

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 351**

51 Int. Cl.:

C08L 3/02 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2008 E 08103769 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2042548**

54 Título: **Composición de material biodegradable basada en almidón**

30 Prioridad:

18.09.2007 CN 200710152829

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

23.03.2017

73 Titular/es:

**GRABIO GREENTECH CORPORATION (100.0%)
No. 91, Guangfu N. Rd., Hsinchu Industrial Park,
Hukou Township
Hsinchu County, Taiwan 30351, TW**

72 Inventor/es:

**CHEN, C. WILL;
WANG, CHING-HUANG;
CHEN, CHIN-WEI y
WANG, YUN-PING**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 606 351 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 de material biodegradable basada en almidón

Referencia cruzada a solicitud relacionada

5 Esta invención se refiere a un método para hacer una composición de material biodegradable basada en almidón, más en particular a un método para hacer una composición de material biodegradable basada en almidón que incluye un poliéster biodegradable seleccionado de al menos uno de un poliéster alifático de poli(succinato de butileno) y un copoliéster alifático-aromático.

10 Una composición de material biodegradable convencional normalmente incluye un almidón natural mezclado con un polímero para potenciar así la resistencia mecánica de la composición de material biodegradable. Sin embargo, el almidón natural tiene dos grupos moleculares grandes de amilosa y amilopectina, que pueden dar una mezcla mala con el polímero debido al impedimento estérico de la estructura molecular del almidón natural.

Se conoce en la técnica el uso de un almidón químicamente modificado para potenciar la eficacia de la mezcla. Sin embargo, la modificación del almidón natural es relativamente compleja y tiene inconvenientes, tales como residuo químico indeseado y baja velocidad de degradación por microorganismos.

15 La patente taiwanesa nº 552290 describe una composición de material biodegradable que incluye un almidón hidrolizado por enzima, que se prepara hidrolizando almidón natural usando una enzima hidrolizadora de almidón, un poli(alcohol vinílico), un plastificante, y un agente mejorador de propiedades. Aunque la composición de material biodegradable tiene excelente biodegradabilidad, las películas hechas a partir de esta tienen una resistencia a la tracción relativamente baja y solo se pueden usar para la producción de materiales de espuma o materiales en placa. Además, se hace referencia al documento WO 2008/072114 A que describe una composición que comprende un poliéster biodegradable, un almidón termoplástico y un plastificante, mientras que el documento US 5.703.160 describe una composición biodegradable que comprende un compuesto de almidón y un poliéster biodegradable.

20

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para hacer una composición de material biodegradable basada en almidón.

25 Una composición de material biodegradable basada en almidón comprende: un almidón hidrolizado por enzima; y un poliéster biodegradable seleccionado de al menos uno de un poliéster alifático de poli(succinato de butileno) y un copoliéster alifático-aromático.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, se proporciona un método para hacer una composición de material biodegradable basada en almidón que comprende:

30 (a) mezclar un almidón natural con un poliéster biodegradable para formar así una mezcla sólida; (b) mezclar una enzima hidrolizadora de almidón con un aditivo líquido para así formar una mezcla líquida; y (c) combinar la mezcla sólida y la mezcla líquida para así inducir la hidrólisis del almidón natural, y la combinación química del almidón hidrolizado y el poliéster biodegradable para formar la composición de material biodegradable basada en almidón, seleccionándose el poliéster biodegradable de al menos uno de un poliéster alifático de poli(succinato de butileno) (PBS) y un copoliéster alifático-aromático.

35

Con el fin de potenciar las propiedades de la composición de material biodegradable basada en almidón, tales como la resistencia mecánica, antioxidación, estabilidad y antidureza, la composición de material biodegradable basada en almidón preferiblemente se combina con aditivos tales como un plastificante y un agente mejorador de la resistencia.

40 En la realización preferida, la composición de material biodegradable basada en almidón incluye además un plastificante hecho de un material seleccionado del grupo que consiste en glicerol, lecitina, polietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, sorbitol y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el plastificante se selecciona del grupo que consiste en glicerol, lecitina y combinaciones de los mismos.

En una realización preferida, el copoliéster alifático-aromático es poli(adipato/tereftalato de butileno) (PBAT).

45 En la realización preferida, la composición de material biodegradable basada en almidón incluye además un agente que mejora la resistencia seleccionado del grupo que consiste en TiO₂, CaO, CaO₃, sílice, y combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, el almidón hidrolizado por enzima tiene una relación en peso respecto al poliéster biodegradable en el intervalo de 0,6 a 2,6, y más preferiblemente de 1,1 a 2,6.

50 Preferiblemente, el almidón hidrolizado por enzima tiene una relación en peso respecto al plastificante en el intervalo de 0,014 a 0,4, y más preferiblemente de 0,17 a 0,36.

En la realización preferida, el almidón hidrolizado por enzima se prepara por hidrólisis de un almidón natural usando una enzima hidrolizadora de almidón.

Hay que indicar que la unidad de actividad (U) de la enzima hidrolizadora de almidón es una medida de la tasa de conversión del almidón natural en un azúcar reductor final por minuto por gramo de la enzima hidrolizadora de almidón.

5 Preferiblemente, la enzima hidrolizadora de almidón tiene una unidad de actividad en el intervalo de 15000 a 40000 U.

Preferiblemente, el almidón natural tiene una relación en peso respecto a la enzima hidrolizadora de almidón no mayor de 190, y más preferiblemente, no mayor de 100.

10 Preferiblemente, el almidón natural se selecciona del grupo que consiste en almidón de tapioca, almidón de patata, almidón de gramíneas, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de leguminosas y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el almidón natural se selecciona del grupo que consiste en almidón de tapioca, almidón de maíz, almidón de trigo y combinaciones de los mismos.

15 Preferiblemente, la enzima hidrolizadora de almidón se selecciona del grupo que consiste en α -amilasa, β -amilasa, isoamilasa, glucoamilasa, pululanasa, ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa), β -fructofuranosidasa, glucosa isomerasa, y combinaciones de los mismos. En la realización preferida, la enzima hidrolizadora de almidón es la α -amilasa.

20 Esta invención proporciona un método para hacer la composición de material biodegradable basada en almidón, que incluye: (a) mezclar el almidón natural con un poliéster biodegradable para formar así una mezcla sólida; (b) mezclar la enzima hidrolizadora de almidón con un aditivo líquido para así formar una mezcla líquida; y (c) combinar la mezcla sólida y la mezcla líquida para así inducir la hidrólisis del almidón natural, y la combinación química del almidón hidrolizado y el poliéster biodegradable para formar una composición de material biodegradable basada en almidón.

Preferiblemente, la enzima hidrolizadora de almidón permanece activa en un intervalo de temperatura de 25°C a 110°C, más preferiblemente, de 55°C a 110°C, y lo más preferiblemente, de 75°C a 105°C.

Preferiblemente, el aditivo líquido se selecciona de agua, un plastificante y combinaciones de los mismos.

25 Preferiblemente el aditivo líquido contiene agua y el plastificante en una relación en peso en el intervalo de 1:1 a 1:3.

Opcionalmente, se puede añadir un agente que mejora la resistencia en la mezcla sólida. Preferiblemente, la adición del agente que mejora la resistencia se lleva a cabo antes de la etapa (a).

Preferiblemente, el almidón natural, el poliéster biodegradable y el aditivo líquido tienen una relación en peso en el intervalo de 1:0,6:0,3 a 1:2,6:0,5, y más preferiblemente, de 1:1,1:0,3 a 1:2,6:0,5.

30 Se describe además una película biodegradable basada en almidón hecha a partir de la composición de material biodegradable basada en almidón.

La película biodegradable basada en almidón así formada, se puede usar para hacer un impermeable ligero, una bolsa para la compra, una bolsa de basura o cubiertas para agricultura, y se descompone en dióxido de carbono y agua después de un periodo de uso.

35 Esta invención proporciona además un método para hacer una película biodegradable basada en almidón. El método incluye: (a) mezclar el almidón natural con el poliéster biodegradable para así formar una mezcla sólida; (b) mezclar la enzima hidrolizadora de almidón con el aditivo líquido para así formar una mezcla líquida; y (c) extruir la mezcla sólida y la mezcla líquida para así inducir la hidrólisis del almidón natural, y la combinación química del almidón hidrolizado y el poliéster biodegradable para formar la película de material biodegradable basada en almidón, seleccionándose el poliéster biodegradable de al menos uno de poli(succinato de butileno) y un copoliéster alifático-aromático.

En la realización, la extrusión en la etapa (c) se lleva a cabo por técnicas de extrusora de doble tornillo.

Los méritos de esta invención serán evidentes con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos

45 La tabla 1 muestra el contenido de cada uno de los componentes de la composición de material biodegradable basada en almidón de los ejemplos 1-16 y ejemplos comparativos 1 y 2.

Tabla 1

	Almidón (% en peso)			Poliéster (% en peso)		Aditivo líquido (% en peso)			
	Almidón de tapioca	Almidón de trigo	Almidón de maíz	PBAT	PBS	enzima	Glicerol	agua	lecitina
E1	44,8	-	-	38,8	-	0,5	11,9	3,5	0,5
E2	26,1	-	-	61	-	0,39	9	3,12	0,39
E3	32,6	-	-	49	-	0,5	13,1	4,3	0,5
E4	35	-	-	52	-	0,5	9	3	0,5
E5	38,6	-	-	46,5	-	0,5	10,4	3,5	0,5
E6	48	-	-	36	-	0,5	11,2	3,8	0,5
E7	33	-	-	50	-	0,5	12	4	0,5
*E8	34,7	-	-	52	-	0,52	8,8	3,16	0,52
E9	42,1	-	-	42,1	-	0,55	11,2	3,8	0,25
E10	44,9	-	-	38,4	-	0,26	12	3,94	0,5
E11	35	-	-	52	-	0,5	6	6	0,5
E12	-	34,9	-	52,5	-	0,5	8,9	3,2	-
E13	-	-	35	52	-	0,5	6	6	0,5
E14	-	-	35	52	-	0,5	12	-	0,5
E15	-	-	35	52	-	0,5	-	12	0,5
E16	-	-	35	-	52	0,5	9	3	0,5
EC1	-	-	33	poli(ácido láctico) 50		0,5	13	3	0,5
EC2	-	-	35	policaprolactona 52		0,5	9	3	0,5

*E8 incluye además 0,3% en peso de TiO₂

Ejemplos 1-7 (E1-E7)

- 5 Se preparó una cantidad total de 100 kg de resina que contenía almidón de tapioca, poli(adipato/tereftalato de butileno) (PBAT, BASF CO. Ecoflex), glicerol, agua, lecitina y una enzima hidrolizadora de almidón, en cada uno de los ejemplos. Primero, se puso el almidón de tapioca en un recipiente, y se añadió el PBAT al mismo. Se mezclaron el glicerol, agua, lecitina y la enzima hidrolizadora de almidón y se añadieron al recipiente. La mezcla así formada se extruyó en una extrusora de doble tornillo (Coperion-Werner&Pfleiderer Co. ZSK92) para así formar un pelet de resina de la composición de material biodegradable basada en almidón. Las condiciones de extrusión eran las siguientes: la relación de longitud de tornillo/diámetro de tornillo era 44. La velocidad de alimentación era 280 kg/h, y la velocidad de rotación del tornillo era aproximadamente 180 rpm. Las temperaturas de los diferentes segmentos del tornillo de extrusión eran aproximadamente 30°C, 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 125°C, 130°C, 135°C, 135°C, 125°C, y 80°C, respectivamente.

Ejemplo 8 (E8)

- 15 Las condiciones del procedimiento del ejemplo 8 eran similares a las de los ejemplos 1-7, excepto que se añadió al recipiente 0,3% en peso de TiO₂ que servía como agente mejorador de la resistencia, y se mezcló con el almidón de tapioca.

Ejemplos 9-11 (E9-E11)

- 20 Las condiciones del procedimiento de los ejemplos 9-11 eran similares a las de los ejemplos 1-7, excepto que la velocidad de rotación del tornillo era 250 rpm para la extrusión, y las temperaturas de los diferentes segmentos del tornillo de extrusión eran aproximadamente 30°C, 110°C, 120°C, 125°C, 125°C, 125°C, 130°C, 135°C, 135°C, 125°C, y 90°C, respectivamente.

Ejemplo 12 (E12)

- 25 Las condiciones del procedimiento del ejemplo 12 eran similares a las de los ejemplos 9-11, excepto que el almidón natural era almidón de trigo.

Ejemplos 13-15 (E13-E15)

Las condiciones del procedimiento de los ejemplos 13-15 eran similares a las de los ejemplos 9-11, excepto que el almidón natural era almidón de maíz.

Ejemplo 16 (E16)

- 30 Las condiciones del procedimiento del ejemplo 16 eran similares a las de los ejemplos 9-11, excepto que el almidón natural era almidón de maíz, y el poliéster biodegradable era poli(succinato de butileno) (PBS, IRE Chemicals Co. Enpol 8086).

Ejemplo comparativo 1 (EC1)

5 Las condiciones del procedimiento del ejemplo comparativo 1 eran similares a las de los ejemplos 1-7, excepto que el almidón natural era almidón de maíz, y el poliéster biodegradable era poli(ácido láctico) (PLA). Las temperaturas de los diferentes segmentos del tornillo de extrusión eran aproximadamente 30°C, 95°C, 95°C, 100°C, 160°C, 170°C, 170°C, 165°C, 150°C, 130°C y 100°C, respectivamente. La velocidad de alimentación era 300 kg/h. La mezcla compuesta se convirtió en una pasta en la extrusora de doble tornillo y no se pudo conformar en pelet de resina para la posterior operación de soplado de película.

Ejemplo comparativo 2 (EC2)

10 Las condiciones del procedimiento del ejemplo comparativo 2 eran similares a las de los ejemplos 1-7, excepto que el almidón natural era almidón de maíz, y el poliéster biodegradable era policaprolactona (PCL, que tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 55°C a 65°C). Las temperaturas de los diferentes segmentos del tornillo de extrusión eran aproximadamente 30°C, 95°C, 95°C, 100°C, 115°C, 120°C, 120°C, 110°C, 90°C, 70°C, y 50°C, respectivamente. La velocidad de alimentación era 300 kg/h. La mezcla compuesta se convirtió en una pasta en la extrusora de doble tornillo y no se pudo conformar en pelet de resina para la posterior operación de soplado de película.

Condiciones de soplado de la película

Ejemplos 1-16

20 Los pelets de resina de cada uno de los ejemplos 1-16 se alimentaron a una extrusora de película soplada (L/D = 26/1, diámetro del tornillo = 45 mm, diámetro de la boquilla = 80 mm, espacio de boquilla = 1,3 mm, velocidad de rotación del tornillo = 0-130 rpm, anchura del anillo de aire = 200 mm) para formar las películas biodegradables basadas en almidón que tienen diferentes grosores (como se muestra en la tabla 2). Las condiciones de soplado de película son las siguientes: los pelets de resina se secaron a una temperatura de 80°C durante 1-4 h. Las temperaturas del primer, segundo, tercer, cuarto y quinto barriles eran 125±2°C, 130±2°C, 135±2°C, 130±2°C y 125±2°C, respectivamente. La velocidad de extrusión era 18 rpm. La corriente de extrusión eran 26 amperios. La velocidad de recogida era 13 m/min. La relación de soplado era 3,0. La película tenía un ancho de 380 mm.

Producto comercial (PC)

Se usó un producto comercial de una bolsa de plástico hecha de poliéster, que no es un material biodegradable, como comparación. La bolsa de plástico tenía una longitud de 50 cm, una anchura de 32 cm y un pliegue de 18 cm de largo y una capacidad de 15 litros.

30 Ejemplo comparativo 3 (EC3)

Se usó una bolsa de plástico biodegradable, que tiene el nombre comercial Mater-Bi[®], y producida por Novamont Co., que tenía un grosor de película de 0,08 mm, como el ejemplo comparativo 3.

Ensayo de las propiedades mecánicas

35 Las propiedades mecánicas que incluyen la resistencia a la tracción máxima, alargamiento de rotura y límite de elasticidad en las direcciones longitudinal (L) y transversal (T), para las películas biodegradables de los ejemplos 1-16, la bolsa de plástico del EC3 y el producto comercial no biodegradable (PC) se ensayaron usando una máquina de ensayo de resistencia a la tracción (GS-QC-Tester Instrument Enterprise Co., Ltd., GS-1560/20 - 0230). Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

	Grosor de película (mm)	Resistencia a la tracción máxima (MPa)		Alargamiento de rotura (%)		Límite de elasticidad (Mpa)	
		L	T	L	T	L	T
E1	0,03	12,4	8,63	428,78	426,03	6,9	3,14
E2	0,04	16,08	10,83	579,48	862,03	8,63	7,57
E3	0,04	11,34	9,85	538,65	691,76	4,47	5,18
E4	0,04	17,78	8,81	536,69	692,79	7,61	3,16
E5	0,04	20,69	10,86	799,02	665,27	14,98	4,12
E6	0,04	8,5	6,79	49,62	172,75	3,4	3,38
E7	0,06	18,28	15,34	686,18	877,65	8,43	8,43
*E8	0,06	11,95	4,71	586,83	652,42	5,96	2,3
E9	0,06	10,88	3,95	510,79	542,03	6,12	2,4
E10	0,06	7,82	4,6	335,2	649,98	3,42	2,72
E11	0,06	6,51	5,62	289,82	630,5	2,56	2,3
E12	0,06	14,43	5,44	541,09	722,66	5,8	2,69
E13	0,04	22,52	10,39	684,66	674,24	11,04	4,32
E14	0,04	15,14	14,44	1018,19	483,02	10,95	5,45
E15	0,06	8,68	7,74	312,31	607,44	3,09	3,87
E16	0,03	17,36	11,4	392,98	609,04	5,6	4,29
EC1	No consigue formar película						
EC2	No consigue formar película						
PC	0,04	22,48	20,59	539,91	676	12,63	9,66
EC3	0,08	19,49	14,54	274,98	85,09	14,17	6,72

*E8 incluye además 0,3% en peso de TiO₂

5 A partir de los resultados mostrados en la tabla 2, las resistencias a la tracción máximas de los ejemplos 1-16 están en proporción con las del producto comercial (PC) que están en el intervalo de 0,3 a 1, lo que indica que las películas biodegradables basadas en almidón de los ejemplos 1-16 son adecuadas para hacer productos con películas, tales como impermeables ligeros, cubiertas para agricultura, bolsas de almacenamiento y bolsas de compra.

10 Además, comparado con el ejemplo comparativo 3, las películas biodegradables basadas en almidón de los ejemplos 1-5, 13, 14 y 16 presentan una resistencia mecánica similar o incluso mayor con solo la mitad del grosor de película del ejemplo comparativo 3.

Además, las películas biodegradables formadas respectivamente a partir de almidón de tapioca (E1-11), almidón de trigo (E12) y almidón de maíz (E13-16), que sirven como el almidón natural, tienen resistencias mecánicas similares.

Además, los resultados muestran que el poliéster PBAT (ejemplo 4) y el poliéster PBS (ejemplo 16) presentan ambos una capacidad de mezclamiento buena con el almidón hidrolizado por enzima.

15 Ensayo de capacidad de carga

20 Los pelets de resina del ejemplo 14 se alimentaron a la extrusora de película soplada para formar así una película biodegradable basada en almidón con un grosor de película de 0,025 mm, y la película se conformó en una bolsa de plástico de 15 litros que tenía unas medidas comerciales estándar de 50 cm x 32 cm con pliegue de 18 cm. Se pusieron 8 botellas de agua mineral, cada una de las cuales tenía 0,65 kg de peso, en la bolsa de plástico. La bolsa de plástico cargada se colgó en el aire durante 2,5 días. Los resultados muestran que no se encontraron grietas en la película biodegradable basada en almidón.

Ensayo biodegradable

25 La película biodegradable basada en almidón del ejemplo 4 se analizó basándose en una norma de ISO14855. Los resultados del ensayo mostraron que la película biodegradable basada en almidón del ejemplo 4 lograba 100% de biodegradabilidad en 89 días. Además, la película biodegradable basada en almidón del ejemplo 4 ha pasado las pruebas EN 13432 y ASTM norma D 6400-04 realizadas por el laboratorio Organic Waste System laboratory, un laboratorio de BPL certificado por la Unión Europea y obtuvo las certificaciones "OK COMPOST", "DIN CERTCO" de la UE, "COMPOSTABLE" de EE.UU. y "GreenPla" de Japón.

30 Con la inclusión de al menos uno del poliéster alifático de poli(succinato de butileno) y el copoliéster alifático-aromático en el método de preparación de la composición de material biodegradable basada en almidón de esta invención, se puede eliminar el inconveniente mencionado antes asociado con la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para hacer una composición de material biodegradable basada en almidón, caracterizado por:
- (a) mezclar un almidón natural con un poliéster biodegradable para formar así una mezcla sólida;
 - (b) mezclar una enzima hidrolizadora de almidón con un aditivo líquido para así formar una mezcla líquida; y
- 5 (c) combinar la mezcla sólida y la mezcla líquida para así inducir la hidrólisis del almidón natural, y la combinación química del almidón hidrolizado y el poliéster biodegradable para formar una composición de material biodegradable basada en almidón,
- seleccionándose el poliéster biodegradable de al menos uno de poli(succinato de butileno) y un copoliéster alifático-aromático.
- 10 2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la enzima hidrolizadora de almidón permanece activa en un intervalo de temperatura de 25°C a 110°C.
- 3.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo líquido se selecciona de agua, un plastificante y combinaciones de los mismos.
- 4.- El método de la reivindicación 3, caracterizado porque el aditivo líquido contiene agua y el plastificante en una
- 15 relación en peso en el intervalo de 1:1 a 1:3.
- 5.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla sólida incluye un agente mejorador de la resistencia seleccionado del grupo que consiste en TiO₂, CaO, CaO₃, sílice, y combinaciones de los mismos.
- 6.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el almidón natural, el poliéster biodegradable y el aditivo líquido tienen una relación en peso en el intervalo de 1:0,6:0,3 a 1:2,6:0,5, más preferiblemente de 1:1,1:0,3 a
- 20 1:2,6:0,5.
- 7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además por un plastificante hecho de un material seleccionado del grupo que consiste en glicerol, lecitina, polietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, sorbitol y combinaciones de los mismos.
- 8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copoliéster alifático-aromático es poli(adipato/tereftalato de butileno).
- 25 9.- El método de la reivindicación 7, caracterizado porque el almidón hidrolizado por enzima tiene una relación en peso respecto al poliéster biodegradable en el intervalo de 0,6 a 2,6, y más preferiblemente de 1,1 a 2,6.
- 10.- El método de la reivindicación 9, caracterizado porque el almidón hidrolizado por enzima tiene una relación en peso respecto al plastificante en el intervalo de 0,014 a 0,4, y más preferiblemente de 0,17 a 0,36.
- 30 11.- El método de la reivindicación 7, caracterizado porque el almidón hidrolizado por enzima se prepara por hidrólisis de un almidón natural usando una enzima hidrolizadora de almidón que tiene una unidad de actividad en el intervalo de 15000 a 40000 U.
- 12.- El método de la reivindicación 11, caracterizado porque el almidón natural tiene una relación en peso respecto a la enzima hidrolizadora de almidón no mayor de 190, más preferiblemente no mayor de 100.
- 35 13.- El método de la reivindicación 12, caracterizado porque el almidón natural se selecciona del grupo que consiste en almidón de tapioca, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata, almidón de gramíneas, almidón de leguminosas y combinaciones de los mismos.
- 14.- El método de la reivindicación 7, caracterizado porque el plastificante se selecciona del grupo que consiste en glicerol, lecitina y combinaciones de los mismos.
- 40 15.- El método de la reivindicación 13, caracterizado porque la enzima hidrolizadora de almidón se selecciona del grupo que consiste en α-amilasa, β-amilasa, isoamilasa, glucoamilasa, pululanasa, ciclodextrina glucanotransferasa, β-fructofuranosidasa, glucosa isomerasa, y combinaciones de los mismos.
- 16.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla en la etapa (c) se lleva a cabo por técnicas de extrusora de doble tornillo.
- 45 17.- Un método para hacer una película biodegradable basada en almidón, caracterizado por:
- (a) mezclar un almidón natural con un poliéster biodegradable para así formar una mezcla sólida;
 - (b) mezclar una enzima hidrolizadora de almidón con un aditivo líquido para así formar una mezcla líquida; y

(c) extruir la mezcla sólida y la mezcla líquida para así inducir la hidrólisis del almidón natural, y la combinación química del almidón hidrolizado y el poliéster biodegradable para formar la película de material biodegradable basada en almidón,

5 seleccionándose el poliéster biodegradable de al menos uno de poli(succinato de butileno) y un copoliéster alifático-aromático.

18.- El método de la reivindicación 17, caracterizado porque la extrusión en la etapa (c) se lleva a cabo por técnicas de extrusora de doble tornillo.