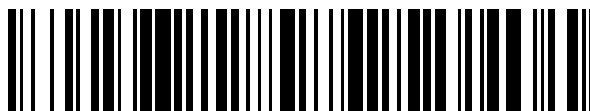


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 782 104**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/18** (2006.01)

**C08L 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2009 PCT/FR2009/051435**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2010 WO10010282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2009 E 09737081 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2310447**

54 Título: **Procedimiento de preparación de composiciones a base de componente amiláceo y de polímero sintético**

30 Prioridad:

**24.07.2008 FR 0855097**

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

**10.09.2020**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)  
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**FERON, THIERRY;  
SAINT LOUP, RENÉ;  
GIMENEZ, JÉRÔME;  
LAGNEAUX, DIDIER y  
SAUTEL, HENRI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 782 104 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

Procedimiento de preparación de composiciones a base de componente amiláceo y de polímero sintético

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de composiciones a base de polímero sintético y de componente amiláceo, así como a las composiciones obtenidas por este procedimiento.

5 Se conoce desde hace ya algunas décadas incorporar almidón granular como carga en unas materias plásticas tales como el polietileno. Antes de la dispersión del almidón en el polímero sintético, el almidón nativo granular se seca generalmente hasta un porcentaje de humedad inferior al 1% en peso, para reducir su carácter hidrófilo, facilitar la  
 10 incorporación en la matriz continua formada por el polímero y estabilizar la dispersión obtenida. Con este mismo objetivo, el almidón se ha recubierto también previamente por unos cuerpos grasos (ácidos grasos, siliconas, siliconatos) o modificado, en la superficie de los granos, mediante injerto de grupos hidrófobos tales como siloxanos, o de grupos reactivos tales como isocianatos. Los materiales así obtenidos contenían generalmente alrededor del 10%, como máximo el 20% en peso de almidón granular, ya que más allá de este valor las propiedades mecánicas de los materiales compuestos eran insatisfactorias.

15 Se ha considerado después preparar unos materiales, generalmente biodegradables, que contienen unas proporciones más elevadas en almidón, plastificándose el almidón generalmente, en un momento dado del procedimiento de preparación del material, por un agente plastificante que puede ser agua. A título de ejemplos:

- la patente US 5,462,981 describe la preparación de mezclas poliméricas biodegradables a base de un polímero hidrosoluble, en este caso de alcohol polivinílico (denominado "PVA"), preplastificado por extrusión en condiciones  
 20 muy particulares, pudiendo contener dichas mezclas del 20 al 70% en peso de almidón. El almidón, granular, no se preplastifica cuando se pone en contacto PVA, el cual se presenta entonces en forma sólida, a saber de granulados extruidos ("PLASTICIZED PVA GRANULES").

- la patente DE 195 33 800 describe la preparación de mezclas poliméricas biodegradables que pueden contener aún más almidón. El almidón puede haberse preplastificado antes de su introducción en la extrusora, pero en la práctica,  
 25 según los ejemplos, el plastificante del almidón se realiza mediante la mezcla con, simultáneamente, el almidón y el polímero en estado sólido, en este caso el acetato de polivinilo ("PVAc").

- la patente US 6,365,079 describe composiciones que pueden contener del 40 al 98% en peso de almidón y del 2 al 60% en peso de un polímero particular de tipo "polieteramina termoplástica funcionalizada con hidroxilo". Como en el  
 30 caso anterior, el almidón puede haberse preplastificado antes de su introducción en la extrusora, pero en la práctica, según los ejemplos, el plastificante del almidón, en este caso agua, se realiza por la mezcla con, simultáneamente, el almidón y el polímero en estado sólido.

- la patente US 2001/0039303 describe la preplastificación, por extrusión, de un almidón por un plastificante muy particular, a saber de naturalezas simultáneamente polimérica, biodegradable e hidrófoba. La realización de tal  
 35 plastificante permite prescindir de la utilización de un plastificante de almidón clásico, de bajo peso molecular ("low-molecular-weight plasticizer" – plastificante de bajo peso molecular) y cuya presencia, en el presente caso, no es deseada para no disminuir las características físicas y/o mecánicas del material final. En la práctica, este último contiene uno o varios polímeros diferentes del polímero plastificante del almidón ("additional polymers" – polímeros  
 40 adicionales), los cuales se realizan, en la extrusora, después de la plastificación del almidón por el plastificante polimérico y, además, en un medio cuyo contenido en agua se ha disminuido obligatoriamente a un nivel muy bajo, a saber inferior al 1%, para permitir una buena plastificación del almidón y una buena compatibilización entre el almidón y su plastificante polimérico.

- la patente EP 1 229 075 describe composiciones termoplásticas a base de almidón que contienen un filosilicato o un silicato estratificado y, eventualmente, un polímero sintético. Cuando se utiliza, como en el ejemplo 4 de dicha patente,  
 45 un polímero sintético, en este caso un poliéster biodegradable de marca "Bionolle" o "Ecoflex", parece que el almidón se realiza simultáneamente, entre otros, con este polímero sintético que se presenta en forma sólida (granulados) y con el plastificante de almidón (mezcla glicerol/agua).

- el artículo titulado "Effects of Starch Moisture on Properties on Wheat Starch/Poly(Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate", de Wang *et al.*, publicado en Journal of Polymers and the Environment, Vol. 10, N°  
 50 4, octubre de 2002, se refiere a la preparación de composiciones poliméricas a base de almidón y de un polímero biodegradable, a saber PLA. Parece que el plastificante del almidón, en este caso agua, se realiza por la mezcla con, simultáneamente, almidón y el polímero en estado sólido ("PLA chips") y previamente triturado.

En el ámbito de sus investigaciones, que tienen como objetivo también elaborar unos materiales poliméricos que presentan un contenido importante en almidón, la solicitante ha considerado recientemente la introducción de un  
 55 componente amiláceo previamente plastificado por un agente plastificante apropiado. El procedimiento elaborado por la solicitante, descrito especialmente en las solicitudes francesas nº 08 50659 y 08 50660, depositadas el 1 de febrero de 2008, comprende la mezcla termomecánica de un almidón granular y de un agente plastificante para la preparación, por extrusión, de granulados de una composición amilácea termoplástica. Los granulados obtenidos se incorporan después en una matriz de polímero sintético fundido. La presencia de un agente bifuncional, tal como el metilendifenil-

diisocianato, capaz de reaccionar con el plastificante y el almidón, incluso con el polímero, permite la obtención de composiciones de alto contenido en almidón que presentan buenas propiedades mecánicas. La preparación de estas composiciones se lleva a cabo por extrusión reactiva.

5 Sin embargo, cuando la solicitante utilizó para la preparación de tales composiciones unos polímeros sintéticos a temperatura de fusión elevada, tales como el polipropileno o el polietileno, observó una coloración indeseable de las composiciones obtenidas, que iba del amarillo al marrón oscuro. Esta coloración, atribuida a la degradación térmica del almidón, era aún más pronunciada cuando las temperaturas y duraciones de extrusión eran elevadas.

10 Estos fenómenos de coloración no se habían observado anteriormente para la utilización de almidón granular como cargas de polímeros termoplásticos, ya que el almidón nativo granular, no plastificado, se muestra considerablemente menos sensible a una degradación térmica que el almidón plastificado.

15 La patente US 6 844 380 divulga un procedimiento de preparación de composiciones a base de polímero termoplástico y de un componente amiláceo plastificado, que comprende la preparación, en una primera extrusora, de una composición amilácea gelatinizada y plastificada, procediendo la introducción en la primera extrusora de un polímero termoplástico en estado fundido de una segunda extrusora, conectada a la primera, y de la mezcla directa de los dos componentes hasta la obtención de una composición homogénea. El procedimiento descrito en esta patente presenta así los mismos inconvenientes que el elaborado anteriormente por la solicitante, a saber una exposición prolongada de una composición amilácea previamente plastificada a unas temperaturas elevadas susceptibles de provocar una degradación térmica y/o una coloración importante de la materia amilácea plastificada.

20 Existía así la necesidad de un procedimiento de preparación de composiciones a base de polímero sintético y de materia amilácea plastificada, que permitiera, incluso para polímeros sintéticos a temperatura de fusión elevada, por ejemplo superior a 130°C, reducir lo más posible la degradación térmica de la materia amilácea y limitar, incluso suprimir así la coloración de las composiciones finales obtenidas. Todo esto conservando al mismo tiempo, incluso mejorando, las propiedades mecánicas de las composiciones finales según el estado de la técnica.

25 La solicitante, buscando limitar la coloración por termodegradación de las materias amiláceas plastificadas, ha descubierto, contra todo pronóstico, que no era necesario plastificar el componente amiláceo mediante un agente plastificante previamente a su incorporación en el polímero sintético, y que esta plastificación podía llevarse a cabo muy eficazmente en presencia de dicho polímero sintético. La solicitante, en esta ocasión, ha observado que utilizando el proceso de plastificación de la materia amilácea mediante el agente plastificante posteriormente al reblandecimiento o a la fusión del polímero sintético, se obtenían unas composiciones finales comparativamente menos coloreadas. Esta coloración menor se atribuía a una menor termodegradación de la materia amilácea que, introducida en estado no plastificado, resistía mejor a la degradación que en forma plastificada.

30 La presente invención se basa así en el hecho de que se incorpora en el polímero sintético, fundido, no un componente amiláceo previamente plastificado, sino separadamente un componente amiláceo no plastificado y un agente plastificante de este.

35 El término "separadamente" tal como se utiliza aquí no excluye la introducción simultánea del componente amiláceo y del agente plastificante en el reactor, incluso en forma de mezcla. Este término excluye, por el contrario, cualquier procedimiento que comprenda la introducción, en el reactor que contiene el polímero, de una composición amilácea plastificada obtenida por tratamiento termomecánico de un componente amiláceo y de un agente plastificante de este, tales como los procedimientos descritos en las solicitudes francesas nº 08 50659 y 08 50660 de la solicitante, o en la patente US 6 844 380.

40 La presente invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de una composición a base de polímero sintético y de componente amiláceo, comprendiendo dicho procedimiento:

45 \* la introducción, en un reactor, por ejemplo una extrusora, que contiene un polímero sintético (componente 1) fundido sometido a fuerzas de cizallamiento y calentado a una temperatura comprendida entre 60°C y 260°C, de un componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de un agente plastificante de este (componente 3), y

\* el amasado de la mezcla obtenida, a una temperatura comprendida entre 60°C y 260°C, con una fuerza de cizallamiento y durante un tiempo suficiente, para obtener la plastificación del componente amiláceo (componente 2) mediante el agente plastificante (componente 3) y una mezcla homogénea del polímero sintético y del componente amiláceo plastificado, caracterizado por que

50 el polímero sintético se selecciona del grupo que comprende los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), funcionalizados y no funcionalizados, las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), los poli(tereftalato de etileno) amorfos (PETG) y las mezclas de estos;

el agente plastificante se selecciona entre el glicerol, los poligliceroles, la isosorbida, los sorbitanos, el sorbitol, el manitol, los jarabes de glucosa hidrogenados, y las mezclas de estos productos;

55 el componente amiláceo es un almidón nativo de cereales, de tubérculos o de leguminosas, y de mezclas de tales

almidones;

el componente amiláceo se incorpora en el polímero sintético a razón del 20 al 400% en peso seco, en relación con el peso seco del polímero sintético presente en la composición;

el agente plastificante se utiliza a razón de 10 a 150 partes en peso por 100 partes en peso de componente amiláceo;

- 5 el agente plastificante se introduce en el reactor y se incorpora en el polímero sintético fundido antes de la introducción del componente amiláceo no plastificado.

La temperatura a la cual se encuentra el polímero sintético fundido cuando se pone en contacto con el componente amiláceo no plastificado puede ser idéntico o no a aquella a la que se pone en contacto con el agente plastificante del componente amiláceo.

- 10 Además, la temperatura a la cual se realiza después la plastificación del componente amiláceo por su plastificante puede también ser idéntica o no a esta temperatura.

En cualquier caso, el conjunto de estas temperaturas está comprendido entre 60°C y 260°C. Preferentemente, se sitúa entre 80°C y 240°C.

Estas temperaturas pueden estar comprendidas especialmente:

- 15 - entre 120°C y 200°C, en particular entre 130°C y 190°C, cuando el polímero sintético se selecciona entre las poliolefinas, en particular entre los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), funcionalizados y no funcionalizados,  
 - entre 100°C y 230°C cuando el polímero sintético se selecciona entre las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-butileno-estirenos (SBS), y estireno-etileno-butileno-estirenos (SEBS), preferentemente funcionalizados, especialmente por unas unidades de anhídrido maleico, y  
 20 - entre 100°C y 180°C cuando el polímero sintético se selecciona entre los poli(tereftalato de etileno) amorfos (PETG).

Preferentemente, las temperaturas mencionadas se sitúan entre 80°C y 240°C. Pueden situarse en los intervalos aún más preferidos descritos anteriormente en función de la naturaleza del polímero utilizado (poliolefinas, TPU, PA, SBE y SEBS, especialmente funcionalizados, PETG).

- 25 Como se ha explicado anteriormente, los componentes 2 y 3 se introducen separadamente, o bien el uno después del otro, o bien simultáneamente.

En una variante del procedimiento, una parte o la totalidad del componente amiláceo no plastificado (componente 2) o del agente plastificante (componente 3) se introduce en el reactor al mismo tiempo que el polímero sintético previamente reblandecido o fundido.

- 30 Este procedimiento permite no solamente obtener unas composiciones compuestas finales (polímero sintético/materia amilácea) menos coloreadas presentando al mismo tiempo unas propiedades mecánicas tan buenas, incluso mejoradas, sino también más simple de realizar que los procedimientos del estado de la técnica que:

- o bien comprenden una etapa separada de extrusión, de granulación y de secado eventual de la composición amilácea plastificada (solicitudes francesas nº 08 50659 y 08 50660), después una etapa de mezcla de esta composición amilácea plastificada con el polímero sintético fundido,  
 35 - o necesitan una instalación compleja que comprende dos extrusoras, estando una conectada lateralmente a la otra (US 6 844 380) a fin de permitir la mezcla de la composición amilácea previamente plastificada con el polímero sintético fundido.

- 40 El procedimiento de la presente invención, por el contrario, se puede utilizar en un reactor único, preferentemente una extrusora única, en el que al menos los tres componentes esenciales (polímero sintético, agente plastificante y componente amiláceo no plastificado) se introducen separadamente.

- 45 Se entiende por "agente plastificante" del componente amiláceo cualquier molécula de baja masa molecular, es decir que tiene preferentemente una masa molecular inferior a 5000 que, cuando se incorpora al componente amiláceo por un tratamiento termomecánico a una temperatura generalmente al menos igual a 35°C, preferentemente comprendida entre 60°C y 260°C y mejor aún entre 65°C y 200°C, conduce a una disminución de la temperatura de transición vítrea del componente amiláceo y/o a una reducción de la cristalinidad de este.

Se entiende por "componente amiláceo" cualquier oligómero o polímero de unidades D-glucosa enlazadas entre sí mediante enlaces alfa-1,4 y eventualmente otros enlaces de tipo alfa-1,6, alfa-1,2, alfa-1,3 u otros.

- 50 Cuando se utiliza en la presente invención la expresión "no plastificado" en relación con "componente amiláceo" o "almidón granular", esto no implica obligatoriamente la ausencia de cualquier agente plastificante. El componente amiláceo, en particular el almidón, puede contener una cantidad de uno o varios compuestos que figuran en la lista de

- 5 los agentes plastificantes, que incluye especialmente el agua. La solicitante, utilizando el término “no plastificado” entiende precisar que el componente amiláceo no ha sufrido tratamiento termomecánico en presencia de dicho agente plastificante, que ha tenido como consecuencia una disminución significativa de su temperatura de transición vítrea y/o de su porcentaje de cristalinidad. El componente amiláceo puede así aportarse en forma de polvo o de suspensión, incluso en agua u otro plastificante, siempre que no esté plastificado.
- Como se ha explicado anteriormente, el componente amiláceo y el agente plastificante se introducen separadamente en el reactor, bien al mismo tiempo, o bien el uno después del otro con, entre estas adiciones sucesivas, eventualmente una fase de amasado/calentamiento.
- 10 El componente amiláceo no plastificado y el agente plastificante pueden introducirse en el reactor por dos entradas diferentes entre sí y que, además, pueden ser diferentes de la entrada del polímero sintético fundido.
- Cuando estos dos componentes (componente amiláceo, plastificante) se añaden simultáneamente, esta adición puede llevarse a cabo por dos entradas separadas, pero también por una misma entrada. Dicho de otra manera, un modo de realización que prevé la introducción en el reactor de una mezcla componente amiláceo no plastificado/agente plastificante no se excluye del alcance de la reivindicación independiente.
- 15 En un modo de realización preferido, el componente amiláceo no plastificado y el agente plastificante se introducen sin embargo en el reactor por dos entradas separadas, siendo estas dos entradas ventajosamente diferentes de la entrada del polímero sintético fundido.
- Como se ha mencionado anteriormente, el plastificante puede introducirse en el reactor antes, al mismo tiempo o bien después del componente amiláceo no plastificado.
- 20 En un modo de realización particularmente ventajoso, el agente plastificante se introduce en el reactor y se incorpora en el polímero sintético antes de la introducción del componente amiláceo no plastificado. La solicitante ha constatado, en efecto, con sorpresa, que la incorporación del agente plastificante en el polímero sintético antes de la introducción del componente amiláceo no plastificado no impedía la plastificación ulterior de manera eficaz de este último por el agente plastificante.
- 25 La introducción del componente amiláceo después de la del agente plastificante presenta la ventaja de exponer el componente amiláceo el menos tiempo posible a las condiciones termomecánicas reinantes en el reactor, susceptibles de inducir a la termomodificación del componente amiláceo y a la coloración indeseable de las composiciones finales.
- Es particularmente ventajoso y simple de realizar el procedimiento según la invención utilizando, como reactor, una extrusora. Puede tratarse de una extrusora de tornillo simple o doble, cogiratoria o contrarrotativa. De manera particularmente ventajosa, la extrusora es una extrusora de doble tornillo, en particular cogiratoria.
- 30 En el procedimiento de la presente invención, el conjunto de las etapas de amasado del polímero sintético solo o de cualquier mezcla multi-componentes engloban especialmente:
- la mezcla polímero/agente plastificante,
- la mezcla polímero/agente plastificante/componente amiláceo,
- 35 la mezcla polímero/agente plastificante/componente amiláceo/agente de enlace (definido a continuación)
- se realizan a una temperatura comprendida entre 60°C y 260°C, preferentemente comprendida entre 80°C y 240°C
- Pueden situarse en los intervalos todavía más preferidos descritos anteriormente en función de la naturaleza del polímero utilizado (poliolefinas, TPU, PA, SBE y SEBS, especialmente funcionalizados, PETG).
- 40 El mantenimiento de estas temperaturas necesita generalmente, pero no sistemáticamente, el aporte de calor mediante un dispositivo de calentamiento apropiado. En algunos casos, el mantenimiento de la temperatura puede obtenerse, de manera conocida, gracias a las fuerzas de cizallamiento y de compresión de la mezcla de los ingredientes, asociadas a unos medios de aislamiento térmico del reactor.
- No se excluye tampoco, en el ámbito de la invención, introducir el polímero sintético termoplástico en el reactor en un estado previamente fundido, y especialmente a una temperatura suficiente de manera que el único calor aportado por dicho polímero sea suficiente para asegurar la plastificación ulterior en dicho reactor del componente amiláceo por el plastificante.
- 45 La elección del perfil de temperatura en función de la naturaleza y de la viscosidad del polímero sintético, de las fuerzas de cizallamiento utilizadas, de las proporciones de los diferentes componentes de la mezcla están al alcance del experto en la materia.
- 50 Según la invención, el componente amiláceo no plastificado se puede utilizar con su agua de constitución y presentar así ventajosamente un contenido de agua generalmente comprendido entre el 10% y el 20%, especialmente

comprendido entre el 12% y el 20%, en peso. Puede también utilizarse después de haberse secado de manera más o menos significativa, por ejemplo de tal manera que su contenido de agua se haya disminuido previamente a un valor inferior al 10%, en particular inferior al 7% en peso. El contenido de agua del componente amiláceo no plastificado utilizado puede incluso ser inferior al 5%, incluso inferior al 2,5% en peso.

5 En una variante del procedimiento de la presente invención, en particular cuando el polímero sintético, por ejemplo, una poliamida o un poliéster, el componente amiláceo y/o el agente plastificante comprenden una fracción no despreciable de agua, el procedimiento comprende además una etapa de secado de la mezcla homogénea del polímero y del componente amiláceo plastificado. Este secado se realiza preferentemente dentro del mismo reactor, en particular por una despresurización. Así, la presión puede disminuirse y ajustarse a un valor comprendido, por  
10 ejemplo, entre 2 y 1000 milibares, en particular entre 10 y 800 milibares.

Después del secado, la mezcla homogénea seca presenta preferentemente un contenido de agua inferior al 5%, más preferiblemente inferior al 2,5% y mejor aún inferior al 1,5%.

15 Cuando el procedimiento comprende una etapa opcional de introducción y de reacción de un agente de enlace, descrito más en detalle a continuación, la etapa de secado de la mezcla homogénea se realiza antes de la introducción del agente de enlace en el reactor. Esta etapa de secado previa es, de hecho, particularmente útil cuando se utiliza un agente de enlace que comprende funciones reactivas susceptibles de hidrolizarse.

20 El componente amiláceo no plastificado es un almidón granular. Se entiende aquí por "almidón granular" un almidón nativo o modificado físicamente, químicamente o por vía enzimática, que ha conservado, dentro de los gránulos de almidón, una estructura semicristalina similar a la mostrada en los granos de almidón presentes naturalmente en los órganos y tejidos de reserva de los vegetales superiores, en particular en los granos de cereales, los granos de leguminosas, los tubérculos de patata o de mandioca, las raíces, los bulbos, los tallos y los frutos. Este estado semicristalino se debe esencialmente a las macromoléculas de amilopectina, uno de los dos constituyentes principales del almidón. En estado nativo, las semillas de almidón presentan un porcentaje de cristalinidad que varía del 15 al 45%, y que depende esencialmente del origen botánico del almidón y del tratamiento eventual que ha sufrido.

25 El almidón granular, colocado bajo luz polarizada, presenta una cruz negra característica, denominada cruz de Malta, típica del estado granular. Para una descripción más detallada del almidón granular, se podrá hacer referencia al capítulo II titulado "Structure et morphologie du grain d'amidon" de S. Perez, en el documento "Initiation à la chimie et a la physico-chimie macromoléculaires", primera edición 2000, volumen 13, páginas 41 a 86, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères.

30 Según la invención, el almidón granular puede provenir de cualquier origen botánico, incluido un almidón granular rico en amilosa o, a la inversa, rico en amilopectina (cerosa). Se trata de almidón nativo de cereales tales como el trigo, el maíz, la cebada, el triticale, el sorgo o el arroz, de tubérculos tales como la patata o la mandioca, o de leguminosas tales como el guisante y la soja, y de mezclas de tales almidones.

35 El almidón granular presenta generalmente un porcentaje de solubles a 20°C en agua desmineralizada inferior al 5% en masa. Es preferentemente casi insoluble en agua fría.

El componente amiláceo se incorpora en el polímero sintético a razón del 20 al 400% en peso seco, con relación al peso seco del polímero sintético presente en la composición.

40 La compañía solicitante ha encontrado que esta relación está ventajosamente comprendida entre el 20 y el 400%, preferentemente entre el 20 y el 200% y en particular entre el 25 y el 150%, especialmente cuando el polímero sintético se seleccionaba del grupo que comprende los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), funcionalizados y no funcionalizados, las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-buteno-estireno (SEBS), preferentemente funcionalizados, los poli(tereftalatos de etileno) amorfos (PETG) y las mezclas de estos.

45 El tercer componente utilizado en el procedimiento de la presente invención, a saber el agente plastificante, es el glicerol, los poligliceroles, la isosorbida, los sorbitanos, el sorbitol, el manitol, y los jarabes de glucosa hidrogenados, y cualquier mezcla de estos productos.

50 Ya sea que proporcione o no la incorporación de un agente de enlace descrito más en detalle a continuación, el procedimiento de la presente invención puede implicar una cantidad de plastificante utilizada que, de manera ventajosa, es relativamente elevada con respecto a la cantidad de plastificante utilizada en los almidones plastificados de la técnica anterior. El agente plastificante se utiliza a razón de 10 a 150 partes en peso, preferentemente a razón de 25 a 120 partes en peso y en particular a razón de 40 a 120 partes en peso, para 100 partes en peso de componente amiláceo.

55 El componente amiláceo (componente 2), su agente plastificante (componente 3) y el polímero sintético (componente 1) pueden representar, juntos, un 100% en peso (seco/seco) de la composición polimérica, especialmente termoplástica, obtenida según la invención.

Unos aditivos de cualquier naturaleza, incluidos los detallados a continuación, pueden no obstante incorporarse en dicha composición. A pesar de que la proporción de estos ingredientes suplementarios pueda ser bastante significativa, el componente amiláceo (componente 2), su agente plastificante (componente 3) y el polímero sintético (componente 1) representan, juntos, preferentemente al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 40% y en particular al menos el 50% en peso (seco/seco) de dicha composición.

Según una variante preferida, esta proporción global es al menos igual al 80% en peso (seco/seco) de dicha composición.

La presente invención tiene además por objeto una composición polimérica susceptible de obtenerse según el procedimiento descrito anteriormente, que comprende unas proporciones muy particulares de componente amiláceo (componente 2), de su agente plastificante (componente 3) y de polímero sintético (componente 1), caracterizándose dicha composición por que comprende:

- del 15 al 85%, preferentemente del 15 al 80%, en peso de al menos un componente amiláceo (componente 2),
- del 4 al 35% en peso de al menos un plastificante de dicho componente amiláceo (componente 3), y
- del 5 al 80%, preferentemente del 15 al 80% en peso de al menos un polímero sintético (componente 1), especialmente termoplástico,

expresándose estos porcentajes en peso seco y con relación al peso seco total de dicha composición.

Todas las variantes y gamas preferidas descritas anteriormente o a continuación que se refieren a la naturaleza y a las proporciones respectivas de los diferentes ingredientes se aplican también a esta composición según la invención.

Se pueden especialmente enumerar las variantes ventajosas siguientes, las cuales pueden, o no, estar asociadas entre sí:

- dicha composición comprende del 15 al 70%, preferentemente del 15 al 60%, en peso de al menos un componente amiláceo, del 4 al 25% en peso de al menos un plastificante de dicho componente amiláceo y del 15 al 80%, preferentemente del 35 al 80%, en peso de al menos un polímero sintético,

- el polímero sintético es no biodegradable,

- el polímero sintético es no hidrosoluble,

- el polímero sintético se selecciona del grupo que comprende los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), funcionalizados y no funcionalizados, las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), preferentemente funcionalizados, los poli(tereftalato de etileno) amorfos (PETG) y las mezclas de estos,

- el polímero sintético es un polímero no biodegradable o no compostable en el sentido de las normas EN 13432, ASTM D 6400 y ASTM D 6868, y/o

- el polímero sintético es un polímero que contiene al menos un 50%, preferentemente al menos un 70%, en particular más del 80%, de carbono de origen renovable en el sentido de la norma ASTM D 6852 y/o la norma ASTM D 6866, con respecto al conjunto del carbono presente en dicho polímero.

Entre los aditivos, se puede incorporar en particular a dicha composición, al menos un agente de enlace.

Como resulta de las enseñanzas de las solicitudes francesas nº 08 50659 y 08 50660 de la solicitante, puede ser particularmente ventajoso incorporar en las composiciones de la presente invención un agente de enlace, es decir un compuesto que comprende al menos dos funciones capaces de reaccionar y formar unos enlaces covalentes con funciones reactivas presentes en el componente amiláceo (grupos OH), sobre el agente plastificante (por ejemplo grupos OH, C=O o NH) y, eventualmente, sobre el polímero sintético. La reacción de este agente de enlace ayuda a enlazar los diferentes componentes entre sí, mejora así su compatibilidad y confiere a las composiciones finales obtenidas excelentes propiedades mecánicas y una buena resistencia al agua.

El procedimiento de la presente invención puede comprender, por lo tanto, además, una etapa de incorporación de al menos un agente de enlace seleccionado entre los compuestos portadores de al menos dos funciones, libres o enmascaradas, idénticas o diferentes, seleccionadas entre las funciones isocianato, carbamoilcaprolactama, epóxido, halógeno, ácido protónico, anhídrido de ácido, halogenuro de acilo, oxiclóruo, trimetafosfato y alcoxisilano.

Esta etapa opcional de incorporación de un agente de enlace es, por supuesto, preferentemente posterior a la incorporación del componente amiláceo no plastificado y del agente plastificante en el polímero sintético. En efecto, la introducción de tal agente en una fase precoz podría provocar el espesamiento o la reticulación indeseable del sistema antes de la incorporación del conjunto de los compuestos que se desean enlazar los unos a los otros.

Se pueden citar, a título de ejemplos de agentes de enlace:

- los diisocianatos, preferentemente diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de lisina (LDI)
- 5 - las dicarbamoilcaprolactamas, preferentemente la 1,1'-carbonil-bis-caprolactama,
- los diepóxidos,
- los compuestos que comprenden una función epóxido y una función halógeno, preferentemente la epiclorhidrina,
- los diácidos orgánicos, preferentemente el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido maleico y los anhídridos correspondientes,
- 10 - los poliácidos, preferentemente el ácido melítico y sus derivados, tales como el ácido trimelítico o el ácido piromelítico,
- los oxicloruros, preferentemente el oxicloruro de fósforo,
- los trimetafosfatos, preferentemente el trimetafosfato de sodio,
- los alcoxisilanos, preferentemente el tetraetoxisilano,
- los compuestos heterocíclicos, preferentemente las bis-oxazolin-5-onas y las bis-az-lactonas,
- 15 - los derivados de diésteres metilénicos o etilénicos, preferentemente los derivados de carbonatos de metilo o de etilo.

Se puede por supuesto utilizar una mezcla de varios de estos compuestos.

De manera particularmente preferida, se utiliza como agente de enlace un diisocianato, y entre estos el diisocianato de isoforona (IPDI) o el diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI) que permiten obtener unas composiciones finales particularmente poco coloreadas.

- 20 La cantidad de agente de enlace está generalmente comprendida entre el 0,01 y el 15%, preferentemente entre el 0,1 y el 12% y más preferiblemente aún entre el 0,1 y el 9%, con relación al peso total de la mezcla que contiene el polímero sintético, el componente amiláceo y el agente plastificante.

El polímero sintético puede ser además un polímero sintetizado a partir de monómeros procedentes de recursos naturales renovables a corto plazo, como las plantas, los microorganismos o los gases, especialmente a partir de azúcares, glicerina, aceites o sus derivados, tales como alcoholes o ácidos mono-, di- o polifuncionales, y en particular a partir de moléculas tales como el bioetanol, el bioetilenglicol, el biopropanodiol, el 1,3-propanodiol de base biológica, el bio-butanodiol, el ácido láctico, el ácido succínico de base biológica, el glicerol, la isosorbida, el sorbitol, la sacarosa, los dioles derivados de aceites vegetales o animales y los ácidos resínicos extraídos de pino.

- 30 Puede ser especialmente polietileno procedente de bio-etanol, polipropileno procedente de bio-propanodiol, poliamidas a base de aceite de ricino o de polioles vegetales, y poliuretanos a base, por ejemplo, de dioles vegetales, de glicerol, de isosorbida, de sorbitol o de sacarosa.

Preferentemente, el polímero sintético se selecciona entre los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), no funcionalizados o funcionalizados, especialmente por unidades silano, unidades acrílicas o unidades anhídrido maleico, las poliamidas (PA) y copoliamidas, los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), preferentemente funcionalizados, especialmente por unas unidades anhídrido maleico, los poli(tereftalato de etileno) amorfos (PETG), y las mezclas de estos.

- 40 Los polímeros preferidos antes citados, por ejemplo las poliolefinas y TPU, son en efecto unos polímeros que necesitan unas temperaturas de realización relativamente elevadas y el beneficio del procedimiento de la presente invención, a saber la protección contra la termo-degradación del almidón, es particularmente importante para este grupo de polímeros.

Además, estos polímeros, por ejemplo las poliolefinas y TPU, no pueden, en la práctica industrial y como ha constatado la solicitante, introducirse conjuntamente con el componente amiláceo y con su agente plastificante. Una utilización de granulados de tales polímeros, por ejemplo de propileno, en presencia del componente amiláceo y de su agente plastificante genera una masa viscosa o "pasta" que no se puede introducir en una extrusora, salvo que se añada un gran volumen de agua para fluidificar dicha masa. Esto tiene como efecto, teniendo en cuenta la diferencia de densidad entre los componentes de esta masa fluidificada, llevar a cabo una separación de los granulados de polímero de otros componentes y, por lo tanto, una heterogeneidad de la mezcla resultante y una dificultad para dosificarla. Esto es también un beneficio del procedimiento de la presente invención.

- 50 Ventajosamente, el polímero sintético presenta un peso molecular medio en peso comprendido entre 8500 y 10 000 000 daltons, en particular entre 15 000 y 1 000 000 daltons.



Según otra variante preferida, el polímero sintético es un polímero no biodegradable o no compostable en el sentido de las normas EN 13432, ASTM D 6400 y ASTM D 6868.

Puede ser especialmente no biodegradable.

5 Según otra variante preferida, el polímero sintético es un polímero que contiene al menos el 15%, preferentemente al menos el 30%, en particular al menos el 50%, mejor aún al menos el 70%, incluso más del 80%, de carbono de origen renovable en el sentido de la norma ASTM D 6852 y/o la norma ASTM D 6866, con respecto al conjunto del carbono presente en dicho polímero.

Finalmente, según otra variante preferida, el polímero sintético es no hidrosoluble.

10 Como se ha explicado anteriormente, puede incorporarse ventajosamente un agente de enlace en las composiciones de la presente invención. Para que tal agente de enlace pueda, además, reaccionar con el polímero sintético, al menos una parte de este debe comprender unos grupos reactivos, es decir unos grupos capaces de reaccionar con al menos una de las funciones del agente de enlace enumeradas anteriormente.

15 A pesar de que la presencia de tales grupos reactivos sobre al menos una fracción del polímero sintético sea particularmente útil y ventajosa cuando el procedimiento de la presente invención prevé la utilización de un agente de enlace, la presencia de grupos reactivos sobre el polímero no está necesariamente relacionada con la introducción de un agente de enlace en el reactor durante el procedimiento de la presente invención.

20 La solicitante considera en efecto, también, la utilización de polímeros sintéticos que comprenden unos grupos reactivos incluso cuando no hay incorporado a la composición ningún agente de enlace. Las composiciones obtenidas al final de tal procedimiento no son entonces reticuladas, pero pueden serlo posteriormente durante un procedimiento de extrusión reactiva separada, después de la incorporación de un agente de enlace apropiado.

Los grupos reactivos del polímero sintético se seleccionan especialmente entre las funciones ácido carboxílico, anhídrido de ácido, amina, amida, carbonato, sulfona, imida, uretano, epóxido, hidroxilo, alcoxisilano, oxazolona, oxazolin-5-ona y éster.

25 La funcionalización del polímero, por ejemplo de una poliolefina, puede, por otro lado, tener lugar incluso dentro mismo del reactor, por ejemplo por extrusión reactiva. Esta funcionalización se puede llevar a cabo especialmente en línea sobre un polímero en estado reblandecido o fundido antes de que este se ponga en contacto con el componente amiláceo y/o el plastificante.

Unas composiciones particularmente ventajosas obtenidas conforme a la invención se caracterizan por que comprenden:

- 30 - del 5 al 50% en peso de una poliolefina seleccionada del grupo formado por el polietileno, el polipropileno, el polipropileno que lleva unos grupos anhídrido de ácido, el polietileno que lleva unos grupos anhídrido de ácido y unas mezclas de estos, y
- del 50 al 95%, en peso, de un componente amiláceo plastificado.

35 Más allá de los agentes de enlace antes mencionados, la composición polimérica, especialmente termoplástica, según la invención puede también comprender otros diferentes aditivos. Puede tratarse de productos que tienen como objetivo mejorar sus propiedades fisicoquímicas, en particular su comportamiento de utilización y su durabilidad, o bien sus propiedades mecánicas, térmicas, conductoras, adhesivas u organolépticas.

40 El aditivo puede ser un agente de mejora o de ajuste de las propiedades mecánicas o térmicas seleccionadas entre los minerales, las sales y las sustancias orgánicas, en particular entre los agentes de nucleación como el talco, los agentes compatibilizantes como los agentes tensioactivos, los agentes que mejoran la resistencia a los choques o a las rayaduras como el silicato de calcio, los agentes reguladores de la contracción como el silicato de magnesio, los agentes captadores o desactivadores de agua, de ácidos, de catalizadores, de metales, de oxígeno, de rayos infrarrojos, de rayos UV, los agentes hidrofóbicos como los aceites y grasas, los agentes higroscópicos como el pentaeritritol, los agentes retardadores de llama y los agentes ignífugos como los derivados halogenados, los agentes anti-humo, las cargas de refuerzo, minerales u orgánicas, como las arcillas, el negro de carbono, el talco, las fibras vegetales, las fibras de vidrio, de poliácilonitrilo o de kevlar.

45

50 El aditivo puede también ser un agente de mejora o de ajuste de las propiedades conductoras o aislantes frente a la electricidad o el calor, de la estanqueidad, por ejemplo al aire, al agua, a los gases, a los disolventes, a los cuerpos grasos, a las esencias, a las aromas, a los perfumes, seleccionados en particular entre los minerales, las sales y las sustancias orgánicas, en particular entre los agentes de nucleación como el talco, los agentes compatibilizantes como el tensioactivo, los agentes captadores o desactivadores de agua, de ácidos, de catalizadores, de metales, de oxígeno o de la radiación infrarroja, los agentes hidrofóbicos como los aceites y las grasas, los agentes perlantes, los agentes higroscópicos como el pentaeritritol, los agentes de conducción o de disipación del calor, como los polvos metálicos, los grafitos y las sales, y las cargas de refuerzo micrométricas como las arcillas y el negro de carbono.

El aditivo puede también ser un agente de mejora de las propiedades organolépticas, especialmente:

- propiedades olorosas (perfumes o agentes de enmascaramiento del olor),
- propiedades ópticas (agentes de brillo, agentes blanqueantes tales como el dióxido de titanio, colorantes, pigmentos, potenciadores de colorantes, opacificantes, agentes de maticidad tales como el carbonato de calcio, agentes termocrómicos, agentes de fosforescencia y de fluorescencia, agentes metalizantes o para marmolear, y agentes anti-vaho),
- propiedades sonoras (sulfato de bario y baritas), y
- propiedades táctiles (materias grasas).

El aditivo puede también ser un agente de mejora o de ajuste de las propiedades adhesivas, especialmente de la adhesión frente a materias celulósicas como el papel o la madera, de materias metálicas como el aluminio y el acero, de materias de vidrio o cerámicas, de materias textiles y de materias minerales, como especialmente las resinas de pino, la colofonifa, los copolímeros de etileno/alcohol vinílico, las aminas grasas, los agentes lubricantes, los agentes de desmoldeo, los agentes antiestáticos y los agentes anti-bloqueo.

Finalmente, el aditivo puede ser un agente de mejora de la durabilidad del material o un agente de control de su (bio)degradabilidad, especialmente seleccionado los agentes hidrofóbicos como los aceites y las grasas, los agentes anticorrosión, los agentes antimicrobianos como Ag, Cu y Zn, los catalizadores de degradación como los oxocatalizadores, y las enzimas como las amilasas.

La presente invención tiene también por objeto las composiciones susceptibles de obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

Tales composiciones, a pesar de que puedan ser químicamente similares a las descritas en las solicitudes nº 08 50659 y 08 50660, difieren de éstas por una coloración menos pronunciada, incluso ausente, debido a una menor degradación térmica del componente amiláceo incorporado.

Las composiciones de la presente invención presentan preferentemente un color de blanco a amarillo claro.

Esta coloración puede caracterizarse especialmente por el método colorimétrico descrito a continuación, basado en el principio de CIE  $L^*a^*b^*$ , modelo de representación internacional de los colores (en lo sucesivo "método CIELab").

El instrumento de medición utilizado para esta determinación de color es un colorímetro de marca MINOLTA de tipo CR-200, específico para este tipo de medición.

El protocolo de medición es el siguiente:

Las composiciones, procedentes de la extrusora, se ensayan en forma de granulados cilíndricos que presentan una longitud de 2 a 4 mm y un diámetro de 2 a 3 mm. Se introducen en un recipiente de plástico (5 cm de diámetro, 10 cm de altura), y esto con un grosor de 7 cm aproximadamente. El cabezal de lectura del colorímetro se aplica después perpendicularmente a la superficie del recipiente, en contacto con los granulados, a fin de determinar la coloración. Se realizan así tres mediciones sucesivas para cada punto de análisis de la superficie de los granulados. Estas mediciones se promedian para obtener los valores  $L^*a^*b^*$  en el punto de observación.

Se efectúan cuatro series de medición sobre cada una de las muestras sometidas al ensayo, con la mezcla del recipiente entre cada serie de medición.

Se determina, para cada composición así ensayada por el método CIELab:

- el índice de claridad  $L^*$ ,

- el componente  $a^*$ , y

- el componente  $b^*$ .

Y parece que, en relación con las composiciones según la técnica anterior para las cuales el componente amiláceo se plastifica antes de ponerse en contacto con el polímero termoplástico, las composiciones de la presente invención presentan una coloración claramente mejorada y especialmente:

- un índice de claridad  $L^*$  muy significativamente aumentado y que puede tender hacia 100,

- un componente  $a^*$  disminuido y muy próximo a 0, y

- un componente  $b^*$  muy significativamente disminuido y que se acerca de 0.

Las composiciones de la presente invención pueden especialmente caracterizarse por una coloración medida según

## ES 2 782 104 T3

el método CIELab antes citado, tal que:

- su índice de claridad  $L^*$  es superior a 60, en particular superior a 65, y
- su componente  $b^*$  está comprendido entre 0 y +15, en particular entre 0 y +10.

5 Según una variante, dichas composiciones presentan, de manera destacable: a) un índice de claridad  $L^*$  al menos igual a 70 y b) un componente  $b^*$  comprendido entre 0 y +6.

Por otro lado, dichas composiciones presentan generalmente, como se ha mencionado antes, un componente  $a^*$  próximo a 0, generalmente comprendido entre -1 y +3,5, en particular entre -0,5 y +1,5.

De manera muy destacable, este componente  $a^*$  puede estar comprendido entre -0,5 y +0,5.

10 En conocimiento de la solicitante no existía hasta ahora, una composición polimérica, en particular termoplástica, caracterizada por que:

- por un lado, contiene del 15 al 85%, preferentemente del 15 al 80%, en peso de al menos un componente amiláceo, del 4 al 35% en peso de al menos un plastificante de dicho componente amiláceo y del 5 al 80%, preferentemente del 15 al 80% en peso, de al menos un polímero sintético, y

- por otro lado, presenta un índice de claridad  $L^*$  superior a 65 y un componente  $b^*$  comprendido entre 0 y +10.

15 De manera muy destacable, esta nueva composición puede caracterizarse además por que:

- contiene del 15 al 70%, preferentemente del 15 al 60%, en peso de al menos un componente amiláceo, del 4 al 25% en peso de al menos un plastificante de dicho componente amiláceo y del 15 al 80%, preferentemente del 35 al 80% en peso de al menos un polímero sintético, y/o

20 - dicho polímero sintético se selecciona del grupo que comprende los polietilenos (PE), y polipropilenos (PP), funcionalizados y no funcionalizados, las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), preferentemente funcionalizados, los poli(tereftalato de etileno) amorfos (PETG) y las mezclas de estos, y/o

- presenta un índice de claridad  $L^*$  al menos igual a 70 y un componente  $b^*$  comprendido entre 0 y +6, y/o

- presenta un componente  $a^*$  comprendido entre -0,5 y +1,5, especialmente comprendido entre -0,5 y +0,5.

25 Además, las composiciones de la presente invención presentan generalmente un aspecto de translúcido a transparente, ya que no contienen o casi no contienen (generalmente menos del 1% en peso) compuestos utilizados como cargas o pigmentos tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, calcita, dióxido de titanio, fibras de vidrio, fibras vegetales, partículas de madera, etc.

30 Por otro lado, las composiciones de la presente invención, cuando se han preparado por extrusión reactiva en presencia de un agente de enlace, tienen unas propiedades interesantes al menos equivalentes a las de las composiciones del estado de la técnica (solicitudes francesas nº 08 50659 y 08 50660).

Estas propiedades son las siguientes:

- un porcentaje de insolubles en agua, a 20°C, superior al 72%, preferentemente superior al 80%, en particular superior al 90%;

35 - un porcentaje de hinchamiento, después de la inmersión en agua a 20°C durante 24 horas, inferior al 20%, preferentemente inferior al 12%, mejor aún inferior al 6%;

- un alargamiento a la ruptura superior al 40%, preferentemente superior al 80% y en particular superior al 90%;

- una tensión máxima a la ruptura superior a 4 MPa, preferentemente superior a 6 MPa y en particular superior a 8 MPa;

40 De manera muy destacable, las composiciones de la presente invención, cuando se han preparado por extrusión reactiva en presencia de un agente de enlace, pueden presentar una o varias propiedades también mejoradas con respecto a las mencionadas anteriormente, y especialmente:

- un porcentaje de insolubles en agua, a 20°C, superior al 95%, incluso al 97% o incluso al 98%; y/o

- un alargamiento a la ruptura superior al 100%, incluso al 200% o incluso al 300%; y/o

45 - una tensión máxima a la ruptura superior a 10 MPa, incluso a 12 MPa o incluso a 13 MPa.

De manera particularmente destacable, dichas composiciones pueden presentar un alargamiento a la ruptura muy elevada, a saber superior al 400%, incluso al 500% o incluso al 700%.

De manera también destacable, las composiciones de la presente invención, cuando se han preparado por extrusión reactiva en presencia, o no, de un agente de enlace, pueden presentar:

- 5 - un alargamiento a la ruptura superior al 100%, incluso al 200% o incluso al 300%, y
- una tensión máxima a la ruptura superior a 15 MPa, incluso a 20 MPa o incluso a 25 MPa.

Este es especialmente es el caso cuando:

- 10 - dicha composición comprende del 15 al 70%, preferentemente del 15 al 60%, en peso, de al menos un componente amiláceo, del 4 al 25% en peso de al menos un plastificante de dicho componente amiláceo y del 15 al 80%, preferentemente del 35 al 80% en peso de al menos un polímero sintético, y que

- dicho polímero sintético se selecciona del grupo que comprende los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), funcionalizados y no funcionalizados, las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), preferentemente funcionalizados, los poli(tereftalato de etileno) amorfos (PETG) y las mezclas de estos.

- 15 En tales condiciones, dicha composición puede presentar especialmente un alargamiento a la ruptura al menos igual al 350%, especialmente comprendido entre el 350 y el 1500%.

- 20 De manera también destacable, las composiciones de la presente invención, cuando se han preparado por extrusión reactiva en presencia, o no, de un agente de enlace, pueden presentar un porcentaje de insolubles en agua, a 20°C, medido como se describe a continuación, superior al 90%, preferentemente superior al 95% y especialmente superior al 97%.

Las características que se acaban de mencionar pueden medirse según los ensayos descritos a continuación.

#### Medición de los porcentajes de insolubles y porcentaje de hinchamiento:

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

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

#### Medición de las propiedades mecánicas:

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

- 40 A partir de las curvas de tracción (tensión = f(alargamiento), obtenidas a una velocidad de estiramiento de 50 mm/min, se observa, para la composición ensayada, el alargamiento a la ruptura y la tensión máxima a la ruptura correspondiente.

Las composiciones conformes a la invención son utilizables especialmente:

\* como resinas destinadas a la preparación directa de objetos inyectados, extruidos o en forma de película,

\* como resinas destinadas a formularse bajo una forma de mezclas con unas cargas, pigmentos y/o fibras (mezclas de tipo "compuesto"), estando dichas mezclas a su vez destinadas a la preparación directa de objetos, por ejemplo destinadas a la industria automóvil o aeronáutica,

5 \* como resinas destinadas a formularse en forma de mezclas con colorantes, agentes antiestáticos, agentes anti-bloqueantes, agentes estabilizantes, agentes nucleantes, agentes reticulantes y/u otros agentes (mezclas de tipo "masterbatch"), estando dichas mezclas a su vez destinadas a la preparación, al final, de objetos muy diversos,

\* como aditivos de polímeros sintéticos, en particular de poliolefinas, para mejorar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas, por ejemplo las propiedades anti-choque y de resistencia al impacto,

10 \* como fuente de carbono de origen renovable, fácilmente incorporables a polímeros sintéticos, especialmente las poliolefinas.

Ejemplo de referencia 1: preparación de composiciones según un procedimiento de la técnica anterior a partir de un almidón termoplástico

Se elige para este ejemplo:

15 \* como componente amiláceo (componente 2), un almidón de trigo nativo comercializado por la solicitante bajo el nombre "Amidon de blé SP" que presenta un contenido de agua próximo al 12%,

\* como plastificante (componente 3), una composición acuosa concentrada de polioles a base de glicerol y de sorbitol, comercializada por la solicitante bajo la denominación POLYSORB® G 84/41/00 que tiene un contenido de agua del 16% aproximadamente.

20 A partir de estos dos productos, se prepara una composición de almidón termoplástico (TPS) según la técnica anterior. Para ello, se alimenta con el almidón de trigo y el plastificante una extrusora de doble tornillo de marca TSA, que tiene un diámetro (D) 26 mm y de longitud de 50 D, a fin de obtener un caudal de materia total de 15 kg/h, estando la relación plastificante/almidón de trigo fijada a 67 partes/100 partes (Composición AP6040).

Las condiciones de extrusión son las siguientes:

\* Perfil de temperatura (diez zonas de calentamiento Z1 a Z10): 90/90/110/140/140/110/90/90/90/90

25 \* Velocidad del tornillo: 200 rpm.

30 En la salida de la extrusora, se constata que la materia así obtenida es demasiado pegajosa para granularse sobre un material utilizado habitualmente con unos polímeros sintéticos. Se constata también que la composición es demasiado sensible al agua para enfriarse en un recipiente de agua fría. Por estas razones, las varillas de almidones plastificados se enfrían al aire sobre una cinta transportadora para secarlas después a 80°C en horno al vacío durante 24 horas y después se granulan.

Se determina el porcentaje de recogida en agua de este almidón plastificado según el ensayo siguiente:

Ensayo de recogida en agua:

35 El porcentaje de recogida de humedad se determina midiendo la masa de una muestra después de un mes de almacenamiento, antes del secado ( $M_h$ ) y después del secado al vacío a 80°C durante 24 horas ( $M_s$ ). El porcentaje de recogida de humedad corresponde a la diferencia  $(1 - M_s/M_h)$  expresada en porcentaje.

Se mide también el porcentaje de insolubles de este almidón plastificado después de respectivamente 1h, 3h y 24h de inmersión en agua, y esto según el ensayo previamente descrito a nivel de la descripción general.

Los resultados obtenidos para el almidón termoplástico así preparado son los siguientes:

\* Porcentaje de recogida de humedad: 5,8%

40 \* Porcentaje de insolubles (después de 1h/3h/24h de inmersión): 86,3/74,1/63,7%

A partir de este almidón termoplástico, se ha preparado una aleación 1, que contenía un 50% en total, en peso, de una mezcla polimérica sintética (componente 1) a base de poliolefinas constituida, en una mitad, de polipropileno del mercado y, en la otra mitad, de polipropileno injertado anhídrido maleico.

Las condiciones de extrusión se dan a continuación.

45 \* Mezcla en seco de los polipropilenos (50% en peso en total) y del almidón termoplástico (50% en peso) en la tolva principal

\* Velocidad de tornillo, 400 rpm

## ES 2 782 104 T3

\* Perfil de temperatura (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10): 200/120/140/140/160/170/160/150/160/160

La aleación 1 así obtenida presenta una coloración marrón.

Presenta la coloración siguiente, medida según el "método CIELab" descrito anteriormente:

- 5
- \* un índice de claridad L\* muy significativamente inferior a 60,
  - \* un componente b\* muy significativamente superior a +15, y
  - \* un componente a\* superior a 3,5.

Los resultados obtenidos con esta aleación 1 obtenida según la técnica anterior, son los siguientes:

- 10
- \* Porcentaje de insolubles después de 24h de inmersión: 94,5%
  - \* Porcentaje de humedad: 2,1%
  - \* Porcentaje de hinchamiento después de 24h de inmersión: 10%
  - \* Alargamiento a la ruptura: 220%
  - \* Tensión máxima a la ruptura: 15 MPa.

15 A partir del mismo almidón termoplástico tal como se ha obtenido anteriormente, se ha preparado una aleación 2, que contiene:

- \* un 49% en total, en peso, de una mezcla polimérica sintética (componente 1) constituida, en una mitad, de polipropileno del mercado y, en la otra mitad, de polipropileno injertado anhídrido maleico, y
- \* un 2% en total de un agente de enlace, en este caso de diisocianato de isoforona (IPDI).

Las condiciones de extrusión se dan a continuación.

- 20
- \* Mezcla en seco de los polipropilenos (un 49% en peso en total), del almidón termoplástico (un 49% en peso) y de IPDI (2%) en la tolva principal
  - \* Velocidad de tornillo, 400 rpm
  - \* Perfil de temperatura (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10): 200/120/140/140/160/170/160/150/160/160.

25 La aleación 2 así obtenida presenta una coloración amarilla oscura.

Los resultados obtenidos con esta aleación 2, obtenida según la técnica anterior, son los siguientes:

- 30
- \* Porcentaje de insolubles después de 24h de inmersión: 98,2%
  - \* Porcentaje de humedad: 2,1%
  - \* Porcentaje de hinchamiento después de 24h de inmersión: 14%
  - \* Alargamiento a la ruptura: 190%
  - \* Tensión máxima a la ruptura: 15 Mpa.

Este ejemplo 1 para el cual las aleaciones almidón/poliolefinas se han preparado a partir de un almidón previamente plastificado ha mostrado que dichas aleaciones presentaban una coloración que no era satisfactoria. Medida según el "método CIELab" descrito anteriormente, esta coloración ha dado, especialmente, los resultados globales siguientes:

- 35
- \* un índice de claridad L\* inferior, incluso muy significativamente inferior, a 60, incluso para la aleación 2, y
  - \* un componente b\* superior, incluso muy significativamente superior, a +15, incluso para la aleación 2.

### Ejemplo 2: preparación de composiciones según la invención

- 40 En el ámbito de este ejemplo, conforme a la invención, se utiliza el mismo equipamiento de extrusión que el descrito en el ejemplo 1 y las mismas condiciones de extrusión que las utilizadas para la preparación de la aleación en el ejemplo 1 y especialmente el perfil de temperatura siguiente (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10)

: 200/120/140/140/160/170/160/150/160/160.

Los productos utilizados son idénticos en naturaleza y proporciones a los utilizados para la obtención, respectivamente, de las aleaciones 1 y 2 descritas en el ejemplo 1.

5 Sin embargo, en el presente caso, no hay preparación previa de un almidón termoplástico, sino la introducción separadamente, en el sentido de la invención, del componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de su agente plastificante (componente 3) así como, eventualmente, del agente de enlace dentro de la extrusora que contiene ya la mezcla polimérica (componente 1) en un estado fundido.

10 Según una primera variante (aleación 1' según la invención), no hay uso del agente de enlace. Según una segunda variante (aleación 2' según la invención), existe un uso de agente de enlace (un 2% de IPDI), incorporándose este al final de la línea después de la eliminación del agua.

Más detalladamente, se introduce en la extrusora:

\* la mezcla polimérica en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10 de la extrusora,

\* el plastificante del componente amiláceo (POLYSORB®) a nivel de la zona Z2, y

15 \* el componente amiláceo (almidón de trigo no plastificado) a nivel de la zona Z3

\* el agente de enlace eventual a nivel de la zona Z7.

Cabe señalar que la eliminación del agua (ligera depresión) se realiza en la zona Z6.

Los resultados obtenidos con la aleación 1', preparada según la invención, son los siguientes:

\* Coloración: amarillo pálido

20 \* Porcentaje de insolubles después de 24h de inmersión: 97,4%

\* Porcentaje de hinchamiento después de 24h de inmersión: 9%

\* Alargamiento a la ruptura: 950%

\* Tensión máxima a la ruptura: 18 MPa.

Por otro lado, los resultados obtenidos con la aleación 2', preparada según la invención, son los siguientes:

25 \* Coloración: blanco translúcido

\* Porcentaje de insolubles después de 24h de inmersión: 98,4%

\* Porcentaje de hinchamiento después de 24h de inmersión: 2,9%

\* Alargamiento a la ruptura: 630%

\* Tensión máxima a la ruptura: 15 MPa.

30 Este ejemplo 2 según la invención ha mostrado que dichas aleaciones presentaban una coloración que estaba significativamente mejorada con respecto a la obtenida para las aleaciones del ejemplo 1. Medida según el "método CIELab" descrito anteriormente, esta coloración ha dado, especialmente, los resultados globales siguientes:

- un índice de claridad L\* superior, incluso muy significativamente superior a 60, incluso a 70, como para la aleación 2', y

35 - un componente b\* inferior, incluso muy significativamente inferior a +15, incluso a +10 como para la aleación 2'.

Además, el componente a\* de estas aleaciones obtenidas conforme a la invención estaba siempre comprendido entre -0,5 y +1,5, incluso comprendido entre -0,5 y +0,5 como para la aleación 2'.

40 Estos resultados muestran que las composiciones obtenidas conforme a la invención presentan globalmente unas características de coloración, pero también unas características mecánicas mejoradas con respecto a composiciones preparadas según la técnica anterior, para las cuales el componente amiláceo se plastifica antes de ponerse en contacto con el polímero sintético.

Estas características mejoradas permiten considerar unos campos de aplicación más amplios para las composiciones según la invención, especialmente debido a sus destacables propiedades en términos de alargamiento a la ruptura, propiedades que pueden aprovecharse en el ámbito de operaciones industriales de estiramiento para la obtención de

películas o de fibras, incluso textiles, u otros artículos que sean al mismo tiempo delgados y resistentes.

Ejemplo de referencia 3: preparación de una composición según un procedimiento de la técnica anterior a partir de un almidón termoplástico

5 A partir del almidón termoplástico anteriormente descrito en el ejemplo 1, se ha preparado una aleación 3, que contiene un 50% en total, en peso, de un polímero sintético (componente 1) constituido de una poliamida del mercado, la cual presenta las características mecánicas siguientes:

\* Alargamiento a la ruptura: > 300%

\* Tensión máxima a la ruptura > 60 MPa.

Las condiciones de extrusión se dan a continuación.

10 \* Mezcla en seco de la poliamida (un 50% en peso en total) y del almidón termoplástico (un 50% en peso) en la tolva principal

\* velocidad de tornillo, 400 rpm

\* perfil de temperatura (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10): 230/100/100/140/140/140/160/190/190/200

15 La aleación 3 así obtenida presenta una coloración marrón-castaño.

Las características mecánicas obtenidas para esta aleación 3, obtenida según la técnica anterior, son las siguientes:

\* Alargamiento a la ruptura: 60%

\* Tensión máxima a la ruptura: 17 MPa.

Ejemplo 4: preparación de una composición según la invención

20 En el ámbito de este ejemplo, conforme a la invención, se utiliza el mismo equipamiento que el descrito en el ejemplo 1 y las mismas condiciones de extrusión que las utilizadas para la preparación de la aleación 3 en el ejemplo 3 y especialmente el perfil de temperatura siguiente (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10)

: 230/100/100/140/140/140/160/190/190/200.

25 Los productos utilizados son idénticos en naturaleza y proporciones a los utilizados para la obtención de la aleación 3 del ejemplo 3.

Sin embargo, en el presente caso, no hay preparación previa de un almidón termoplástico sino la introducción separadamente, en el sentido de la invención, del componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de su agente plastificante (componente 3) dentro de la extrusora que contiene ya el polímero (componente 1) en un estado fundido.

Más detalladamente, se introduce en la extrusora:

30 \* el polímero en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10 de la extrusora,

\* el plastificante del componente amiláceo (POLYSORB®) a nivel de la zona Z2, y

\* el componente amiláceo (almidón de trigo no plastificado) a nivel de la zona Z3.

Cabe señalar que la eliminación del agua (ligera depresión) se realiza en la zona Z6.

35 Los resultados obtenidos con la aleación 3' preparada según la invención, son los siguientes:

\* Coloración: amarillo pálido

\* Índice de claridad L\* superior a 65, componente b\* comprendido entre 0 y +10 y componente a\* comprendido entre -0,5 y +1,5

\* Alargamiento a la ruptura: 350%

40 \* Tensión máxima a la ruptura: 28 MPa.

Estos resultados muestran que una composición obtenida conforme a la invención y que contiene una poliamida como polímero sintético presenta unas características de coloración, pero también unas características mecánicas muy



significativamente mejoradas con respecto a una composición preparada según la técnica anterior, para la cual el componente amiláceo se plastifica antes de ponerse en contacto con la poliamida.

Ejemplo de referencia 5: preparación de una composición según un procedimiento de la técnica anterior a partir de un almidón termoplástico

- 5 A partir del almidón termoplástico anteriormente descrito en el ejemplo 1, se ha preparado una aleación 4, que contiene un 50% en total, en peso, de un polímero sintético (componente 1) constituido de poliuretano termoplástico (TPU) comercializado bajo la marca "Estane 58277".

Las condiciones de extrusión se dan a continuación.

\* mezcla en seco del TPU (un 50% en peso en total) y del almidón termoplástico (un 50% en peso) en la tolva principal

- 10 \* velocidad de tornillo, 300 rpm

\* perfil de temperatura (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10): 180/180/160/140/140/130/130/160/160/160

La aleación 4 así obtenida presenta una coloración castaña.

Las características mecánicas de esta aleación, obtenida según la técnica anterior, son las siguientes:

- 15 \* Alargamiento a la ruptura: 500%

\* Tensión máxima a la ruptura: 20 MPa.

Ejemplo 6: preparación de composiciones según la invención

- 20 En el ámbito de este ejemplo, conforme a la invención, se utiliza el mismo equipamiento de extrusión que el descrito en el ejemplo 1, y las mismas condiciones de extrusión que las utilizadas para la preparación de la aleación 4 en el ejemplo 5, y especialmente el perfil de temperatura siguiente (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10)

: 180/180/160/140/140/130/130/160/160/160.

Los productos utilizados son idénticos en naturaleza y proporciones a los utilizados para la obtención de la aleación 4 del ejemplo 5.

- 25 Sin embargo, en el presente caso, no hay preparación previa de un almidón termoplástico, sino la introducción separadamente, en el sentido de la invención, del componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de su agente plastificante (componente 3) dentro de la extrusora que contiene ya el polímero (componente 1) en un estado fundido.

Más detalladamente, se introduce en la extrusora:

- 30 \* el polímero en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10 de la extrusora,

\* el plastificante del componente amiláceo (POLYSORB®) a nivel de la zona Z2, y

\* el componente amiláceo (almidón de trigo no plastificado) a nivel de la zona Z3.

Cabe señalar que la eliminación del agua (ligera depresión) se realiza en la zona Z6.

Los resultados obtenidos con la aleación 4', preparada según la invención, son los siguientes:

- 35 \* Coloración: amarillo pálido

\* Índice de claridad L\* superior a 65, componente b\* comprendido entre 0 y +10 y componente a\* comprendido entre -0,5 y +1,5

\* Alargamiento a la ruptura: 500%

\* Tensión máxima a la ruptura: 20 MPa.

- 40 Estos resultados muestran que una composición obtenida conforme a la invención y que contiene un poliuretano termoplástico (TPU) como polímero sintético presenta unas características de coloración muy significativamente mejoradas con respecto a una composición preparada según la técnica anterior, para la cual el componente amiláceo se plastifica antes de ponerse en contacto con el TPU.

Esto sin perjudicar a las características mecánicas de dicha composición.

De manera destacable, la Compañía Solicitante ha observado, por otro lado, que cuando esta composición según la invención se modificaba, en las mismas condiciones de extrusión que las descritas anteriormente, a fin de contener, respectivamente, en peso: a) un 67% de componente 1; b) un 19,8% de componente 2 y c) un 13,2% del componente 3, las características de coloración, pero también las características mecánicas de la aleación obtenida (aleación 4"), podían también mejorarse muy significativamente, a saber:

\* Coloración: transparente

\* Índice de claridad L\* superior a 70, componente b\* comprendido entre 0 y +6 y componente a\* comprendido entre -0,5 y +0,5

\* Alargamiento a la ruptura: 750%

10 \* Tensión máxima a la ruptura: 35 MPa.

Se aproxima así, para esta aleación 4", a las características tanto de coloración como mecánicas del polímero sintético (TPU) como tal.

#### Ejemplo 7: preparación de composiciones según la invención

15 En el ámbito de este ejemplo, conforme a la invención, se utiliza el mismo equipamiento de extrusión que el descrito en el ejemplo 1.

El perfil de temperatura utilizado es el siguiente (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10)

: 180/100/100/140/180/180/180/180/180/180.

20 Los productos utilizados son idénticos en naturaleza y proporciones a los utilizados para la obtención de la aleación 3 del ejemplo 3. Con la excepción de la naturaleza del polímero que, en este caso, es un PETG y más particularmente un poli(etilentereftalato-co-1,4-ciclohexano dimetileno tereftalato).

Sin embargo, en el presente caso, no hay preparación previa de un almidón termoplástico sino la introducción separadamente, en el sentido de la invención, del componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de su agente plastificante (componente 3) dentro de la extrusora que contiene el PETG (componente 1), en un estado fundido.

Más detalladamente, se introduce en la extrusora:

25 \* el polímero en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10 de la extrusora,

\* el plastificante del componente amiláceo (POLYSORB®) a nivel de la zona Z2, y

\* el componente amiláceo (almidón de trigo no plastificado) a nivel de la zona Z3.

Cabe señalar que la eliminación del agua (ligera depresión) se realiza en la zona Z6.

30 Los resultados obtenidos con la aleación 5' preparada según la invención, son los siguientes:

\* Coloración: amarillo pálido

\* Índice de claridad L\* superior a 65, componente b\* comprendido entre 0 y +10, y componente a\* comprendido entre -0,5 y +1,5

\* Alargamiento a la ruptura: 100%

35 \* Tensión máxima a la ruptura: 20 MPa.

De manera destacable, la Compañía Solicitante ha observado, por otro lado, que, cuando esta composición según la invención se modificaba, en las mismas condiciones de extrusión que aquellas descritas anteriormente, para contener, respectivamente, en peso: a) un 67% de componente 1; b) un 19,8% de componente 2 y c) un 13,2% del componente 3, las características mecánicas de la aleación obtenida (aleación 5") podían mejorarse todavía muy significativamente, a saber:

\* Alargamiento a la ruptura: 380%

\* Tensión máxima a la ruptura: 30 MPa.

Y esto sin perjudicar a las características de coloración de dicha composición, que permanece amarilla pálida.

#### Ejemplo 8: preparación de una composición según la invención

## ES 2 782 104 T3

En el ámbito de este ejemplo, conforme a la invención, se utiliza el mismo equipamiento de extrusión que el descrito en el ejemplo 1

El perfil de temperatura empleado es el siguiente (en °C para cada una de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10)

: 230/100/100/150/210/210/210/180/190/190.

- 5 Los productos utilizados son idénticos en naturaleza y proporciones a los utilizados para la obtención de la aleación 3 del ejemplo 3. Con la excepción de la naturaleza del polímero que, en este caso, es un copolímero poli(estireno-*b*-(etileno-*co*-butadieno)-*b*-estireno) o SEBS, injertado al 1% por anhídrido maleico.

- 10 Sin embargo, en el presente caso, no hay preparación previa de un almidón termoplástico, sino la introducción separadamente, en el sentido de la invención, del componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de su agente plastificante (componente 3) dentro de la extrusora que contiene el SEBS injertado (componente 1) en un estado fundido.

Más detalladamente, se introduce en la extrusora:

\* el polímero en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las diez zonas de calentamiento Z1 a Z10 de la extrusora,

- 15 \* el plastificante del componente amiláceo (POLYSORB®) a nivel de la zona Z2, y

\* el componente amiláceo (almidón de trigo no plastificado) a nivel de la zona Z3.

Cabe señalar que la eliminación del agua (ligera depresión) se realiza en la zona Z6.

Los resultados obtenidos con la aleación 6', preparada según la invención, son los siguientes:

\* Coloración: amarillo pálido

- 20 \* Índice de claridad L\* superior a 65, componente b\* comprendido entre 0 y +10 y componente a\* comprendido entre -0,5 y +1,5

\* Alargamiento a la ruptura: > 1300%

\* Tensión máxima a la ruptura: 22 MPa.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de una composición a base de polímero sintético y de componente amiláceo, que comprende:
- 5 \* la introducción, en un reactor que contiene un polímero sintético (componente 1) fundido sometido a fuerzas de cizallamiento y calentado a una temperatura comprendida entre 60°C y 260°C, de un componente amiláceo no plastificado (componente 2) y de un agente plastificante de este (componente 3), y
- \* el amasado de la mezcla obtenida, a una temperatura comprendida entre 60°C y 260°C, con una fuerza de cizallamiento y durante un tiempo suficiente para obtener la plastificación del componente amiláceo (componente 2) por el agente plastificante (componente 3) y una mezcla homogénea del polímero sintético y del componente amiláceo plastificado,
- 10 caracterizado por que
- el polímero sintético se selecciona del grupo que comprende los polietilenos (PE) y polipropilenos (PP), funcionalizados o no funcionalizados, las poliamidas (PA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), los poli(tereftalatos de etileno) amorfos (PETG) y las mezclas de estos; el agente plastificante se selecciona entre el glicerol, los poligliceroles, la isosorbida, los sorbitanos, el sorbitol, el manitol, los jarabes de glucosa hidrogenados, y las mezclas de estos productos;
- 15 el componente amiláceo es un almidón nativo de cereales, de tubérculos, o de leguminosas, y de mezclas de tales almidones;
- el componente amiláceo se incorpora en el polímero sintético a razón del 20 al 400% en peso seco, con relación al peso seco del polímero sintético presente en la composición;
- 20 el agente plastificante se utiliza a razón de 10 a 150 partes en peso por 100 partes en peso de componente amiláceo;
- el agente plastificante se introduce en el reactor y se incorpora en el polímero sintético fundido antes de la introducción del componente amiláceo no plastificado.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las temperaturas a las cuales, respectivamente:
- se encuentra el polímero sintético fundido cuando se pone en contacto con el componente amiláceo no plastificado, y
  - se realiza después la plastificación del componente amiláceo mediante su plastificante,
- están comprendidas entre 80°C y 240°C.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que:
- dichas temperaturas están comprendidas entre 120°C y 200°C, y
  - el polímero sintético se selecciona entre las poliolefinas.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado pro que comprende además una etapa de incorporación de al menos un agente de enlace (componente 4) seleccionado entre los compuestos portadores de al menos dos funciones, libres o enmascaradas, idénticas o diferentes, seleccionadas entre las funciones isocianato, carbamoilcaprolactama, epóxido, halógeno, ácido protónico, anhídrido de ácido, halogenuro de acilo, oxiclورو, trimetafosfato y alcoxisilano, siendo esta etapa de incorporación de un agente de enlace posterior a la incorporación del componente amiláceo no plastificado (componente 2) y del agente plastificante (componente 3) en el polímero termoplástico.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el agente de unión es un diisocianato.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que la cantidad de agente de enlace está comprendida entre el 0,01 y el 15% con relación al peso total de la mezcla que contiene el polímero sintético, el componente amiláceo y el agente plastificante.
- 40 7. Composición polimérica susceptible de obtenerse según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que comprende:
- del 15 al 85% en peso de al menos un componente amiláceo (componente 2),
  - del 4 al 35% en peso de al menos un plastificante de dicho componente amiláceo (componente 3), y

## ES 2 782 104 T3

- del 5 al 80% en peso de al menos un polímero sintético (componente 1), expresándose estos porcentajes en peso seco y con relación al peso seco total de dicha composición.