densidad, el polietileno de baja densidad, el polietileno de baja densidad lineal o una mezcla de estos polímeros.

El polipropileno y el polietileno son naturalmente muy poco compatibles. Las mezclas que resultan de ello presentan generalmente unas propiedades mecánicas inferiores a las del polietileno solo o del polipropileno solo. De manera sorprendente, a pesar de que la poliolefina funcional sea una poliolefina que comprende mayoritariamente propileno, la solicitante ha conseguido obtener una composición que presenta excelentes propiedades, superiores a las de una composición idéntica con la diferencia de que la poliolefina funcional es un polietileno injertado o un polipropileno injertado.

El polietileno se puede obtener por polimerización radicalar, en particular por polimerización a alta presión o de manera catalítica, por ejemplo por catálisis Phillips, Ziegler-Natta o metaloceno.

La composición según la invención puede comprender además, con respecto a su masa total, entre el 0 y el 20% de constituyente opcional diferente del almidón, el plastificante del almidón, la poliolefina funcional y el polietileno.

Este constituyente opcional se puede seleccionar entre los aditivos y los polímeros distintos del almidón, de la poliolefina funcional y del polietileno.

El polímero opcional puede así ser una poliolefina funcional distinta de la poliolefina funcional útil para la invención. En el caso en el que la poliolefina funcional está comprendida en una mezcla injertada de poliolefinas, tal como se ha descrito anteriormente, la composición comprende por lo tanto también una cierta cantidad de segunda poliolefina injertada distinta de la poliolefina funcional útil para la invención.

Los aditivos, habituales en la fabricación de los termoplásticos, son susceptibles de mejorar al menos una de las propiedades finales de la composición y/o facilitar el procedimiento de fabricación de dicha composición. Los aditivos habituales se pueden seleccionar entre los antioxidantes, los estabilizantes, los absorbentes de UV, los agentes antiestáticos, los blanqueadores ópticos, los colorantes o los pigmentos, los agentes nucleantes, los agentes retardadores de llama, los agentes lubricantes, los agentes antibloqueantes, los agentes promotores de impresión, los agentes anti-electroestáticos, los agentes de desmoldeo, los agentes anti-apelmazantes, los antimicrobianos, los plastificantes, los anti-vahos y los agentes de expansión. La composición puede también comprender como aditivos habituales unos refuerzos o unas cargas, por ejemplo unas fibras naturales vegetales tales como el serrín, las fibras de maderas o las fibras de cáñamo.

El constituyente opcional puede también ser un aditivo que tiene como función la de agente de unión entre el almidón, el plastificante y/o la poliolefina funcional, siendo este agente de unión seleccionado entre los compuestos portadores de al menos dos funciones, libres o ocultas, idénticas o diferentes, seleccionadas entre las funciones

isocianatos, carbamoilcaprolactamas, aldehídos, epóxidos, halógenos, ácidos protónicos, anhídridos de ácido, halogenuros de acilo, oxiclóruos, trimetafosfatos, alcoxisilanos y combinaciones de éstas. Ventajosamente, la cantidad de agente de unión va del 0,01 al 15% en masa de la composición, preferentemente del 0,1 al 5%. Una lista de estos agentes de unión aparece en la solicitud WO2009095618 a nombre de la solicitante.

5 Este aditivo se puede introducir en la composición según el procedimiento de fabricación descrito a continuación.

La composición según la invención se puede fabricar mediante los métodos clásicos de transformación de los termoplásticos. Estos métodos clásicos comprenden al menos una etapa de mezclado en estado fundido o reblandecido de los diferentes constituyentes y una etapa de recuperación de la composición. Se puede realizar este procedimiento en unos mezcladores internos de palas o de rotores, un mezclador externo, unas extrusoras monotornillo, bitornillo co-rotativas o contrarrotativas.

Sin embargo, se prefiere realizar esta mezcla por extrusión, en particular utilizando una extrusora co-rotativa.

La mezcla de los constituyentes de la composición puede realizarse a una temperatura que va de 80 a 300°C, por ejemplo de 100 a 250°C.

15 En el caso de una extrusora, se pueden introducir los diferentes constituyentes de la composición con la ayuda de tolvas de introducción situadas a lo largo de la extrusora.

Se puede utilizar el procedimiento descrito en la solicitud WO2009095618 en el que el almidón termoplástico se mezcla termomecánicamente con la poliolefina y la poliolefina funcional.

20 Sin embargo, se prefiere utilizar particularmente un procedimiento de preparación de la composición que comprende la introducción del almidón y de un plastificante de éste, en un reactor que contiene una mezcla de poliolefina y de poliolefina funcional reblandecidas o fundidas, y el mezclado de la mezcla obtenida en condiciones suficientes para obtener la plastificación del almidón por el plastificante a fin de obtener la composición según la invención. Este procedimiento se describe en detalle en la solicitud WO2010010282 a nombre de la solicitante.

El procedimiento de preparación de la composición comprende preferentemente una etapa de eliminación de los volátiles tales como el agua, por ejemplo con la ayuda de una bomba a vacío.

25 La composición así obtenida se puede utilizar tal cual, o ser mezclada posteriormente con otros constituyentes antes de la utilización.

La composición así obtenida presenta ventajosamente un índice de fluidez volumétrico en estado fundido (MVR) (190°C, 10 kg) que va ventajosamente de 1 a 50 cm³/10 min., ventajosamente de 2 a 30 cm³/10 min.

30 De manera general, la invención se refiere también a un artículo que comprende dicha composición termoplástica. Este artículo puede ser de cualquier tipo de objeto, en particular una película, una hoja, una canastilla, un frasco, una botella, un depósito, un bolso, un tubo, un conducto, un cubo, una caja, un panel de instrumentos, un mango de una herramienta, un picaporte de puerta o también una alfombra.

35 Estos artículos pueden ser fabricados mediante los métodos clásicos de transformación de los termoplásticos. Puede así tratarse de películas obtenidas por extrusión-inflado o por extrusión sobre matriz plana, piezas moldeadas, perfiles obtenidos por extrusión, piezas inyectadas, piezas obtenidas por termoformación o rotomoldeo.

Los artículos según la invención pueden también ser unos artículos que comprenden una estructura multicapa y en la que al menos una de las capas comprende la composición según la invención.

40 La o las otras capas de la estructura según la invención pueden comprender al menos una capa a base de metal o de polímero orgánico. Se precisa que el término "a base de" significa que la capa comprende al menos un 10% en peso de dicho constituyente (metal o polímero orgánico). Preferiblemente, la capa a base de polímero orgánico comprende al menos el 50% en masa de polímero orgánico, preferiblemente al menos el 70%, en particular al menos el 90% de polímero orgánico. A título de polímero orgánico, se pueden citar:

45 * los homopolímeros y los copolímeros de etileno (PE) tales como el polietileno de alta densidad (PEHD), el polietileno de baja densidad (PEBD), el polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), el copolímero etileno-co-acetato de vinilo (EVA), los copolímeros etileno-co-acrilato de alquilo, los copolímeros etileno-co-metacrilato de alquilo, el copolímero etileno-co-ácido acrílico, el copolímero etileno-co-ácido metacrílico, el copolímero etileno-co-alcohol vinílico (EVOH);

* el poli (alcohol vinílico) (PVOH);

50 * los homopolímeros o los copolímeros de propileno (PP) tales como el polipropileno isotáctico (iPP) o el polipropileno atáctico (aPP);

* las homopoliamidas y las copoliamidas (PA) tales como la poliamida 6 (PA6), la poliamida 6.6 (PA6.6), la

poliamida 11 (PA11), la poliamida 12 (PA12);

* los homopolímeros y los copolímeros de estireno tales como el poliestireno cristal, el poli(estireno-co-butadieno), el poli(estireno-co-acrilonitrilo) (SAN), el poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno) (ABS), el poli(acrilonitrilo-co-estireno-co-acrilato) (ASA);

- 5 * los poliésteres tal como el polietilentereftalato (PET), el polibutilentereftalato (PBT), el poli(ácido glicólico) (PGA), el poli(ácido láctico) (PLA), el policaprolactona (PCL), el poli(butileno succinato) (PBS), poli(butileno adipato) (PBA), poli(etileno succinato) y poli(etileno adipato);

* los polímeros clorados y los polímeros fluorados;

* los almidones termoplásticos (TPS);

- 10 * o una de sus mezclas.

Se pueden citar también la celulosa como polímero orgánico útil para la invención. Entre los materiales a base de celulosa, se pueden citar todos los tipos de celulosas modificadas, de papel o también de cartón. Preferiblemente, el material a base de celulosa se selecciona entre la celulosa modificada o no, el papel o el cartón. La capa a base de polímero orgánico puede estar en forma de una película, de un tejido o de un no tejido.

- 15 La capa a base de metal puede ser un metal, una aleación de metal o un constituyente no metálico mezclado con un metal. Como ejemplo de metal que puede ser utilizado en la estructura multicapa, se puede citar el aluminio.

Estos artículos pueden ser fabricados mediante un procedimiento que comprende una etapa de coextrusión en el caso en el que los materiales de las diferentes capas son puestos en contacto en estado fundido. A título de ejemplo, se pueden citar las técnicas de coextrusión de tubo, coextrusión de perfiles, coextrusión por soplado (en inglés "blow molding") de botella, de frasco o de depósito, generalmente agrupados bajo el término de coextrusión por soplado de cuerpo hueco, coextrusión por hinchamiento denominada también soplado de funda (en inglés "film blowing") y coextrusión en plano (en inglés "cast coextrusion").

- 20 Pueden también ser fabricados según un procedimiento que comprende una etapa de aplicación de una capa de polímero en estado fundido en una capa a base de polímero orgánico, de metal o de composición adhesiva en estado sólido. Esta etapa se puede realizar por prensado, por sobremoldeo, estratificado o laminado (en inglés "lamination"), extrusión-laminado, revestimiento (en inglés "coating"), extrusión-revestimiento o recubrimiento.

- 25 Las condiciones de transformación de la composición según la invención para formar unos artículos monocapas o multicapas dependen de las técnicas de realización empleadas. El artículo según la invención puede ser realizado en particular mediante un procedimiento que comprende una etapa de mezcla termomecánica a una temperatura comprendida entre 100 y 250°C, preferiblemente entre 130 y 210°C, seguida de una etapa de moldeado. El experto en la materia sabrá encontrar las condiciones que permiten la realización de artículos según la invención.

Otro objeto de la invención se refiere a una película que comprende la composición según la invención. En efecto, las películas obtenidas presentan unas propiedades excelentes, superiores a las de las películas ya conocidas a base de almidón termoplástico y de poliolefina.

- 35 Estas películas pueden presentar un espesor que va de 5 a 500 µm.

La composición puede ser utilizada para la fabricación de películas monocapas o multicapas.

- 40 En efecto, una ventaja de esta composición es que se transforma muy fácilmente en película monocapa o en película multicapa, en particular por extrusión-inflado o extrusión en plano. No es ese siempre el caso de las composiciones a base de almidón termoplástico y de poliolefina: en este caso, es entonces necesario disminuir la cadencia de producción a fin de poder obtener una película de buena calidad. Una ventaja de la composición según la invención es por lo tanto que puede ser utilizada para la fabricación de películas monocapas y multicapas conservando al mismo tiempo unas cadencias de producción muy satisfactorias.

Unos modos de realización de la invención se describirán ahora en detalle en los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplos

- 45 Métodos analíticos

Las propiedades de las diferentes composiciones detalladas a continuación se han determinado según los métodos analíticos descritos a continuación.

Medición de los porcentajes de insolubles y porcentaje de inflado:

Se determina el porcentaje de insolubles en el agua según el protocolo siguiente:

- (i) secar la muestra de composición a caracterizar (12 horas a 80°C bajo vacío)
- (ii) medir la masa de la muestra (= Ms1) con una balanza de precisión
- (iii) sumergir la muestra en agua, a 20°C (volumen de agua en ml igual a 100 veces la masa en g de muestra)
- (iv) extraer la muestra después de un tiempo definido de varias horas
- 5 (v) eliminar el exceso de agua en la superficie con un papel absorbente, lo más rápidamente posible
- (vi) colocar la muestra en una balanza de precisión y seguir la pérdida de masa durante 2 minutos (medición de la masa cada 20 segundos)
- (vii) determinar la masa de la muestra inflada por representación gráfica de las tomas de medición anteriores en función del tiempo y extrapolación a t=0 de la masa (= Mg)
- 10 (viii) secar la muestra (durante 24 horas a 80°C bajo vacío). Medir la masa de la muestra seca (= Ms2)
- (ix) calcular el porcentaje de insolubles T¹, expresado en porcentajes, según la fórmula Ms2/Ms1
- (x) calcular el porcentaje de inflamamiento T⁹, en porcentaje, según la fórmula (Mg-Ms1)/Ms1.

Medición de las propiedades mecánicas:

Acondicionamiento de probetas

- 15 Para la realización de los ensayos de caracterización de las propiedades mecánicas, las probetas utilizadas son acondicionadas durante 24 horas a 20°C ± 2C y 65% ± 5% de humedad relativa según la norma NF T51-014.

Ensayo de tracción

- 20 Se determinan las características mecánicas en tracción de una composición, y esto según la norma NF T51-034 (Determinación de las propiedades en tracción) utilizando un banco de ensayo Lloyd Instrument LR5K, una velocidad de tracción: 50 mm/min. y unas probetas normalizadas de tipo H2.

A partir de las curvas de tracción (tensión = f(alargamiento), obtenidas a una velocidad de estiramiento de 50 mm/min., se recoge, para la composición ensayada, el alargamiento y la tensión límite, el alargamiento y la tensión a la rotura.

Ensayo de flexión

- 25 La medición del módulo de flexión se realiza según la norma ISO 178, utilizando un banco de ensayo Lloyd Instrument LR5K, una velocidad de deformación: 2 mm/min. y unas probetas normalizadas de flexión (NF T58-001).

Medición del índice de fluidez volumétrica en estado fundido (MVR) de las composiciones:

Se determina el índice de fluidez en volumen a 190°C bajo una masa de 10 kg de diferentes muestras utilizando un graduador Kayeness 4001 Dynasco.

- 30 Medición de la densidad:

Se determina la densidad de las diferentes muestras por pesada en aire (masa en aire) y en agua (masa en agua) de una probeta normalizada de tipo H2.

La densidad se calcula directamente a partir de la fórmula

$$d = \frac{\text{Masa en aire}}{(\text{masa en aire} - \text{Masa en agua})}$$

- 35 Medición de la dureza:

Se determina la dureza Shore D según la norma NF T46-052 con la ayuda de un durómetro Shore D de bolsa.

Fabricación de composiciones según la invención y comparativas

Constituyentes

Los constituyentes de las diferentes composiciones ejemplificadas se presentan a continuación.

- 40 Se precisa que los índices de fluidez (MFI) de las diferentes poliolefinas y poliolefinas funcionales se determinan a

190°C bajo 2,16 kg.

- Poliolefina

PO1 = LDPE Riblène® MP30R (MFI = 7,5 g/10min)

PO2 = LLDPE Clearflex® MQBO (MFI = 7,5 g/10min)

5 Poliolefina funcional

La poliolefina funcional se realiza en una extrusora de marca TSA, diámetro 32, longitud L/D = 50, para un caudal de: 25 kg/h. El perfil de temperatura de la extrusora (diez zonas de calentamiento Z1 a Z10, temperatura en °C) es el siguiente: 140/140/140/140/140/220/220/240/200/200 para una velocidad de tornillo: 300 rpm. Un copolímero de propileno se introduce en la tolva principal en presencia de 500 ppm de peróxido orgánico y el anhídrido maleico se introduce en la zona 4 de la extrusora.

PF1 = copolímero de propileno y de etileno que contiene en masa un 90,5% de propileno, un 8,4% de etileno injertado con un 1,1% de anhídrido maleico (MFI = 20 g/10 min).

PF2 = copolímero de propileno y de etileno que contiene en masa un 84,1% de propileno, un 14,8% de etileno injertado con un 1,1% de anhídrido maleico (MFI = 20 g/10 min).

15 PF3 = mezcla de un 50% en masa de un copolímero de propileno y de etileno que contiene en masa un 91,5% de propileno, un 8,5% de etileno y de un 50% en masa de un LDPE, siendo dicha mezcla injertada con un 1,1% de anhídrido maleico.

CPF1 = LDPE injertado con un 1% de anhídrido maleico (MFI = 1 g/10min)

CPF2 = LDPE injertado con un 1% de anhídrido maleico (MFI = 20 g/10min)

20 CPF3 = PP homopolímero injertado con un 1% de anhídrido maleico (MFI = 20 g/10 min)

CPF4 = PP homopolímero injertado con un 1% de anhídrido maleico (MFI = 100 g/10 min)

- Almidón

A1 = Almidón de trigo (que contiene un 12,5% de agua)

A2 = fécula de patata (que contiene un 19% de agua)

25 - Plastificante

PL1 = Mezcla de plastificantes constituida de masa de sorbitol (34,5%), de glicerol (51,7%) y de agua (13,8%)

PL2 = Mezcla de plastificantes constituida de sorbitol (70%) y de agua (30%)

PL3 = Mezcla de plastificantes constituida de Sorbitol (66%), un 3% de maltitol, un 1% de manitol y de agua (30%)

- Aditivos

30 P.A = Ayuda al procedimiento

A.O.P = Antioxidante primario

A.L = Agente de unión diisocianato

Procedimiento de fabricación de la composición

35 Los ejemplos de esta invención se han realizado en una extrusora de marca TSA, Diámetro 32, Longitud L/D = 80, para un caudal de: 50 kg/h – Perfil de temperatura (dieciséis zonas de calentamiento Z1 a Z16, temperatura en °C): 40/40/40/40/70/90/110/130/150/170/200/220/220/200/180/180 para una velocidad de tornillo: 400 rpm.

Se realiza una premezcla en bolsa de poliolefina y de poliolefina funcional para formar una mezcla polimérica. En el ámbito de este procedimiento, se introduce en la extrusora:

40 - la mezcla polimérica (poliolefina + poliolefina funcional) en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las zonas de calentamiento de la extrusora,

- el plastificante a nivel de la zona Z6 (26-27D),

- el almidón a nivel de la zona Z7 (32-33 D), y

- el agente de unión a nivel de la zona Z14 (66-67D).

La desgasificación se realiza por la aplicación de un vacío parcial en Z12 (vacío de 100 mbares) que permite eliminar los compuestos volátiles como el agua.

Detalle de las composiciones

- 5 Las composiciones según la invención (ejemplos 5 y siguientes) y comparativas (ejemplos 1 a 4) se han realizado utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Las cantidades de los diferentes constituyentes de las composiciones aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones según la invención y comparativas

Composición	Componente	Poliolefina	Poliolefina funcional	Almidón	Plastificante	Aditivos		
						P.A	A.O.P	A.L
Ejemplo 1	Naturaleza	PO1	CPF1	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,76	21,76	32,43	21,62	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 2	Naturaleza	PO1	CPF2	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,76	21,76	32,43	21,62	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 3	Naturaleza	PO1	CPF3	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,76	21,76	32,43	21,62	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 4	Naturaleza	PO1	CPF4	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,76	21,76	32,43	21,62	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 5	Naturaleza	PO1	PF1	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,76	21,76	32,43	21,62	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 6	Naturaleza	PO1	PF1	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,81	21,81	37,76	16,19	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 7	Naturaleza	PO1	PF1	A1	PL2	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,98	20,98	33,41	22,28	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 8	Naturaleza	PO1	PF2	A1	PL2	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,98	20,98	33,41	22,28	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 9	Naturaleza	PO1	PF1	A1	PL3	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,98	20,98	33,41	22,28	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 10	Naturaleza	PO1	PF2	A1	PL3	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,98	20,98	33,41	22,28	1,13	0,35	0,87
Ejemplo 11	Naturaleza	PO2	PF1	A1	PL1	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	21,76	21,76	32,43	21,62	1,17	0,36	0,9
Ejemplo 12	Naturaleza	PO2	PF1	A1	PL3	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,98	20,98	33,41	22,28	1,13	0,35	0,87
Ejemplo 13	Naturaleza	PO2	PF2	A1	PL3	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,98	20,98	33,41	22,28	1,13	0,35	0,87
Ejemplo 14	Naturaleza	PO2	PF2	A1	PL3	P.A	A.O.P	A.L

	% introducido	21,11	21,11	36,03	19,4	1,13	0,35	0,87
Ejemplo 15	Naturaleza	PO2	PF2	A2	PL3	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,39	20,39	34,15	22,76	1,13	0,35	0,87
Ejemplo 16	Naturaleza	PO2	PF3	A1	PL2	P.A	A.O.P	A.L
	% introducido	20,21	20,21	34,34	22,89	1,13	0,35	0,87

Las composiciones de los ejemplos 1 a 16 presentan una densidad de aproximadamente 1,13.

Caracterización de las composiciones

Caracterización mecánica de probetas inyectadas

- 5 Con el fin de evaluar sus propiedades mecánicas, las composiciones se realizan en forma de probetas con la ayuda de una prensa inyectada, siendo estas propiedades detalladas en las Tablas 2 y 4.

Las demás propiedades de las composiciones se detallan en las Tablas 3 y 5.

Los ejemplos 1 a 4 con el ejemplo 5 demuestran los beneficios de la composición según la invención: se comparan así diferentes composiciones, que difieren únicamente por la elección de la poliolefina funcional utilizada.

- 10 Las propiedades de las composiciones de estos ejemplos se agrupan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Efecto de la poliolefina funcional útil para la invención: propiedades mecánicas de las composiciones

Composición	$\sigma_{\text{límite}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{límite}}$ (%)	$\sigma_{\text{rupt.}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{rupt.}}$ (%)	Módulo de flexión (MPa)	Dureza Shore D
Ejemplo 1	6	18,5	9	19	184	48
Ejemplo 2	11,8	27,5	15,5	162	305	55
Ejemplo 3	11,9	26,6	16,2	150	520	58
Ejemplo 4	11	25,4	13	440	500	57
Ejemplo 5	7,9	32,5	14,2	862	256	48

Tabla 3: efecto de la poliolefina funcional útil para la invención: otras propiedades

Composición	MVR (190°C/10kg) cm ³ /10 min	Capacidad para transformarse en película	Aspecto	Inmersión en agua 72h	
				T ^g (%)	T ^l (%)
Ejemplo 1	0,1	imposible	-	12,8	80,3
Ejemplo 2	9	buena	-	5,2	99,1
Ejemplo 3	10	buena	-	4,6	99,4
Ejemplo 4	116	imposible	-	3,5	99,3
Ejemplo 5	16	buena	+	3,1	99,9

Aspecto «-»: película heterógena, presencia de «geles»
Aspecto «+»: película homogénea, ausencia de «geles»

- 15 Las composiciones comparativas de los ejemplos 1 a 4, en las que la poliolefina funcional utilizada es un polietileno de baja densidad injertado por anhídrido maleico o un polipropileno homopolímero injertado por anhídrido maleico, muestran que:

5 - la utilización de un polietileno de baja densidad injertado por el anhídrido maleico de MFI igual a 1 g/10 min. conduce a un alargamiento a la rotura muy bajo (ejemplo 1). La resistencia al agua de la composición es también muy débil. Los ensayos de extrusión-inflado han revelado también que la composición es demasiado viscosa (MVR de aproximadamente 0,1 cm³/10 min.), no tiene estirabilidad en estado fundido (resistencia en estado fundido, en inglés “melt strength” demasiado elevada) y no es por lo tanto transformable en película.

10 - un polietileno de baja densidad injertado por anhídrido maleico de MFI igual a 20 g/10 min. conduce a un alargamiento a la rotura más importante, que sigue siendo, no obstante, débil (ejemplo 2). La materia es más fluida y los ensayos de extrusión-inflado han revelado que la composición presentaba una estirabilidad en estado fundido suficiente para ser transformable en película. Sin embargo, la película obtenida presenta una fuerte heterogeneidad con, en particular, una presencia importante de geles. La resistencia mecánica de la película es también muy débil (ninguna resistencia a la rotura ni a la perforación),

15 - un polipropileno homopolímero injertado por anhídrido maleico de MFI igual a 20 g/10 min. conduce también a un alargamiento a la rotura más importante, pero que sigue siendo, no obstante, débil (ejemplo 3). La materia presenta una viscosidad parecida a la del ejemplo 2 y puede ser transformada en película por extrusión-inflado. En efecto, presenta una estirabilidad en estado fundido suficiente. Sin embargo, la película obtenida presenta también una fuerte heterogeneidad (presencia importante de geles) y la resistencia mecánica es muy baja (ninguna resistencia a la rotura ni a la perforación),

20 - un polipropileno injertado por anhídrido maleico de MFI igual a 100 g/10 min. conduce a un alargamiento a la rotura más importante (ejemplo 4). Sin embargo, la materia presenta una viscosidad demasiado baja y no se puede transformar en película por extrusión-inflado debido a una resistencia en estado fundido (“mel strength”) insuficiente.

25 Los resultados obtenidos para la composición del ejemplo 5 según la invención, en la que la poliolefina funcional utilizada es un copolímero de propileno y de etileno injertado por anhídrido maleico de MFI igual a 20 g/10 min., que comprende un 90,5% de propileno, muestran que la utilización de tal poliolefina funcional permite obtener un alargamiento a la rotura muy importante, muy superior al de las composiciones comparativas. La viscosidad de la materia es parecida a la de las composiciones de los ejemplos 2 y 3. Presenta una muy buena estirabilidad en estado fundido que la permite ser transformable en película por extrusión-inflado. La película obtenida es muy homogénea, sin gel y presenta una muy buena resistencia mecánica (muy buena resistencia a la rotura y a la perforación).

30 Los ejemplos 6 a 16 según la invención, cuyas propiedades están agrupadas en las Tablas 4 y 5, ilustran por su parte diferentes variantes ventajosas de la invención.

Tabla 4: propiedades mecánicas de diferentes composiciones según la invención

Composición	σ_{limite} (MPa)	ϵ_{limite} (%)	$\sigma_{\text{rupt.}}$ (M Pa)	$\epsilon_{\text{rupt.}}$ (%)	Módulo de flexión (MPa)	Dureza Shore D
Ejemplo 5	7.9	32.5	14.2	862	256	48
Ejemplo 6	8,2	24	14	446	212	51
Ejemplo 7	10	22	17	196	325	55
Ejemplo 8	6	22	12	166	110	50
Ejemplo 9	11	19	16	152	320	47
Ejemplo 10	5	17	13	166	100	46
Ejemplo 11	8,0	27,6	14,2	882	220	45
Ejemplo 12	8,6	22,3	16,0	355	333	50
Ejemplo 13	3,9	28,3	9,7	414	89	36
Ejemplo 14	4,8	29,3	10,8	391	90	38
Ejemplo 15	5	31	12	422	71	40

Tabla 5: otras propiedades

Composición	MVR (190°C/10kg) cm ³ /10 min	Capacidad para transformarse en película	Aspecto	Inmersión en agua 72h	
				T ⁹ (%)	T ¹ (%)
Ejemplo 5	16	buena	+	3,1	99,9
Ejemplo 6	24	buena	+	4,1	100
Ejemplo 7	11	buena	+	2	98,9
Ejemplo 8	3	buena	+	2,4	99
Ejemplo 9	10	buena	+	2	98,9
Ejemplo 10	3	buena	+	2,4	99
Ejemplo 11	22	buena	+	3,7	99,8
Ejemplo 12	10	buena	+	2,7	99,9
Ejemplo 13	4	buena	+	3	100
Ejemplo 14	3	buena	+	3,1	100
Ejemplo 15	12	buena	+	2,7	99,5
Ejemplo 16	9,5	muy buena	+	2,7	99,9

- 5 El ejemplo 6 muestra que la utilización de una poliolefina funcional útil para la invención permite reducir el porcentaje de plastificante y conservar al mismo tiempo un alargamiento a la rotura importante (ejemplo 6 frente al ejemplo 5 para el cual el almidón contiene 30 partes de plastificante por 70 partes en lugar de 40 por 60 partes). A pesar de esta reducción en plastificante, la materia conserva una buena estirabilidad en estado fundido, lo que le permite ser transformable en película por extrusión-inflamto. La película obtenida es muy homogénea, sin gel y presenta también una buena resistencia mecánica (muy buena resistencia a la rotura y a la perforación).
- 10 Los resultados obtenidos para las composiciones de los ejemplos 7 y 9, en los que la poliolefina y la poliolefina funcional utilizada son idénticas a las de los ejemplos 5 y 6, muestran que se pueden obtener unas composiciones que comprenden sorbitol como plastificante que presenta excelentes propiedades. El alargamiento a la rotura ha disminuido ciertamente, pero esta disminución sigue siendo limitada. Se observa también un aumento del módulo de flexión. Estas composiciones presentan una resistencia al agua fuertemente mejorada, como lo muestran los porcentajes de insolubles y los porcentajes de inflamto.
- 15 Se observan unos resultados similares para las composiciones de los ejemplos 8 y 10, en los que la poliolefina funcional utilizada es un copolímero de propileno y de etileno injertado por anhídrido maleico y que comprende un 84,1% de propileno. Estos ejemplos muestran que se pueden obtener unas composiciones más flexibles, como lo muestran los módulos de flexión más débiles que los de las composiciones de los ejemplos 7 y 9.
- 20 Las viscosidades de las composiciones de los ejemplos 7 a 10 son similares a las de los ejemplos 2 y 3. Presentan una muy buena estirabilidad en estado fundido que les permite ser transformables en película por extrusión-inflado. Las películas obtenidas son muy homogéneas, sin gel. Presentan una resistencia mecánica media menos elevada que la de las composiciones de los ejemplos 5 y 6 (en particular en términos de resistencia a la rotura y a la perforación), pero superior, sin embargo, a la de las composiciones comparativas 1 a 4.
- 25 Los resultados obtenidos para las composiciones de los ejemplos 11 y 12, en los que la poliolefina utilizada es un polietileno de baja densidad lineal y la poliolefina funcional utilizada es un copolímero de propileno y de etileno injertado por el anhídrido maleico y que comprende un 90,5% de propileno, muestran que:
- 30 - la utilización de tal poliolefina permite obtener un alargamiento a la rotura muy importante (ejemplo 11). La viscosidad de la materia es similar a la de los ejemplos 2 y 3. Presenta una muy buena estirabilidad en estado fundido que le permite ser transformable en película por extrusión-inflado. La película obtenida es muy homogénea, sin gel y presenta una resistencia mecánica muy buena (muy buena resistencia a la rotura y a la perforación),
- la utilización de tal poliolefina permite también obtener unas composiciones que utilizan sorbitol como plastificante que presenta buenas propiedades (véase el ejemplo 12). El alargamiento a la rotura ha disminuido ciertamente, pero sigue siendo elevado. La viscosidad y la estirabilidad de la materia en estado fundido le permiten ser transformable

en película por extrusión-inflado. La película obtenida es muy homogénea, sin gel y presenta una resistencia mecánica muy buena (muy buena resistencia a la rotura y a la perforación).

5 La utilización de un plastificante sin glicerol conlleva también un aumento del módulo de flexión. Sin embargo, los resultados obtenidos para las composiciones de los ejemplos 13 a 15, en los que la poliolefina funcional utilizada es esta vez un copolímero de propileno y de etileno injertado por el anhídrido maleico, que comprende un 84,1% de propileno, muestran que se pueden obtener unas composiciones más flexibles, como lo muestran los módulos de flexión más débiles que los de la composición del ejemplo 12.

10 Estos ensayos muestran también que es posible disminuir el porcentaje de plastificante sin pérdida de alargamiento a la rotura ni aumento del módulo de flexión (ejemplo 14). El ejemplo 15 muestra también que se puede asimismo obtener una composición utilizando como almidón fécula de patata, presentando esta composición además una coloración y un olor aún más bajos que las composiciones realizadas a partir del almidón de trigo.

La viscosidad y la muy buena estirabilidad en estado fundido de las composiciones según los ejemplos 13 a 15 les permiten ser transformables en película por extrusión-inflado. Las películas obtenidas son muy homogéneas, sin gel. Presentan una resistencia mecánica muy buena (resistencia a la rotura y a la perforación).

15 El ejemplo 16 muestra que es posible mejorar aún más la capacidad de transformarse en película utilizando una mezcla injertada de poliolefinas. Así, los ejemplos 1 a 15 muestran por lo tanto, también, el interés de utilizar la poliolefina funcional útil para la invención en lugar de las poliolefinas funcionales ya utilizadas en la técnica anterior, en particular los polietilenos o los polipropilenos injertados anhídridos maleico utilizados en las composiciones 1 a 4.

20 Las composiciones 5 y 16 también se han caracterizado mecánicamente en películas de espesor de 50 μm producidos por extrusión-inflado. Los resultados detallados en la Tabla 6 siguiente muestran las excelentes propiedades de las películas obtenidas.

Composición	σ_{rupt} (MPa) Sentido máquina	ϵ_{rupt} (%) Sentido máquina	Módulo de tracción (MPa) sentido máquina	σ_{rupt} (MPa) Sentido transverso	ϵ_{rupt} (%) Sentido transverso	Módulo de tracción (MPa) Sentido transverso
Ejemplo 5	12	770	75	11	860	29
Ejemplo 16	10	490	190	9	180	230

REIVINDICACIONES

1. Composición termoplástica que comprende:
 - * al menos un almidón;
 - * al menos un plastificante del almidón;
- 5 * al menos un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,910 y 0,935;
 - * al menos una poliolefina funcional;
 caracterizada por que la poliolefina funcional es un copolímero de propileno y de al menos una segunda alfa-olefina, y que comprende además al menos un compuesto funcional portador de al menos una función polar, comprendiendo dicho copolímero con respecto a su masa total, del 45 al 95% en masa de unidades procedentes del propileno.
- 10 2. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:
 - * del 45 al 95% de propileno;
 - * del 4 al 40% de alfa-olefina diferente del propileno;
 - * más del 0% y menos del 20% de compuesto funcional;
- 15 siendo la suma de propileno, de alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.
 3. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total:
 - * del 70 al 94% de propileno;
 - * del 5 al 25% de alfa-olefina diferente del propileno;
 - 20 * del 0,1% al 5% de compuesto funcional;
 siendo la suma de propileno, de alfa-olefina y de compuesto funcional el 100%.
- 25 4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la poliolefina funcional comprende, con respecto a su masa total, del 0,1 al 5% en masa de compuesto funcional, ventajosamente del 0,5 al 2% en masa.
 5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la segunda alfa-olefina de la poliolefina funcional se selecciona entre el etileno y el 1-buteno.
 6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina funcional comprende del 70 al 94% en masa de propileno.
 7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el compuesto funcional portador de una función polar presenta un momento dipolar superior a 1 Debye.
 8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la poliolefina funcional es un copolímero de propileno y de alfa-olefina que está injertado por el compuesto funcional portador de la función polar, siendo dicho compuesto funcional seleccionado entre los anhídridos de ácido carboxílico insaturados, los ácidos carboxílicos insaturados, los oxiranos insaturados y los silanos insaturados, preferiblemente el anhídrido maleico.
 - 35 9. Composición según la reivindicación anterior, en la que el copolímero de propileno y de alfa-olefina es un copolímero de bloques o un copolímero estadístico.
 10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polietileno se selecciona entre el polietileno de muy baja densidad, el polietileno de baja densidad, el polietileno de baja densidad lineal o una mezcla de estos polímeros.
 - 40 11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende, con respecto a su masa total, del 5 al 90% de poliolefina funcional, preferentemente del 10 al 30%.
 12. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende, con respecto a su masa total:
 - * del 5 al 40% de almidón, ventajosamente del 8 al 30%;

* del 5 al 40% de plastificante, ventajosamente del 8 al 30%;

* del 5 al 90% de poliolefina funcional, ventajosamente del 10 al 30%;

* entre el 5 y el 85% de polietileno, por ejemplo entre el 5 y el 80%, ventajosamente del 20 al 60%;

5 * eventualmente entre el 0 y el 20% de un constituyente opcional diferente del almidón, el plastificante del almidón, la poliolefina funcional y el polietileno, por ejemplo de un aditivo;

siendo la suma de los constituyentes el 100%.

13. Película que comprende una composición según una de las reivindicaciones anteriores.

14. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, para la fabricación de películas monocapas o multicapas.

10 15. Procedimiento de fabricación de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos una etapa de mezcla en estado fundido o ablandado de los diferentes constituyentes y una etapa de recuperación de la composición.