

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 241**

51 Int. Cl.:

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2010 PCT/NL2010/050712**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11053131**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10770641 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2493975**

54 Título: **Polímero biodegradable basado en almidón; método de fabricación y artículos correspondientes**

30 Prioridad:

30.10.2009 EP 09174637

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

24.07.2017

73 Titular/es:

**STICHTING KENNIS EXPLOITATIE RB (100.0%)
Aegidiusstraat 135
3601 XG Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**VAN HEEMST, JACOB, JOHANNES;
ZANT, ERWIN;
SCHENNINK, GERALDUS GERARDUS
JOHANNES;
RODENBURG, JAN ARIE;
RODENBURG, JOOST y
RODENBURG, THIJS**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 626 241 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

Polímero biodegradable basado en almidón; método de fabricación y artículos correspondientes.

5 Campo de invención

[0001] La presente invención se refiere a una composición polimérica biodegradable a base de almidón que comprende un vinilo éster polímero, siendo la composición procesable por fusión usando tecnologías y equipamiento de procesamiento termoplástico convencional y, por ejemplo moldeado por inyección, extrusión de película y termomoldeado. Además está descrito el proceso de fabricación para obtener dicha composición polimérica.

La composición nueva de almidón permite un alto contenido de recurso renovable mientras soluciona la fragilidad intrínseca de plásticos de almidón a través de morfología mejorada.

15 Estado de la técnica

[0002] Una composición de almidón y polímero de viniléster, en particular acetato de polivinilo, se puede encontrar en el documento US 5,087,650, donde se usa un almidón no modificado seco, del cual se ha declarado explícitamente que no ha sido ni desestructurado ni gelatinizado.

Por tanto, carece de propiedades termoplásticas, y el almidón seco degradaría si se aplica a condiciones de extrusión realizadas típicamente con almidón desestructurado.

[0003] Es bien conocido en la técnica cómo usar almidón como un material termoplástico biodegradable.

El almidón nativo como se da naturalmente tiene una estructura granulosa y no se puede usar directamente como material termoplástico.

Para permitir comportamiento termoplástico, el almidón tiene que ser desestructurado: normalmente aplicando trabajo mecánico bajo temperaturas elevadas en la presencia de agua (añadida) y otros agentes posibles de tratamiento (por ejemplo plastificantes y lubricantes tales como polioles y ácidos grasos).

Convertir almidón natural en almidón termoplástico (TPS) se consigue típicamente a través de procesos de extrusión.

El documento US 4,673,438 describe tales métodos para la conversión de almidón natural en almidón termoplástico y el tratamiento sucesivo de moldeado por inyección.

El documento WO 2008/014573 divulga combinaciones de plastificantes para facilitar la desestructuración de almidón y para controlar propiedades específicas del material obtenido en cuanto a propiedades mecánicas, prevención de recristalización y la prevención de migración de plastificantes.

[0004] Las propiedades mecánicas de plásticos de almidón, sin embargo, hacen a aquellas plásticos menos adecuados para usos en productos que requieren (algún grado de) flexibilidad porque los plásticos de almidón tienden a ser muy rígidos y frágiles.

Se han descrito muchas formas de superar estos defectos: uso de aditivos; pretratamiento del almidón; uso de almidones modificados química o físicamente; mezcla con otros polímeros biodegradables; o combinaciones de estos.

[0005] De forma confusa, los documentos EP 408.503 y EP 539.604 sugieren el uso de copolímeros de vinil acetato en la preparación de una composición de mezcla de fase polimérica que contiene TPS. En ambos casos, sin embargo, el polímero real mezclado con TPS es un alcohol polivinílico, obtenido a propósito después de la hidrólisis de los grupos de viniléster. El documento EP 539.604 usa la terminología "saponificación".

Las mezclas formadas por último contienen alcohol de vinilo, y de forma desfavorable son sensibles al agua.

Además, en la última publicación, el método para llegar a la composición biodegradable implica de forma desfavorable dos procesos de fabricación separados, complicando así la producción.

[0006] Además, los documentos EP 408.503 y EP 539.604 incorporan todos plastificantes convencionales para facilitar la conversión de almidón natural en almidón termoplástico. Esto asimismo se aplica a las instrucciones de los documentos WO 91/02025 y DE 43 33 858. En cualquier caso, estos plastificantes se agregan a la mezcla de almidón y vinil alcohol específicamente para el objetivo almidón, antes de cualquier desestructuración. El ejemplo arquetípico de tal plastificante es glicerol. No se hacen más consideraciones respecto a la morfología resultante de la mezcla de almidón, vinil acetato y plastificantes de almidón. Tales composiciones tienen una morfología donde el almidón termoplástico forma la fase continua. Un ejemplo típico de la morfología obtenida de tal mezcla - en este caso, almidón termoplástico y un polímero de viniléster se muestra en la figura 1^a, como adjunta.

Sin embargo, a lo largo del tiempo estos materiales muestran un comportamiento frágil debido a la retrogradación del almidón y pérdida de agua.

También, el comportamiento mecánico resultante de la mezcla se dicta por las propiedades de la fase continua, en este caso almidón termoplástico.

El polímero biodegradable puede añadir flexibilidad a la mezcla, pero su aportación a esta morfología está limitada.

[0007] El documento WO 97/48764 describe formulaciones de materiales biodegradables basadas en almidón combinado con uno o más polímeros biodegradables de otro tipo tal como polivinil acetato. La diacetina es propuesta como uno de los plastificantes adecuados aplicables a la etapa de desestructuración del almidón.

5 Sin embargo, Lourdin [1] aclara que la diacetina es ineficaz en la plastificación del almidón.

Se ha observado que la temperatura de transición vítrea se vuelve independiente de la cantidad de diacetina introducida en el almidón y tiene lugar la separación de fase del almidón.

Por lo tanto, el éxito rápido en el tiempo proporcionado en la técnica se ensombrece por la separación de fase no deseada finalmente.

10 [0008] El documento US 6,506,824 divulga una combinación de un almidón, un éster de celulosa, plastificantes para ambas fases y un agente compatibilizante. Se lucha por una morfología homogénea.

15 Durante la mezcla del almidón y celulosa ambas fases se someten a tensiones de cizallamiento para asegurar viscosidades similares. La necesidad de un agente compatibilizante -del que algunas de las posibilidades propuestas son (co)polímeros injertados con cadenas alifáticas o polioles solubles de almidón - y la necesidad de viscosidades similares de las dos fases hacen de este un proceso de extrusión complejo. También, no se tiene ningún cuidado para evitar efectos perjudiciales asociados al uso de diacetina mientras se desestructura el almidón.

20 [0009] El documento US 6,730,724 divulga una fase dispersa en forma de dominios de los que al menos el 80 % tiene un tamaño inferior a 0,3 μm , introducidos en una matriz de celulosa. La composición se dirige a una biodegradación rápida.

Esta hace estas composiciones inadecuadas para aplicaciones que requieren una vida útil mayor que 6 meses.

25 Como en el documento US'824, el proceso de extrusión implica una fase de mezcla en la que existe la necesidad de viscosidades similares de la fase de almidón y celulosa. Se prefiere someter el almidón y celulosa a un aumento bajo el efecto de un plastificante. La diacetina se propone como plastificante preferido para almidón, y se permite que se mezcle el 30 % en peso de almidón cristalino nativo.

En vista de lo anterior, los materiales y método del documento US 6,730,724 resultaron no adecuados para proporcionar composiciones biodegradables estables con una extensión de vida superior a 6 meses.

30 [0010] Por lo tanto, en la técnica sigue existiendo la necesidad de proporcionar polímeros biodegradables basados en almidón estable con una vida útil más larga que tengan propiedades asociadas y morfología mejorada.

35 Existe también una necesidad en la técnica de proporcionar un proceso simplificado para obtener tales composiciones y artículos derivados de aquellas.

Resumen de la invención

40 [0011] Se ha descubierto que la morfología de la mezcla definitiva de almidón y un polímero de viniléster se pueden controlar y estabilizar provocando la inversión de fase de los componentes en la mezcla, con lo que por tanto resulta una matriz continua que comprende el polímero de viniléster. Se ha descubierto posible lograr que el polímero de viniléster en la composición contribuya a las propiedades mecánicas en una extensión mayor que antes, y durante periodos más largos de tiempo. La razón reside en la morfología, como demostrado en los ejemplos que acompañan (véase figura 1b). Ventajosamente, los problemas de fragilidad a lo largo del tiempo proporcionados en la técnica disminuyen así en gran parte. También aumenta en gran medida la estabilidad de la mezcla, en vista del documento US 6,730,724, con lo que hace al material final adecuado para aplicaciones que requieren una vida útil de al menos 6 meses mientras que se mantiene la flexibilidad original y se evita la fragilidad.

50 [0012] Para llegar en la composición anterior, en una forma de realización el proceso de la invención comprende (i) desestructuración del almidón, para obtener (a) almidón desestructurado o termoplástico (TPS), y (ii) combinación posterior de dicho TPS con (b) un polímero de viniléster y (c) uno o más plastificante(s) para el componente (b), donde dicho uno o más plastificante(s) (c) se introduce(n) en el proceso solo en la fase (ii) cuando todos o una parte principal o predominante de dicho almidón termoplástico ha sido desestructurado (a partir de almidón granuloso/nativo). El polímero de viniléster puede estar presente en la fase (i) o se puede introducir después de la fase (i), de una combinación de la misma. En una forma de realización, dicho uno o más plastificante(s) (c) se introduce(n) solo después de la desestructuración del almidón.

60 [0013] Las fases (i) y (ii) juntas se designan como 'proceso de composición' o 'proceso de mezcla de extrusión', puesto que este implica un proceso singular y se realiza en una mezcla única o dispositivo de extrusión.

La fase de desestructuración (i) se realiza por tanto preferiblemente antes de la fase de mezcla (ii), en el mismo proceso de extrusión incluyendo también la mezcla posterior de todos (a), (b) y (c) juntos.

65 Se prefiere que el(los) plastificante(s) (c) se introduzcan cuando al menos el 80%, más preferiblemente al menos el 90%, de la forma más preferible al menos el 95 % del almidón se ha convertido en almidón termoplástico. Se prefiere que al menos 70, 80, 90, 95 % del polímero de viniléster (b) se proporcione al almidón antes de o durante la desestructuración de dicho almidón; el resto de polímero de viniléster (b) se puede añadir junto con

el(los) plastificante(s) (c), al TPS.

Aunque la desestructuración del almidón depende de condiciones de tratamiento tales como corte, temperatura etc., la persona experta en la técnica no tiene problemas para establecer las condiciones exactas y para determinar cuando el almidón está suficientemente desestructurado. Hay que señalar que la desestructuración del almidón está bien establecida en el sector.

[0014] En el contexto de la invención, los verbos "desestructurar" y "plastificar", y la terminología asociada se usan de forma intercambiable.

En la presente invención el término "componer" tiene el significado de crear una mezcla homogénea de todos los componentes con la morfología deseada. De esta manera el proceso de fabricación consiste en un proceso de extrusión única que se subdivide en dos fases. En la primera fase, almidón y (una parte predominante del) polímero de viniléster están presentes, referido como la ' fase de desestructuración de almidón. La segunda fase, marcada por la introducción de componente (c) después de que el almidón se ha convertido en TPS, es donde se obtiene la mezcla final con la morfología deseada : la ' fase de composición' real.

[0015] Aquí, el almidón es desestructurado antes de la introducción (c) en el proceso de fabricación, en un dispositivo de composición único (por ejemplo extrusor). El componente (b) puede o bien introducirse al principio del proceso (con el almidón) o parcialmente al principio y el resto en el mismo punto que (c).

Por tanto, el proceso se distingue del almidón de plastificación directamente durante la composición (es decir, las fases (i) y (ii) juntas), donde TPS se obtiene en presencia de todos los otros componentes esenciales incluyendo el(los) plastificante(s) (c). El proceso según la invención no necesita de polímeros, tal como se enseña en el documento US 6,730,724. Puesto que los componentes (c) se añaden después de la desestructuración del almidón, se evita una posible interferencia del componente (c) con la desestructuración.

[0016] En una forma de realización según la invención, para evitar la ocurrencia de polímero de viniléster en la fase dispersa, se considera importante llevar la viscosidad del polímero de viniléster por debajo de la de TPS.

La persona experta entenderá que el significado real de "debajo" en el sector es que la diferencia de viscosidad se puede establecer más allá del error experimental. En la práctica, esta situación se alcanza cuando el polímero de viniléster tiende a formar una fase continua donde se dispersa el TPS.

En cuanto a la proporción L/D, significa preferiblemente que el plastificante (c) y opcionalmente parte del polímero de viniléster (b) y/o otros polímeros biodegradables se introducen con o después de L/D = 20 en un extrusor a doble husillo, preferiblemente entre L/D 20 y 30.

Es absolutamente esencial que el almidón nativo se convierta sustancialmente en TPS antes de introducir el compuesto (c) en la extrusión, partiendo de allí la fase de mezcla. Se entiende que uno o más plastificantes (c) comprenden una o más sustancias que tienen un efecto de plastificación en el componente (b) pero no hay ningún efecto de plastificación (significativo) en el almidón,

[0017] Se ha descubierto que el efecto decreciente de la viscosidad de un plastificante de viniléster es suficiente para provocar la morfología deseada (tal como se muestra en la Fig. 1B) en un sistema de mezcla de TPS y polímero de viniléster. El plastificante (por ejemplo diacetina) baja eficazmente la viscosidad de polímero de viniléster por debajo de la viscosidad del almidón termoplástico específicamente donde la viscosidad del TPS se aumenta por eliminación del plastificante (agua) a través de la desgasificación.

La morfología obtenida de una mezcla añadiendo un plastificante de viniléster -en este caso diacetina- se muestra en la figura 1b. El viniléster estará comprendido en la fase continua y el almidón termoplástico se encuentra en la fase dispersa, donde forma grandes aglomerados ; preferiblemente al menos el 80 % de la fase dispersa tiene un tamaño mayor que 10 µm, preferiblemente hasta 150 µm. El tamaño se determina por la sección transversal más grande, y con base en un promedio.

[0018] En una forma de realización, se evita el uso de diacetina para desestructurar el almidón antes de ponerlo en contacto con el polímero de viniléster. Este compuesto no se considera un plastificante adecuado para almidón.

Breve descripción de los dibujos

[0019]

Fig. 1a representa la morfología de una mezcla de almidón/acetato de polivinilo termoplástico (proporción 80/20%).

Fig. 1b representa la morfología de una mezcla termoplástica de almidón/acetato de polivinilo (proporción 80/20%) añadiendo un 3% de diacetina (añadida después de la desestructuración del almidón).

Las áreas oscuras representan almidón termoplástico, las áreas claras representan acetato de polivinilo.

Fig. 2 es una representación esquemática de la configuración extrusora adecuada para la producción de la composición polimérica actual.

Descripción detallada de la invención

[0020] En una forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una composición biodegradable, donde dicho proceso implica la mezcla de al menos

- (a) almidón termoplástico;
 (b) polímero de viniléster; y
 (c) uno o más plastificante(s) para el componente (b),

5 donde dicho almidón termoplástico se proporciona desestructurando el almidón granuloso y/o nativo inmediatamente antes de la mezcla, preferiblemente a una extensión en que al menos el 80%, más preferiblemente al menos el 90 % de dicho almidón se convierte en TPS antes de dicho uno o más plastificador(es) (c) y opcionalmente parte del polímero de viniléster se introduzca en el proceso de fabricación. Obviamente, el término "parte opcional" en el contexto de la invención significa que el resto está ya presente durante la fase de desestructuración.

15 [0021] Redactado de forma diferente, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una composición biodegradable, donde dicho proceso implica la desestructuración (del almidón) y mezcla de al menos (a) almidón desestructurado, (b) polímero de viniléster y (c) uno o más plastificante(s) para el componente (b), donde dicho plastificante(s) (c) y opcionalmente parte del polímero de viniléster se introducen en el proceso después de desestructurar dicho almidón, preferiblemente a una extensión en que al menos el 80 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso de dicho almidón ha sido termoplastificado/desestructurado.

20 [0022] El proceso se realiza preferiblemente usando la mezcla de extrusión, más preferiblemente extrusión de doble rosca. Una buena referencia de conjunto sobre esta tecnología se encuentra en J.L. White, Twin Screw Extrusion: Technology and Principles, Hanser Publishers, New York (1991) ISBN 3446156917

[0023] El método general para plastificar un polímero o reducir la viscosidad de una fusión polimérica es añadir un plastificante adecuado.

25 Un plastificante adecuado funciona introduciéndose a si mismo entre cadenas poliméricas, espaciándolas, dando como resultado una viscosidad inferior (al considerar una fusión polimérica) o una reducción en la temperatura de transición vítrea (cuando se considera un polímero sólido).

30 Por lo tanto, el efecto de plastificación se puede cualificar por el orden de magnitud de esta reducción de viscosidad o reducción de transición vítrea. Dependiente de la compatibilidad y estructura química, una sustancia puede ser un plastificante adecuado para un polímero, pero puede ser menos eficaz o incluso no eficaz en todo o en otro polímero. Este es también el caso actualmente: los plastificantes (c), adecuados para plastificar los polímeros de viniléster (disminuyendo de esta manera la viscosidad) no son aquellos plastificantes adecuados para desestructurar almidón.

35 Los plastificantes (c) para el polímero de viniléster tienen menos o poco efecto beneficioso en la desestructuración del almidón, y se consideran por tanto plastificantes inadecuados para TPS.

[0024] En una forma de realización preferida, el(los) plastificante(s) es(son) puestos en contacto con el almidón desestructurado solo (más específicamente, en el punto donde ese componente se introduce en el proceso de fabricación) cuando la viscosidad del almidón termoplastificado es aumentada por medio de la eliminación de plastificante, es decir, eliminación de agua a través de desgasificación.

40 La desestructuración es realizada de forma convencional, opcionalmente utilizando agua y/o plastificantes para almidón. Con respecto a aquello, se evita el uso de diacetina antes de que todo o la parte principal del almidón se desestructure. En otras palabras, durante la desestructuración se prefiere que no se añada ninguna diacetina, y la cantidad de diacetina está por tanto preferiblemente por debajo de niveles detectables.

45 [0025] Posteriormente, el TPS y polímero de viniléster son mezclados junto con al menos un plastificante para el polímero de viniléster, para bajar su viscosidad hasta debajo de TPS. En una forma de realización preferida, el plastificante de viniléster (c) comprende diacetina, y el almidón no se pone en contacto con dicha diacetina hasta que al menos el 90 % del almidón está plastificado.

50 [0026] Cabe señalar que se conoce por los expertos en la técnica determinar la extensión de desestructuración, y su efecto en la viscosidad del almidón.

55 Van Tuil et al. [2] informa que la desestructuración completa del almidón nativo se consigue por un extrusor de doble rosca, L/D=23 cogiratorio, relativamente corto, bajo la condición de que elementos de rosca inversa (RSE's) se incorporen en la configuración de la rosca. El plastificante principal en este sistema es agua añadida, con una cantidad menor de glicerol.

El almidón nativo procesado de esta manera produce almidón termoplástico amorfo.

60 Mediciones de difracción por rayos X confirman que se obtiene desestructuración completa sin cristalinidad residual.

[0027] La composición se obtiene a través de la mezcla de extrusión de las materias primas, donde el almidón termoplástico se obtiene de almidón granulado y se transforma en almidón termoplástico en aquella misma fase de extrusión, antes de la mezcla.

65 Ayudas de procesamiento como plastificantes y lubricantes se pueden añadir durante la extrusión para facilitar la desestructuración del almidón (también designado como gelatinización). Es bien conocido en la técnica como conseguir la desestructuración de almidón granulado en un proceso de extrusión: aplicación de fuerzas de

cizallamiento bajo temperaturas elevadas, preferiblemente en presencia de agua (añadida). No es un objetivo de la invención corregir el mismo proceso de desestructuración.

5 [0028] Ayudas de procesamiento adicionales tales como plastificantes y lubricantes pueden estar presentes durante la extrusión. Estos plastificantes y lubricantes son beneficiosos para la desestructuración del almidón nativo. Polioles (tales como dietilenglicol, glicol, glicerol, sorbitol y similar) hacen plastificantes adecuados. Estos plastificantes son llamados " plastificadores para almidón", distinguiéndolos por tanto de plastificantes (c) para el polímero de viniléster. Glicerol y agua son el plastificante preferido para almidón en la presente invención, con un contenido de 3-30% p/p (basado en el peso del almidón crudo).

10 En una forma de realización, el(los) plastificante(s) añadido(s) al paso de desestructuración está/están libres de diacetina y/o sus análogos. Lubricantes adecuados son aceites vegetales tales como aceite de palma, aceite de cacahuete, y aceite de girasol (esencialmente los ácidos grasos contenidos en estos); y estearatos de zinc, calcio y magnesio. El total de lubricantes varía de 0-5% p/p basado en el peso de almidón crudo.

15 [0029] El almidón proporcionado en la etapa (i) debería entenderse como que comprende un material que contiene almidón.

Materia prima adecuada para almidón termoplástico es almidón natural a partir de fuentes vegetales, por ejemplo, a partir de patata, trigo, maíz, tapioca, arroz, y guisantes (incluyendo almidón de plantas de producción de almidón modificadas genéticamente); y almidón modificado química o físicamente (almidón tratado enzimáticamente oxidado, carboximetilado, hidroxialquilado y similares).

20 Otros materiales amiláceos naturales que contienen una alta proporción de almidón son adecuados también.

Ejemplos de materiales amiláceos adecuados son harina, tal como harina de trigo (aproximadamente 73% almidón) o harina de trigo pretratada, es decir, después de la eliminación de fibras (aproximadamente 84% almidón). El almidón natural se obtiene comúnmente del cultivo de plantas cosechadas específicamente para la producción de almidón. En la presente invención los almidones generados por la industria de producción de alimentos como subproductos son considerados muy adecuados también. Esto significa que no se cosechan plantas de cultivo adicionales para proporcionar el almidón para la presente invención y no se deben utilizar áreas agrícolas adicionales. En particular se ha mencionado el denominado almidón de pastel, un almidón de patata de flujo lateral de la industria de procesamiento de patata, que es el almidón preferido de la presente invención. Antes de la mezcla de extrusión de la mezcla, el almidón de pastel se puede someter a una fase de purificación para minimizar la cantidad de contenido no deseado (es decir proteínas y celulosa).

25 En la presente invención, el término almidón comprende almidón natural, almidón modificado y material amiláceo, como se ha descrito anteriormente. Aunque no se prefiere, es posible que el almidón proporcionado al proceso de extrusión se haya sometido a desestructuración en alguna medida; se prefiere que menos del 10% de todo el almidón proporcionado a la extrusión sea almidón termoplástico, más preferiblemente menos del 5%, incluso más preferiblemente menos del 1%, de la forma más preferible el almidón proporcionado a la extrusión contiene niveles no detectables de almidón termoplástico. También, debe ser minimizada la presencia de almidón cristalino en el producto mezclado. Se prefiere que menos del 5 % en peso, más preferiblemente menos del 2 % en peso del almidón presente después de la mezcla sea cristalina.

30 [0030] El polímero de viniléster destinado como componente (b) es seleccionado del grupo de homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros de viniléster. Vinilésteres adecuados son vinilésteres de cadena lineal o ácidos carboxílicos ramificados que tienen 1 a 15 átomos de carbono. Ejemplos no limitativos de tales polímeros son polímeros basados en vinilacetato, vinil propionato, vinil butirato, vinilo 2-etilhexanoato, vinil laurato, 1-metil vinil acetato, vinil pivalato y vinilésteres de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados de 9 a 11 átomos de carbono.

35 Polímeros de vinil acetato son particularmente preferidos, incluyendo copolímeros de vinilacetato/etileno, vinilacetato/etileno/vinillaurato, éster de vinilacetato/etileno/vinilo de ácido versático o combinaciones de los mismos.

40 Estos homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros de viniléster se estabilizan por un sistema protector de coloide/emulsionante, por ejemplo basado en alcohol polivinílico o un tensioactivo.

45 Detalles se pueden encontrar en el documento US 6,576,698, su contenido se incorpora aquí por referencia.

Estos estabilizadores (y sus cantidades) se consideran incorporadas en el término homopolímero, copolímero o terpolímero de viniléster.

50 [0031] Los materiales preferidos para el componente (b) son los materiales fabricados por Wacker Chemie GmbH y disponibles comercialmente actualmente bajo los nombres comerciales Vinnapas® y Vinnex®. Estos materiales están disponibles como polvos dispersables o como dispersiones acuosas y son adecuados para el proceso de mezcla de extrusión en ambas condiciones. Muchos grados están disponibles (por ejemplo a través de variaciones en pesos moleculares o estructuras químicas) dando como resultado propiedades variables tal como flexibilidad y temperatura de transición vítrea. Utilizar grados que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a la estándar de PVAc (es decir 30°C) permite una composición como propuesta en la presente invención para retener propiedades flexibles. La proporción de los componentes (a) y (b) y el tipo de componente (b) dicta además las otras propiedades mecánicas de la composición.

55 [0032] Opcionalmente, se pueden añadir otros polímeros biodegradables, por ejemplo ácido poliláctico (PLA) o butirato de polihidroxi (PHB), durante la mezcla de extrusión para mayor optimización de propiedades requeridas,

por ejemplo, temperatura de deflexión de calor y propiedades mecánicas.

[0033] La mezcla o mezcla de extrusión se realiza con equipo convencional. Implica preferiblemente coger la extrusión de doble rosca (L/D que varía de 34 a 60) con la posibilidad de desgasificar en el tambor. El material extruido es granulado preferiblemente con granulación bajo el agua en la matriz para obtener gránulos que se pueden secar opcionalmente hasta el contenido de humedad deseado.

Dependiendo de la formulación específica, los gránulos son adecuados para técnicas de tratamiento termoplástico conocidas, tales como moldeado por inyección, extrusión de hoja y termomoldeo posterior, moldeado por soplado, y formación de espuma.

[0034] En una forma de realización preferida, la composición se obtiene a través del tratamiento por extrusión donde todos los componentes en la composición son mezclados/preparados en una fase de fabricación única, preferiblemente extrusión, empezando con el almidón natural. Con excepción del plastificante de viniléster (componente (c)), todos los componentes se añaden al principio de una extrusora de doble rosca (L/D de 34 a 60). La Figura 2 muestra la configuración esquemática del proceso de extrusión. Las materias primas y aditivos se agregan a 1 (para sólidos) y 2 (para fluidos). Conforme al estado de la técnica, la configuración roscada se caracteriza por la presencia de elementos de tornillo inverso para asegurar la desestructuración completa del almidón nativo. Para obtener además mezcla eficaz de los componentes, los elementos del amasador son también incorporados en la configuración roscada. Colectivamente, la combinación de amasador y elementos de tornillo inverso son designados como zonas de alta cizalladura. Estas zonas de alta cizalladura se localizan en 5 y 6. La primera zona de cizalladura alta (5) se localiza en alrededor de 0.3-0.4 L a partir de la entrada de materia prima.

La segunda zona de cizalladura alta (6) se localiza en alrededor de 0.55-0.65 L.

[0035] La segunda zona de cizalladura alta es seguida de un punto de desgasificación (3). En este punto, el almidón crudo ha sido convertido en almidón termoplástico y se obtiene una mezcla de almidón termoplástico con el polímero de viniléster como fase dispersada. La desgasificación (atmosférica o a través de una bomba de vacío) es seguida de la adición de diacetina (4) después de lo cual ocurre la inversión de fase en la longitud restante del extrusor.

Desgasificar la mezcla, es decir, eliminar (parte) del agua de la parte del almidón termoplástico significa eliminar el plastificante con un aumento en la viscosidad del almidón termoplástico como resultado.

La adición del plastificante (c) asegura que la viscosidad del polímero de viniléster está por debajo de la viscosidad de almidón, lo que facilita la inversión de fase. Después de que sale el extrusor, la mezcla obtenida se granula y opcionalmente se puede secar para conseguir el contenido de humedad preferido. Dependiendo de la formulación exacta de la composición (en particular, la presencia o ausencia de plásticos biodegradables adicionales) las temperaturas en el tambor del extrusor aumentan desde aproximadamente 80 °C en la entrada de la materia prima a 170 °C en las zonas de alta cizalladura, y disminuyen hasta aproximadamente 100 °C al final del extrusor.

[0036] En otro aspecto, la invención se refiere a una composición biodegradable que contiene almidón termoplástico y un polímero de viniléster, donde dicho polímero de viniléster está comprendido en una matriz continua y dicho almidón termoplástico está comprendido en una fase dispersa, donde al menos el 80 % de la fase dispersa tiene un tamaño mayor que 10 µm, preferiblemente hasta 150 µm; el tamaño se calcula y determina por la sección transversal más grande; la cantidad calculada sobre la base del volumen disperso total. La composición se obtiene o es obtenible por el proceso descrito anteriormente. El contenido de almidón cristalino, si lo hay, es mínimo. Se prefiere que la composición contenga menos del 2 % en peso de almidón cristalino, más preferiblemente menos del 1 % en peso, de la forma más preferible por debajo de niveles detectables.

Estos números se basan en el peso total de la composición.

[0037] En una forma de realización, la composición contiene de 70-85% p/p de almidón termoplástico (cualquier resto de almidón 'no-plastificado' o nativo se incorpora en este número).

El almidón termoplástico puede contener agua (añadida), plastificantes y otras ayudas de procesamiento tales como lubricantes. La composición preferiblemente comprende 4-30% p/p de polímero de viniléster (b). La composición preferiblemente comprende de 0.5-10% p/p, más preferiblemente 3 - 9 % en peso de uno o más plastificante(s) para el componente (b), basado en el peso total de la composición. Ejemplos no limitativos de plastificantes adecuados son diacetina, triacetina, acetil tributil citrato, acetil trietil citrato, tributil citrato, y trietil citrato.

En analogía con los plastificantes para el almidón, es posible que determinados plastificantes adecuados para el polímero de viniléster puedan tener algún efecto de plastificación en el almidón. Tales plastificantes son considerados adecuados -aunque no preferidos- suponiendo que el efecto de plastificación en el polímero de viniléster sea mayor que el efecto en el almidón. El plastificante preferido es diacetina por su ineficacia como plastificante para almidón.

[0038] La composición total tiene preferiblemente un contenido de agua que varía de 0.7-5% p/p (más preferiblemente 0.8-2% p/p) contenido en la parte del almidón termoplástico de la composición. La composición

puede contener opcionalmente de 0-10% p/p (con respecto al total de componentes a, b y c) de otros aditivos típicamente usados en el (tratamiento) de plásticos tales como colorantes, blanqueadores ópticos, agentes nucleantes, agentes de soplado, y similar, que entregan su funcionalidad durante el tratamiento posterior termoplástico de la composición o durante el uso del producto formado hecho de la composición.

5 Son posibles otros aditivos donde se usa la naturaleza biodegradable de la composición: la composición funciona entonces como portador para sistemas de liberación lenta o controlada.

Cuando la composición (o el producto conformado de la misma) biodegrada el aditivo funcional, por ejemplo, un fertilizante se libera en el ambiente.

10 [0039] Como se ha mencionado anteriormente, se pueden añadir otros polímeros biodegradables. Dependiendo de las peticiones específicas del producto acabado que se tienen que hacer a partir de la composición, es posible mejorar más las propiedades de la composición por la incorporación de plásticos biodegradables adicionales. Ejemplos de posibles bioplásticos adicionales son ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), succinato de polibutileno (PBS), polihidroxibutirato (PHB), y poli(butileno adipato-co-tereftalato (PBAT). Por ejemplo, el PBS
15 podría usarse para mejorar la resistencia al rasgado de películas extruidas o fundidas, y PHB podría usarse para aumentar la temperatura de deflexión de calor. Bioplásticos adicionales se incorporan al proceso de extrusión/composición descrito, añadiéndolos a los sólidos que constituyen la entrada de materia prima.

PLA y/o PHB se prefieren particularmente. Si añadidos, estos polímeros biodegradables diferentes del polímero de viniléster es de preferiblemente el 50 % en peso, preferiblemente entre 1 y 50 % del peso total de la
20 composición.

Estos otros polímeros biodegradables se pueden añadir antes de la desestructuración y/o durante la composición posterior.

25 [0040] En otro aspecto más, la invención se refiere a artículos compuestos de o hechos de la composición según la invención. La composición es entre otros aspectos adecuada para aplicaciones que requieren una vida útil de al menos 6 meses. Por lo tanto, en una forma de realización preferida, los artículos son biodegradables (según ISO 14855), aún tienen una vida útil de al menos 6 meses. Ejemplos de tales aplicaciones son clips de vino y tomate que tienen que durar durante toda la temporada de cosecha pero todavía tienen la capacidad de biodegradar. Sin embargo, es de notar que la composición no está limitada solo a tales aplicaciones. A pesar de
30 esta vida útil más larga estas composiciones son todavía consideradas como biodegradables, puesto que estos se descomponen en CO₂, agua y biomasa a través de la actividad microbiana. Esto se puede mostrar utilizando los métodos de prueba descritos en ISO 14855.

Ejemplos

35 [0041] Como ilustración para composiciones conceder a la actual invención, listas de tabla 1 los componentes y sus (relativo) cantidades de ejemplos de tales composiciones, hecho por el solicitante.

Condiciones específicas de ejemplo 1-4 se dan por debajo de la tabla.

Listas de tabla 2 algunas de las propiedades mecánicas resultantes (por ejemplo 1-3 de barras de ensayo de tracción moldeado por inyección, del Ejemplo 4 de película soplada) a ilustrar la posibilidad de controlar aquellas
40 propiedades.

Tabla 1

Componente		Contenido [%]			
		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
1	Almidón de patata (almidón de pastel)	69	55	31.5	30
2	Vinnex® 2504	30	7.5	15	4.3
3	Vinnex® 2505	-	-	-	21
4	Vinnex® 2510	-	14	8	-
5	PLA	-	22.5	45	37
6	Estearato de magnesio	1	1	0.5	0.5
7	Agua añadida*	14	12	10	-
8	Glicerol*	12	10	30	7
9	Aceite de palma*	-	1	1	-
10	Diacetina**	3	3	3	3
11	Joncryl ADR 4370	-	-	-	0.2

* los porcentajes de glicerol, aceite de palma y agua añadida están calculados con respecto al total de componente 1, 2, 4 y 6 en el ejemplo 1-3.

** el porcentaje de diacetina se calcula con respecto al total de componentes 1-4, 6, 8 y 9 en el ejemplo 1-3.

En el ejemplo 4, los porcentajes de los componentes son con respecto al total (100%) con la excepción de diacetina.

Aquí la diacetina es el 3% de la composición total.

5

Ejemplos 1 y 2:

[0042] El componente 1 a través de 9 (si presente en la composición, véase tabla 1) fueron alimentados en la tolva de una extrusora giratoria Berstorff ZE40A de doble rosca (L/D = 38) con un perfil de temperatura de 20/70/110/110/110/100/100/95 °C a 130 r.p.m. La desgasificación atmosférica se produjo a 0.7L, directamente seguida de la adición de diacetina (en el siguiente puerto de inyección disponible). El material fue cortado en gránulos a través de la granulación bajo el agua.

Ejemplo 3:

[0043] Componente 1 a través de 9 (si presente en la composición, véase tabla 1) fueron alimentadas a la tolva de una extrusora Berstorff ZE40A giratoria de doble rosca (L/D = 38) con un perfil de temperatura de 20/70/110/140/145/145/100/95 °C a 130 r.p.m. La desgasificación atmosférica se produjo a 0.7L, directamente seguida de la adición de diacetina. El material fue cortado en gránulos a través de la granulación bajo el agua.

Ejemplo 4:

[0044] El componente 1 a través de 6 (si presente en la composición, véase tabla 1) fueron alimentado a la tolva de una extrusora Bühler DNDG62 giratoria de doble rosca (L/D = 40) con un perfil de temperatura de 20/100/145/145/140/140/120/90/80 °C. El componente 8 fue añadido como líquido a través de un puerto de inyección en la primera sección del tambor después de la tolva. La desgasificación atmosférica se produjo a 0.65L, directamente seguida de la adición de diacetina. El material fue cortado en gránulos a través de la granulación bajo el agua.

[0045] Los gránulos obtenidos en el ejemplo 1-3 fueron usados para el moldeado por inyección de muestras de ensayo de tracción. Los gránulos obtenidos del Ejemplo 4 fueron usados para el soplado de láminas para obtener una película transparente casi con un grosor de alrededor de 55 micras.

Tabla 2

Propiedad	ejemplo 1	ejemplo 2	ejemplo 3	ejemplo 4
Módulo E [MPa]	100	2100	1490	n.d.
Resistencia a la tracción [MPa]		30	25	19
Tensión a la rotura [%]	65	5	18	85

n.d. = no determinado

5

[0046] El material fue evaluado por duplicado en cuanto a la biodegradabilidad durante un periodo de tiempo de 180 días, conforme al método de prueba descrito en ISO 14855 (pruebas realizadas por Organic Waste System orgánicos en la Bélgica). La biodegradación absoluta media al final de la prueba era 79.9%, que era 94.5 % sobre la base relativa con celulosa como material de referencia adecuado (evaluado simultáneamente). Esto está por encima del límite del 90 % que ISO 14855 define como valor mínimo para aceptar como biodegradable.

10

Referencias

15

[0047]

1. D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, and P. Colonna, Influence of equilibrium, relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials, *Polymer*, 1997 38(21), p. 5401-5406.
2. R. Van Tuil, J. Van Heemst, G. Schennink, Potato starch based resilient thermoplastic foams, ICBT Conference proceedings 1999, Elsevier, 2000. Reprinted in *Biorelated Polymers, Sustainable Polymer Science and Technology*, E. Chiellini (ed.) et al., Springer-Verlag, 2001.

20

25

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la fabricación de una composición biodegradable, donde dicho proceso implica la mezcla de al menos (a) almidón, (b) polímero de viniléster y (c) uno o más plastificante(s) para el componente (b), donde dicho uno o más plastificante(s) (c) solo se pone(n) en contacto con dicho almidón (a) y opcionalmente parte del polímero de viniléster (b) después de la desestructuración de almidón, y donde después de la desestructuración está presente almidón termoplástico en una cantidad de 70 - 85% p/p.
- 10 2. Proceso para la fabricación de una composición biodegradable, que comprende desestructuración de almidón (i), para obtener (a) almidón desestructurado o termoplástico (TPS), y (ii) mezcla sucesiva de dicho TPS con (b) un polímero de viniléster y (c) uno o más plastificante(s) para el componente (b), donde dicho uno o más plastificante(s) (c) se introducen en el proceso solo en la fase (ii), y donde después de la desestructuración el almidón termoplástico está presente en una cantidad de 70 - 85% p/p.
- 15 3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho polímero de viniléster es seleccionado del grupo consistente en homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de viniléster y combinaciones de los mismos, o donde dicho polímero de viniléster comprende polímero de vinilacetato o un copolímero que comprende vinilacetato.
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho plastificante de viniléster (c) comprende diacetina.
- 25 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la mezcla implica extrusión, preferiblemente extrusión de doble rosca.
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la desestructuración y mezcla sucesiva se realizan en el mismo proceso de extrusión.
- 30 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho plastificante (c) es introducido después de la eliminación del agua de exceso desde el TPS por medio de la desgasificación.
8. Proceso según la reivindicación 7, donde dicho plastificante (c) se introduce en o después de $L/D = 20$, preferiblemente entre L/D 20 y 30.
- 35 9. Composición biodegradable que contiene almidón termoplástico y un polímero de viniléster, donde dicho polímero de viniléster está comprendido en una matriz continua y dicho almidón termoplástico está comprendido en una fase dispersa, donde al menos el 80 % de la fase dispersa tiene un tamaño mayor que $10 \mu\text{m}$, y donde dicho almidón termoplástico está presente en una cantidad de 70 - 85% p/p.
- 40 10. Composición según la reivindicación 9, obtenido u obtenible por el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8.
- 45 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 - 10, que contiene además 0.5-10 % en peso de diacetina, basado en el peso total de la composición.
12. Artículo biodegradable que comprende o consiste en la composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 - 11.
- 50 13. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 - 12 para producir artículos biodegradables.

Fig 1a

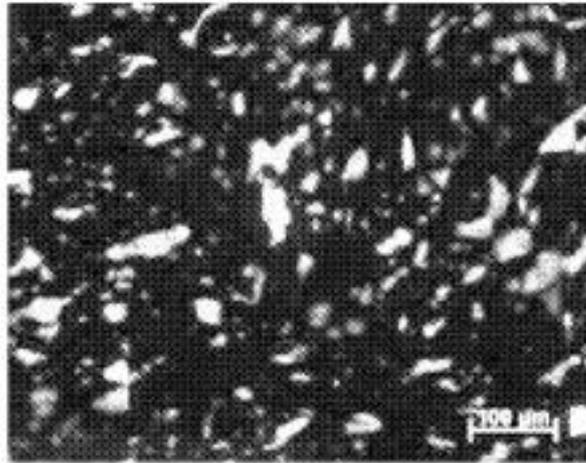


Fig 1b

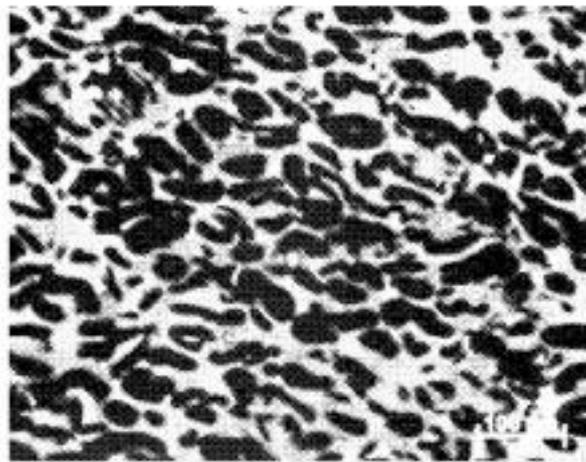


Fig 2

