

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 350**

51 Int. Cl.:

C08L 89/06 (2006.01)

C08H 1/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2008 PCT/EP2008/002838**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2008 WO08125272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2008 E 08735147 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2158269**

54 Título: **Mezclas biodegradables basadas en hidrolizados de proteínas y copolímeros de etileno funcionalizados**

30 Prioridad:

13.04.2007 IT MI20070762

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

02.11.2017

73 Titular/es:

**SICIT CHEMITECH S.P.A. (100.0%)
VIA ARZIGNANO 80
36072 CHIAMPO (VI), IT**

72 Inventor/es:

**SARTORE, LUCIANA;
PENCO, MAURIZIO;
SASSI, ANDREA;
NERESINI, MASSIMO y
CANDIDO, MANUELA, CINZIA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 640 350 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

Mezclas biodegradables basadas en hidrolizados de proteínas y copolímeros de etileno funcionalizados

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a hidrolizados de proteínas o polímeros de gelatina hidrolizados, procesados para su preparación y uso de dichos aductos en la industria de los plásticos, en particular para la fabricación de envases, sistemas de protección de cultivos y materiales desechables para uso diario. En particular, la invención se refiere a hidrolizados de proteína-EVA (etileno vinil acetato), mezclas de gelatina-EVA y de hidrolizado de proteínas-EVAL (alcohol etilvinílico) y mezclas de gelatina-EVAL.

Estado de la técnica

15 Los polímeros biodegradables o bioplásticos son una innovación que ha sido desarrollada por la industria química y plástica en los últimos 15-20 años. El creciente interés en los plásticos hechos de polímeros biodegradables se debe principalmente a los problemas involucrados en la eliminación de los residuos plásticos.

Debido a que su estructura es similar a la de los plásticos convencionales, los bioplásticos pueden transformarse en una amplia y diversificada gama de productos, utilizando métodos de fabricación convencionales tales como extrusión, moldeo, recubrimiento con película, termoformación y producción de materiales de espuma. La diferencia más importante con respecto a los polímeros convencionales es que debido a su estructura química y física, los bioplásticos pueden ser atacados y degradados por microorganismos tales como hongos y bacterias. Además, el uso de recursos renovables en su ciclo de fabricación desempeña un papel clave en términos de sostenibilidad ambiental. La biomasa usada en su fabricación constituye un complemento o una alternativa a los recursos de origen fósil. Los productos obtenidos de ésta, regresan al suelo al final de su ciclo de vida mediante procesos de biodegradación o compostaje, sin liberación de contaminantes.

20 Los materiales biodegradables procedentes de fuentes renovables contribuyen de manera importante a la introducción de una economía ecológica basada en fuentes de energía renovables, precursores químicos y materiales. Existen muchas ventajas involucradas en el desarrollo de estos materiales, como son la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, la reducción de las emisiones contaminantes y la toxicidad asociada a las diversas etapas del ciclo de vida de los materiales y procesos convencionales, la explotación de los desperdicios y las reservas en la industria agroalimentaria, la reducción de las cantidades de residuos enviados a los filtros y el desarrollo de tecnologías medioambientales sostenibles en general.

30 Los materiales biodegradables tienen varios campos de aplicación: películas, productos termoformados, expandidos y moldeados y las molduras de inyección se usan en la industria, agricultura, manejo de residuos, distribución de masas, y el abastecimiento, etc.

40 Este tipo de material se puede dividir en dos clases: polímeros totalmente biodegradables y mezclas que consisten en un polímero totalmente biodegradable (por ejemplo, almidón o celulosa) y un polímero comercial no biodegradable (por ejemplo, LDPE) que se conocen como polímeros biodesintegrables.

45 Los materiales más adecuados para reducir los problemas de contaminación son el tipo totalmente biodegradable; sin embargo, como a menudo presentan propiedades mecánicas inferiores a precios excesivamente altos, se usan materiales biodesintegrables que reducen al menos el volumen de desperdicios plásticos y ofrecen un buen compromiso de propiedades mecánicas. Muchos bioplásticos son mezclas o combinaciones que contienen componentes sintéticos. A menudo se usan polímeros sintéticos y aditivos, aunque en pequeñas cantidades, para mejorar las propiedades funcionales del producto acabado y ampliar su campo de aplicaciones.

50 Diferentes tipos se pueden combinar con otros para formar compuestos o mezclas, o productos semielaborados tales como las películas de capas múltiples. En este caso, las propiedades y la gama de aplicaciones generalmente se expanden.

55 Numerosos estudios realizados con el fin de crear nuevos materiales biodesintegrables y evaluar sus características se reportan en la literatura.

60 Muchos de ellos se centran en materiales con un relleno que consiste principalmente en celulosa obtenida de una variedad de fuentes renovables: madera o serrín, algas marinas, caña, coco, almidón de sagú, sisal, piña, linaza y similares.

Se han realizado otros experimentos en materiales compuestos con una matriz de polietileno y un relleno de proteína.

65 Barone J.R. y otros. (Composite Science and Technology, Volumen 65, Número 2, febrero de 2005, páginas 173-181) Han realizado diversos estudios sobre polietileno reforzado con fibras de queratina obtenidas de plumas de pollo.

Después de un estudio preliminar de factibilidad, evaluaron las características del material compuesto cambiando el tipo de polietileno usado y variando las condiciones de funcionamiento del Brabender, de donde se obtuvo la mezcla, y de la prensa de producción de la película.

5 Aún más interesante es un estudio realizado por Saha N. y otros. (Polym. Adv. Technol., Volumen 14, 2003, páginas 854-860), los cuales desarrollaron un compuesto, usando como poliolefina un polietileno de baja densidad producido con catalizadores de metaloceno, que da una estructura lineal (mLLDPE), mientras que el relleno es un hidrolizado de proteínas obtenido por hidrólisis enzimática.

10 Estos estudios no encontraron ningún vínculo entre la matriz y el relleno, y el hidrolizado de proteínas se distribuyó uniformemente en el polietileno; las propiedades mecánicas se redujeron en presencia del relleno, mientras que la biodegradabilidad mejora a medida que aumenta el porcentaje del producto hidrolizado; según los autores, la composición ideal contiene 20 % de hidrolizado de proteínas.

15 Descripción de la invención

Esta invención se refiere a combinaciones obtenidas mediante mezcla fundida reactiva de un hidrolizado de proteínas o gelatina o mezclas de estas con copolímeros funcionales, dichos copolímeros fueron seleccionados entre alcohol polivinílico-co-etileno (EVAL) o copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA).

20 Se prefieren copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVAL), en donde el grado de sustitución, es decir, la cantidad de unidades (CH₂-CHR)- comparada con las unidades de etileno (CH₂-CH₂), cae en el intervalo 1-100 %.

25 A la formulación pueden añadirse agentes de transferencia, catalizadores de transesterificación o catalizadores de apertura de anillo o agentes oxidantes.

El tetrafenilborato de tetrabutilamonio, 2-etilhexanoato de estaño o N-acetil-épsilon-caprolactona se añade preferentemente como agentes de transferencia. Un agente oxidante preferido es el peróxido de dicumilo.

30 Cuando dichos copolímeros se seleccionan del EVAL, se añade a la mezcla de reacción un plastificante como glicerol, polietilenglicol o propanodiol. También se pueden añadir a la mezcla pigmentos y/o colorantes y materiales de refuerzo tales como fibras y/o partículas (por ejemplo, negro de carbón, fibras naturales tales como celulosa).

35 De acuerdo con la invención, el hidrolizado de proteínas y/o gelatina tiene un contenido de nitrógeno α-amínico inferior a 0,5 % (por peso) por cada unidad porcentual de nitrógeno orgánico. El producto hidrolizado se obtiene a partir de subproductos y/o desechos y/o residuos procedentes de la industria del curtido, obtenidos antes y después de la etapa de curtido, o de subproductos y/o productos de origen vegetal, residuos agroindustriales, subproductos y/o productos de origen animal.

40 El hidrolizado de proteínas puede estar presente en las mezclas de acuerdo con la invención, en porcentajes comprendidos entre 1 y 95 % con el fin de potenciar las propiedades particulares asociadas con los efectos requeridos, preferentemente de 5 a 80 %, mientras que los polímeros de etileno podrían estar presentes en porcentajes en el intervalo de 5 a 99 %.

45 Los ejemplos preferidos de hidrólisis de proteínas usados en las pruebas descritas derivan del procesamiento de residuos del curtido. Se caracterizan por una composición de aminoácidos particular que se deriva del material de partida. Otros hidrolizados de proteínas de diferentes orígenes pueden usarse para satisfacer una demanda particular del mercado y del funcionamiento, tal como la necesidad de material derivado sólo de materias primas que no sean de origen animal, o la necesidad de características mecánicas, degradabilidad o composiciones diferenciadas.

50 Las mezclas a las que se refiere la invención presentan propiedades mecánicas óptimas que, sorprendentemente, no disminuyen significativamente a medida que aumenta el contenido del hidrolizado de proteínas; las mezclas que contienen hasta 35 % del hidrolizado de proteínas mantienen sus propiedades, y el módulo de elasticidad realmente mejora, mientras que las mezclas que contienen 50 % del hidrolizado de proteínas todavía demuestran propiedades muy buenas (elongación final aproximadamente de 500 %) y un módulo de elasticidad 10-15 veces más que la del polímero de partida. Este resultado es muy sorprendente en vistas al hecho de que en la bibliografía se reportan ejemplos de diferentes tipos de mezclas en las que la presencia de sólo 20 % de hidrolizado de proteínas afecta drásticamente las propiedades mecánicas, que son obviamente decisivas para el propósito de las aplicaciones consideradas.

55 Otras características y ventajas de los materiales de acuerdo con la invención aparecerán claramente a partir de la siguiente descripción, relacionada con ejemplos de realización. En los ejemplos que siguen, el término "Ip" o "PP" indica hidrolizado de proteínas o gelatina, mientras que los polímeros se indicarán con los códigos convencionales.

65

EJEMPLOS

Mezclas con poli(alcohol vinílico-co-etileno) (EVAL)

Ejemplos 1-3 Mezclas binarias con EVAL 27

5 Para disminuir el punto de fusión de EVAL, ese polímero se mezcló con un plastificante mediante el uso de un mezclador discontinuo Brabender. Se cargó una cantidad conocida de EVAL 27 (etileno 27 % molar) en el mezclador, y se adicionó una cantidad de glicerol en el intervalo entre 12,5 y 30 % (Tabla 1). Las condiciones de mezclado fueron: Mezclador T= 220 °C, v = 50 rpm, tiempo = 10 min. Después se aislaron los productos y se evaluaron los parámetros calorimétricos tales como Tg y Tm (Tabla 1).

10

Ejemplos 4-8 Mezclas binarias con EVAL 44

15

Se usó la metodología de los Ejemplos 1-3, EVAL 44 (etileno 44 % molar) se cargó en el mezclador en lugar de EVAL 27. Después se adicionó glicerol en una cantidad en el intervalo entre 20 y 30 % (Tabla 1), y el producto se mezcló bajo las siguientes condiciones: Mezclador T= 200 °C, v = 50 rpm, tiempo = 10 min. Después se aislaron los productos y se evaluaron los parámetros calorimétricos tales como Tg y Tm (Tabla 1).

Tabla 1 - Alcohol de etileno y vinilo (EVAL) plastificado con glicerol

20

Ejemplos	Código	EVAL27 (%)	EVAL44 (%)	Glyc, (%)	T (°C)	Mezclador Wtot (g)	Tm	Tg
	EVAL27	100					187,76	63,67
								133,99
Es. 1	EVAL27_GLI30	68,75	-	31,25	220	48	160,73	*
Es. 2	EVAL27_GLI30 (2)	70	-	30	220	52,86	152,69	49,04
Es. 3	EVAL27_GLI12,5	87,48	-	12,5	220	44,58	171,75	19,02 114,55
	EVAL44	100					166,67	61,14
								127,05
Es. 4	EVAL44_GLI20	-	80,48	19,5	200	49,7	141,82	32,24
Es. 5	EVAL44_GLI30	-	70	30	200	54,3	130,43	6,5 41,99
Es. 6	EVAL44_GLI30 (2)	-	71,1	28,9	200	53,61	132,18	44,7
Es. 7	EVAL44_GLI30 (3)	-	69,35	30,64	200	54,88	131,91	8,25 46,12
Es. 8	EVAL44_GLI30 (4)	-	69,64	30,36	200	54,75	133,26	7,08 44,03

50

Ejemplo 9-13 Mezclas ternarias

55

Los productos obtenidos como se describe en los Ejemplos 4-8 se cargaron dentro del mezclador discontinuo, y se adicionó el hidrolizado de proteínas (N α-amínico 2,11 % p/p) en cantidades en el intervalo entre 35 y 75 % (Tabla 2). Los productos se mezclaron bajo las siguientes condiciones: Mezclador T= 150 °C, v = 50 rpm, tiempo = 7 min. Después se aislaron los productos y se evaluaron los parámetros calorimétricos tales como Tg y Tm (Tabla 2).

60

Ejemplos 14-16 Mezclas ternarias con agentes de transferencia

Las mezclas ternarias del hidrolizado de proteínas EVAL-Glicerol puede prepararse como se describe en los Ejemplos 9-13 con la adición de agentes de transferencia tales como tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TB), 2-etilhexanoato de estaño (Sn) o N-acetil-épsilon caprolactona (CL) en la cantidad de 1 % (peso/peso). Los productos se mezclaron bajo las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 3, se aislaron y se caracterizaron por DSC (Tabla 2).

65

Tabla 2 - Hidrolizado de proteínas - (EVAL) – Glicerol

Ejemplos	Código	IP (1) (%)	EVAL44 (%)	Glyc (%)	Cat (1 %)	Mezclador T (° C)	Mezclador W(g)	Tg (°C)
	PP	100						129,78
ES. 9	PP75%_EVAL44_GLI20	74,33	19,68	5,98	-	150	50,92	48,63
ES. 10	PP60%_EVAL44_GLI20	57,78	31,48	10,74	-	150	52,34	*
ES. 11	PP55%_EVAL44_GLI30	54,46	31,88	13,66	-	150	55,81	10,43 44,1
ES. 12	PP35%_EVAL44_GLI30	36,6	44,36	19	-	150	54,05	43,86
ES. 13	PP70%_EVAL44_GLI30	70,34	20,95	8,98	-	150	54,23	25,74 71,53
ES. 14	PP35%_EVAL44_GLI30 (TB)	36,16	44,13	18,9	TB(2)	150	533,93	*
ES. 15	PP35%_EVAL44_GLI30 (Sn)	36,67	43,77	18,76	Sn (3)	150	54,54	*
ES. 16	PP35%_EVAL44_GLI30 (CL)	36,51	44,7	18	CL (4)	150	54,23	*

(1): IP= lote A02/44/02 de hidrolizado de proteínas caracterizado por:
 - Materia seca 94,07 % p/p
 - N α-amínico 2,11 % p/p
 (2): TB= tetraetilborato de tetrabutilamonio
 (3): Sn= 2-etilhexanoato de estaño
 (4): CL= N-acetil-épsilon caprolactona
 * = Tg no detectable

Mezclas con poli (etileno-co-acetato de vinilo) (EVA)

Ejemplo 17 Mezclas binarias

5 Se cargó una cantidad conocida de hidrolizado de proteínas en el mezclador y se adicionó EVA (40 % en peso de acetato de vinilo) (Tabla 3). Las condiciones de mezclado fueron: Mezclador T= 140 °C, v = 50 rpm, tiempo = 7 min. Después se aislaron los productos y se evaluaron los parámetros calorimétricos tales como Tg y Tm (Tabla 3).

Ejemplos 18-20 Mezclas ternarias

10 Se cargaron cantidades conocidas de hidrolizado de proteínas en el mezclador y se adicionaron EVA (40 % en peso de acetato de vinilo) y glicerol en las cantidades mostradas en la Tabla 3. Las condiciones de mezclado fueron: Mezclador T= 140 °C, v = 50 rpm, tiempo = 7 min. Se aislaron los productos y se evaluaron los parámetros calorimétricos tales como Tg y Tm (Tabla 3).

15 Ejemplos 21-26 Mezclas binarias con agentes de transferencia

20 Se obtuvieron mezclas basadas en hidrolizado de proteínas (hasta 50 %) y EVA mediante el mezclado los dos componentes en porcentajes variables (Tabla 3) en presencia de agentes de transferencia tales como tetrafenilborato de tetrabutilamonio (TB), 2-etilhexanoato de estaño (Sn) o N-acetil-épsilon caprolactona (CL) en la cantidad de 1 % (peso/peso). Las condiciones de mezclado fueron: Mezclador T= 140 °C, v = 50 rpm, tiempo = 7 min. Después se aislaron los productos y se evaluaron los parámetros calorimétricos tales como Tg y Tm (Tabla 3).

25 Tabla 3 - Mezclas con acetato de etileno y vinilo (EVA)

Ejemplos	código	IP (1) (%)	EVA(5) (%)	Glyc (%)	Cat (1 %)	Mezclador T	Tg (°C)	
	EVA		100				-32,18	
30	Es. 17	PP50%_EVA	50,4	49,6	-	-	150	*
		PP50%_EVA	50,4	49,6	-	-	140	*
	Es. 18	PP35%_EVA_GLI30	36,76	45,19	18	-	140	*
35	Es. 19	PP55%_EVA_GLI30	53,5	34,57	12	-	140	*
	Es. 20	PP70%_EVA_GLI	70,97	24,47	4,6	-	140	43,44
	Es. 21	PP35%_EVA (TB)	36	63	-	TB (2)	140	43,17
40	Es. 22	PP35%_EVA (Sn)	36,15	62,94	-	Sn (3)	140	43,91
	Es. 23	PP35%_EVA (CL)	35,93	63,07	-	CL(4)	140	45
	Es. 24	PP50%_EVA (TB)	49,42	49,55		TB (2)	140	
45	Es. 25	PP50%_EVA (Sn)	49,7	49,2	-	Sn (3)	140	
	Es. 26	PP50%_EVA (CL)	49,48	49,49		CL(4)	140	

50 (1): IP= lote A02/44/02 de hidrolizado de proteínas caracterizado por:
 - Materia seca 94,07 % p/p
 - N α-amínico 2,11 % p/p
 (2): TB = tetrafenilborato de tetrabutilamonio
 (3): Sn= 2-etilhexanoato de estaño
 (4): CL = N-acetil-épsilon-caprolactona
 (5): poli(etileno-co-acetato de vinilo) (EVA), 40 % en peso de acetato de vinilo,
 55 *= Tg no detectable

Caracterización mecánica

60 Ejemplo 27 Moldeo por compresión de muestras y películas

Se obtuvieron muestras y películas de tamaño y grosor variables mediante moldeo por compresión a partir de la mezcla obtenida como se describe en los ejemplos descritos anteriormente. Los parámetros establecidos en la prensa son:

65 1. mezclas con EVAL

ES 2 640 350 T3

Fusión	T=150 °C	t= 180 segundos	p=6 bar
Compresión	T=150 °C	t= 30 segundos	p= 30 bar
Enfriamiento	T=20°C	t= 360 segundos	p=30 bar

5

2. mezclas con EVA

Fusión	T=140 °C	t= 180 segundos	p= 6 bar
Compresión	T=140 °C	t= 30 segundos	p= 30 bar
Enfriamiento	T=20°C	t= 360 segundos	p= 30 bar

10

15 Las muestras y películas son de excelente calidad y no presentan defectos significativos en la superficie, demostrando así la excelente funcionabilidad de los materiales.

Ejemplo 28 Pruebas dinámicas/mecánicas

20 Se realizaron pruebas dinámicas/mecánicas en muestras de un tamaño adecuado bajo las siguientes condiciones de funcionamiento:

Intervalo de temperatura considerado 30-100 °C, velocidad de calentamiento 1 °C/min, frecuencia 5 Hz. Con esta técnica fue posible determinar el módulo dinámico y la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales (Tabla 4).

Ejemplo 29 Pruebas de tracción

La prueba de tracción se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 882, con una velocidad de avance de la pieza transversal de 10 mm/min. La Tabla 4 muestra el módulo de elasticidad, el límite de elasticidad, la resistencia a la tracción final y el alargamiento final de los diversos materiales.

30

Tabla 4 - Propiedades mecánicas de las mezclas obtenidas

Código	DMTA		Tensión			
	E' (MPa)	T _g (°C)	E (MPa)	σ _f (MPa)	Δε (%)	σ _y (MPa)
EVA			2,39	>1,6	>700	-
Sicit 51	491,81	54	797,92	14,5	>100	13,67
PP35%_EVA	-	-	6,76	2,4	320	-
PP35%_EVA (TB)			6,07	>1,4	>700	1,06
PP35%_EVA (TB)	7,84		10,93*	>1,4*	>920*	0,99*
PP35%_EVA (Sn)	7,5		5,18	>1,7	>700	-
PP35%_EVA (CL)	7,53		5,32	>1,8	>700	-
PP50%_EVA (TB)			22,55	1,45	237	-
PP50%_EVA (Sn)			34,95	1,6	95	-
PP50%_EVA (CL)			28,05	1,3	205	-
EVAL			2568	55,34	3	-
PP35%_EVAL44_GLI30			372,3	14,75	14	-
PP35%_EVAL44_GLI30 (TB)			300	13,38	15	-
PP35%_EVAL44_GLI30 (Sn)			266,5	12	13	-
PP35%_EVAL44_GLI30 (CL)			282,2	11,7	15	-

* datos obtenidos con diferentes muestras de las especificadas en la norma,

60

Ejemplo 30 Mantenimiento de la cristalinidad en mezclas con alcohol etileno vinílico

65 Con el uso de una prueba calorimétrica realizada con DSC, fue posible determinar la entalpía de fusión para las muestras que presentaban cristalinidad. Por comparación, se encontró que esta cristalinidad, debido a la presencia del

ES 2 640 350 T3

polímero EVAL, se mantiene en todas las mezclas que la contienen. El porcentaje de cristalinidad de los polímeros es un parámetro muy importante debido a que afecta las propiedades mecánicas, ópticas y de difusión del producto.

Tabla 5 - Mantenimiento de la cristalinidad en mezclas con alcohol etileno vinílico

5

Código	Tm (°C)	ΔH Fusión (J/g)	(ΔHmezcla-ΔHpolímero)/ΔHmezcla (%)
EVAL44	166,67	54,08	100
EVAL44_gli20	141,82	46,63	+7,14
EVAL44_gli30 1	132,18	42,62	+10,84
EVAL44_gli30 2	131,91	39,88	+6,33
EVAL44_gli30 3	130,43	43,94	+16,07
EVAL44_gli30 4	133,26	39,99	+4,72
PP35_EVAL44_gli30	144,67	26,84	+11,88
PP35_EVAL44_gli30 (Sn)	146,61	25,65	+8,36
PP35_EVAL44_gli30 (TB)	144,76	24,01	+0,6
PP35_EVAL44_gli30 (CL)	144,13	25,12	+3,9

10

15

20

25

Reivindicaciones

- 5 1. Mezclas obtenidas por mezcla fundida reactiva de hidrolizado de proteínas, gelatinas o mezclas de estas con copolímeros funcionales con una base de etileno, dichos copolímeros se seleccionan de poli(alcohol vinílico-co-etileno) (EVAL) o copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) en donde el hidrolizado de proteínas se obtiene de:
 - 10 - subproductos y/o residuos y/o residuos procedentes de la industria del curtido, obtenidos antes y después de la etapa de curtido; o
 - 10 - productos y/o subproductos y/o desperdicios y/o residuos y/o residuos industriales o agroalimentarios de origen animal o vegetal;y en donde cuando dichos copolímeros se seleccionan de EVAL, las mezclas también incluyen glicerol.
- 15 2. Mezclas de acuerdo la reivindicación 1, en donde los copolímeros funcionales con una base de etileno tienen un grado de sustitución en el intervalo de 1-100 %.
- 20 3. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el hidrolizado de proteínas y/o la gelatina presentan un contenido de nitrógeno α -amínico inferior a 0,5 % (en peso) por cada unidad porcentual de nitrógeno.
- 25 4. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, obtenidas en presencia de agentes de transferencia, catalizadores de transesterificación o catalizadores de apertura del anillo o agentes oxidantes.
- 30 5. Mezclas de acuerdo la reivindicación 4, en donde se usa tetrafenilborato de tetrabutilamonio, 2-etilhexanoato de estaño o N-acetil-épsilon caprolactona como agentes de transferencia y peróxido de dicumilo como agente oxidante.
6. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que incluyen además pigmentos tales como negro de carbón y/o agentes de reforzamiento tales como fibras o partículas de celulosa.
7. Materiales biodesintegrables que comprenden las mezclas reivindicadas en las reivindicaciones 1-6.