



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 541**

51 Int. Cl.:
C08L 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04719444 .4**

96 Fecha de presentación : **11.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1608700**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Utilización de polímeros para modificación del almidón.**

30 Prioridad: **27.03.2003 DE 103 13 939**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es: **WACKER CHEMIE AG.**
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

72 Inventor/es: **Mosseveld, Henk;**
Wierer, Konrad, Alfons y
Kohlhammer, Klaus

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 541 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

Utilización de polímeros para modificación del almidón

5 La invención se refiere a la utilización de polímeros para la modificación del almidón, donde los polímeros se emplean en forma de sus polvos de polímero o como dispersión acuosa de polímero.

10 Para la producción de cuerpos conformados biológicamente degradables se emplea a menudo almidón. El almidón, particularmente almidón desestructurado, es sin embargo en la mayoría de los casos en estado seco duro y quebradizo y no es conformable a temperaturas altas. Por adición de agua se sueltan parcialmente los enlaces internos y la masa se vuelve blanda y moldeable. Esta conformabilidad puede aumentarse por adición de polímeros termoplásticos, a fin de obtener una masa susceptible de extrusión o apta para moldeo por inyección. A menudo, el almidón con humedad residual se somete a pretratamiento (se desestructura) en un paso apropiado y se peletiza. Estos pelets se

15 Por EP-A 327505 se conoce la mezcladura de almidón granular desestructurado y termoplásticos granulares insolubles en agua, y la transformación de esta mezcla a partir de la masa fundida en cuerpos conformados.

20 En WO-A 99/29733 se describe un proceso, en el cual cáscaras y residuos de patata junto con polímeros biodegradables y plastificantes se transforman por tratamiento termomecánico en cuerpos con buena resistencia mecánica y degradabilidad biológica.

25 EP-A 611804 se refiere a composiciones de almidón extrudibles a partir de alcohol polivinílico termoplástico, almidón modificado termoplásticamente, particularmente almidón hidroxipropilado y plastificantes.

En EP-A 522358 se describen masas termoplásticamente transformables a partir de almidón y polímeros de acrilato de peso molecular muy alto, que dan como resultado cuerpos conformados sólidos fácilmente desmoldeables.

30 El documento EP-A 1.229.075 describe una composición de polímero termoplástica basada en almidón natural, un polímero sintético, un mediador de compatibilidad, un agente de desestructuración y un silicato laminar.

35 Persistía la finalidad de proporcionar composiciones de almidón modificadas termoplásticamente, que además de una susceptibilidad de transformación muy satisfactoria, conduzcan también a cuerpos conformados, que se caractericen por resistencia elevada, particularmente en estado húmedo.

40 Objeto de la invención es la utilización de polímeros, en forma de sus polvos de polímero o como dispersión acuosa de polímero y en una cantidad de 5 a 60% en peso, en todos los casos peso de polímero referido a la proporción de almidón, para la modificación del almidón, caracterizada porque se emplean polímeros estabilizados con coloide protector y/o emulsionante, a partir de una o varias unidades comonomeras del grupo que comprende ésteres vinílicos y ácidos alquilcarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes lineales o ramificados con 1 a 15 átomos C, dienos, compuestos vinilaromáticos y halogenuros de vinilo, que contienen además 0,1 a 20,0% en peso de unidades comonomeras funcionales del grupo que comprende comonomeros etilénicamente insaturados con funcionalidad carboxilo, epoxi y NH, así como acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo con restos alquilo C₁ a C₈, y opcionalmente además unidades de comonomeros olefínicos, refiriéndose los datos en % en peso al peso total del polímero.

50 Ésteres vinílicos apropiados son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C. Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α con 5 a 15 átomos C, por ejemplo VeoVa9® o VeoVa10® (nombres comerciales de la firma Shell). Se prefiere particularmente acetato de vinilo.

55 Monómeros apropiados del grupo de los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico son ésteres de alcoholes lineales o ramificados con 1 a 15 átomos C. Ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y acrilato de norbornilo. Son particularmente preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de norbornilo.

60 Dienos apropiados son 1,3-butadieno e isopreno. Como compuestos vinilaromáticos pueden copolimerizarse estireno y viniltolueno. Del grupo de los halogenuros de vinilo se emplea habitualmente cloruro de vinilo.

65 Comonomeros con funcionalidad carboxilo apropiados son ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados con 2 a 10 átomos C, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico y ácido maleico. La función carboxilo puede introducirse también por copolimerización de anhídrido maleico en el

copolímero. Acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo apropiados con resto alquilo C₁ a C₈ son preferiblemente acrilato y metacrilato de hidroxietilo, acrilato y metacrilato de hidroxipropilo, y acrilato y metacrilato de hidroxibutilo. Comonómeros con funcionalidad epoxi apropiados son acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Comonómeros con funcionalidad NH apropiados son acrilamida, metacrilamida, comonómeros con funcionalidad N-alquilol con resto alquilol C₁ a C₄, preferiblemente resto N-metilol, como N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida, N-metilolalilcarbamato, alquiléteres C₁ a C₄ de N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida y N-metilolalilcarbamato, por ejemplo sus isobutoxiéteres, así como alquiléteres C₁ a C₄ de N-metilolacrilamida, de N-metilolmetacrilamida y de N-metilolalilcarbamato. Se prefieren particularmente unidades comonómeras con funcionalidad N-metilol, siendo muy preferidas N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metilolalilcarbamato, y alquiléteres C₁ a C₄ de N-metilolacrilamida como el isobutoxiéter. La proporción de unidades funcionales es preferiblemente 0,1 a 10% en peso, referida al peso total del copolímero.

Se prefieren los polímeros mencionados a continuación, que exhiben las unidades que contienen grupos funcionales últimamente mencionados en las cantidades que acaban de describirse:

polímeros de acetato de vinilo;

copolímeros éster vinílico-etileno, como copolímeros acetato de vinilo-etileno;

copolímeros éster vinílico-etileno-cloruro de vinilo, donde como éster vinílico están contenidos preferiblemente acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y/o uno o más ésteres vinílicos copolimerizables como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, ésteres de ácido vinil-2-etilhexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en α con 5 a 15 átomos C, particularmente ésteres vinílicos de ácido versático (VeoVa9®, VeoVa10®);

copolímeros de acetato de vinilo con uno o más ésteres vinílicos copolimerizables como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, ésteres de ácido vinil-2-etilhexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en α con 5 a 15 átomos C, particularmente ésteres vinílicos de ácido versático (VeoVa9®, VeoVa10®), que contienen opcionalmente además etileno;

copolímeros éster vinílico-éster de ácido acrílico, particularmente con acetato de vinilo y acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, que contienen opcionalmente además etileno;

copolímeros éster vinílico-éster de ácido acrílico con acetato de vinilo y/o laurato de vinilo y/o éster vinílico de ácido versático y éster de ácido acrílico, particularmente acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, que contienen opcionalmente además etileno;

polímeros de ésteres de ácido (met)acrílico y estireno como copolímeros con acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo;

copolímeros de metacrilato de metilo con acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo; y/o 1,3-butadieno;

copolímeros estireno-1,3-butadieno y copolímeros estireno-éster de ácido (met)acrílico como estireno-acrilato de butilo, estireno-metacrilato de metilo-acrilato de butilo o estireno-acrilato de 2-etilhexilo, donde como acrilato de butilo pueden emplearse acrilato de n-, iso- y terc-butilo.

Se prefieren particularmente polímeros de ésteres vinílicos, particularmente polímeros de acetato de vinilo, copolímeros acetato de vinilo-etileno, copolímeros acetato de vinilo-etileno-cloruro de vinilo, copolímeros éster vinílico-éster de ácido acrílico, particularmente con acetato de vinilo y acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo. Son muy preferidos polímeros de ésteres vinílicos con funcionalidad N-metilol, como copolímeros acetato de vinilo-N-metilolacrilamida y copolímeros acetato de vinilo-etileno-N-metilolacrilamida.

La elección de los monómeros o la elección de las proporciones en peso de los comonómeros se realiza en este caso de tal manera que los polímeros exhiban una temperatura de transición vítrea T_g de -30°C a +120°C, preferiblemente +10°C a +80°C. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros puede determinarse de manera conocida por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). El valor T_g puede precalcularse también aproximadamente por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956), se cumple: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, donde x_n representa la fracción másica (% peso/100) del monómero n, y T_{gn} es la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n. Valores T_g para homopolímeros se enumeran en Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

La producción de los polímeros puede realizarse por medio de procesos de polimerización conocidos iniciados por radicales, por ejemplo por polimerización en suspensión acuosa o polimerización en emulsión acuosa. Se prefiere la polimerización en emulsión. Para el secado de las soluciones o, respectivamente, dispersiones pueden utilizarse todos los procesos de secado habituales: secado por pulverización, secado con rodillos, liofilización, secado en cinta, coagulación con secado subsiguiente en lecho fluidizado. Para la producción de polvos de polímero redispersables en agua se emplean procesos de secado por pulverización y secado con rodillos. Durante el secado pueden añadirse además opcionalmente aditivos tales como agentes ignífugantes, plastificantes, cargas, y formadores de complejos.

Los polímeros estabilizados con emulsionante contienen 1 a 20% en peso de emulsionante, referido al polímero. Emulsionantes apropiados son no sólo emulsionantes aniónicos y catiónicos, sino también emulsionantes no iónicos, por ejemplo agentes tensioactivos aniónicos, como alquilsulfatos con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos C, alquil- o alquilaril-etersulfatos con 8 a 18 átomos C en el resto hidrófobo y hasta 40 unidades óxido de etileno u óxido de propileno, alquil- o alquilaril-sulfonatos con 8 a 18 átomos C, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con

alcoholes monovalentes o alquilfenoles, o agentes tensioactivos no iónicos como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con 8 a 40 unidades óxido de etileno.

5 Se prefieren polímeros estabilizados con coloide protector. Coloides protectores apropiados son alcoholes polivinílicos, acetales polivinílicos, polivinilpirrolidonas, celulosas y sus derivados como carboximetil-, metil-, hidroxietil- e hidroxipropil-derivados, ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonomeras con funcionalidad carboxilo, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros, melaminaformaldehidosulfonatos, naftalenoformaldehidosulfonatos, copolímeros de ácido estirenomaleico y ácido viniletermaleico, almidones, y dextrinas. La proporción de coloide protector es por regla general 1 a 30% en peso, referida al peso del polímero.

15 Se prefieren alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 95% molar y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al 4% de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C, DIN 53015). Se prefieren también alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados, y modificados hidrófobamente con un grado de hidrólisis de 80 a 95% molar y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al 4% de 1 a 30 mPas. Ejemplos de éstos son copolímeros parcialmente saponificados de acetato de vinilo con comonomeros hidrófobos como acetato de isopropenilo, pivalato de vinilo, etilhexanoato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados ramificados en α con 5 ó 9 a 11 átomos C, maleatos de dialquilo y fumaratos de dialquilo como maleato de diisopropilo y fumarato de diisopropilo, cloruro de vinilo, vinilalquiléteres como vinilbutiléter, y olefinas como etileno y deceno. La proporción de unidades hidrófobas es preferiblemente 0,1 a 10% en peso, referida al peso total del alcohol polivinílico parcialmente saponificado. Pueden emplearse también mezclas de los alcoholes polivinílicos mencionados.

25 Otros alcoholes polivinílicos preferidos son alcoholes polivinílicos hidrofobizados parcialmente saponificados, que se obtienen por transformación análoga a la polimerización, por ejemplo acetalización de las unidades de alcohol vinílico con aldehídos C₁ a C₄, como butiraldehído. La proporción de las unidades hidrófobas es preferiblemente 0,1 a 10% en peso, referida al peso total del acetato de polivinilo parcialmente saponificado. El grado de hidrólisis es de 80 a 95% molar, preferiblemente 85 a 94% molar, y la viscosidad Höppler (DIN 53015, método según Höppler, solución acuosa al 4%) de 1 a 30 mPas, preferiblemente 2 a 25 mPas.

30 Son muy preferidos alcoholes polivinílicos con un grado de hidrólisis de 85 a 94% molar y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al 4%, de 3 a 15 mPas (método según Höppler a 20°C, DIN 53015). Los coloides protectores mencionados son asequibles por procesos conocidos por los expertos.

35 Almidones apropiados son conocidos por los expertos. El almidón puede proceder de fuentes cualesquiera. Ejemplos son almidón de patata, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz, y almidón de tapioca. El almidón puede proceder también de desechos, por ejemplo residuos de patata o cáscaras de patata, o estar constituido por mezclas de los mismos. El almidón puede emplearse en forma natural, como almidón desestructurado, y como almidón modificado químicamente, por ejemplo como almidón hidroxialquilado.

40 Los polímeros, en forma de su dispersión acuosa, sus polvos de polímero, particularmente sus polvos de polímero redispersables en agua, se emplean preferiblemente en este contexto en una cantidad de 5 a 25% en peso, en todos los casos peso de polímero referido a la proporción de almidón. Opcionalmente, las composiciones de almidón obtenidas de este modo pueden contener además otros aditivos, como aglutinantes adicionales, basados por ejemplo en poliésteres biológicamente degradables, cargas, fibras de cualquier tipo, particularmente fibras de materias primas naturales como celulosa (partículas de madera, serrín, fibras de madera), paja, algodón, así como pigmentos, lubricantes y plastificantes como glicerina, y sorbitoles.

50 Es particularmente ventajosa la utilización de los polímeros en composiciones de almidón, que contienen, además de almidón y polímero, proporciones de celulosa en forma de partículas de madera, fibras de madera y serrín. Habitualmente, las proporciones en peso en esta mezcla son 20 a 80% en peso de proporción de celulosa, 10 a 50% en peso de almidón y 5 a 50% en peso de polímero, sumándose en todos los casos las proporciones para dar 100% en peso. Estas composiciones son apropiadas para la producción de extrudatos de madera que se caracterizan por su superficie lisa.

55 Para la producción de las composiciones de almidón se mezclan entre sí la proporción de almidón y el polímero, así como opcionalmente aditivos adicionales. Preferiblemente, la proporción de almidón en forma de polvo se mezcla con el polímero pulverulento, y se añaden opcionalmente otros aditivos. Las composiciones de almidón pueden emplearse como adhesivos, preferiblemente "hotmelts", o transformarse ulteriormente en cuerpos conformados.

60 Antes de la transformación en cuerpos conformados, la composición de almidón se amasa opcionalmente con agua. Preferiblemente, hasta una proporción de agua en la mezcla total de 10 a 40% en peso. En el caso de la utilización de dispersiones de polímero, esta proporción de agua puede incorporarse también a la dispersión de polímero. La transformación ulterior puede realizarse con los equipos convencionales para la transformación de termoplásticos por extrusión, soplado-extrusión, transformación en espuma-extrusión, moldeo por inyección, calandrado, y embutición profunda. Preferiblemente se procede de tal manera que los componentes mezclados previamente o por sepa-

rado en el equipo, por ejemplo un extrusor, se dosifican, y se transforman a temperaturas de 70°C a 150°C, preferiblemente 80°C a 120°C.

5 De este modo pueden obtenerse cuerpos conformados putrescibles y no putrescibles, por ejemplo macetas y materiales de empaquetamiento como cuerpos de relleno de empaquetamiento (extrudatos de espuma) u hojas. Bajo putrescible debe entenderse en este contexto, que se cumple el requerimiento de la norma EN 13422,

10 Con la utilización correspondiente a la invención son asequibles piezas conformadas que exhiben una resistencia mecánica satisfactoria, sensibilidad al agua reducida, pequeño hinchamiento en agua y son putrescibles. Particularmente en el caso del empleo de polímeros en forma de sus polvos de redispersión, pueden obtenerse como resultado de la peletización pelets con mayor rendimiento, más estables y mejor unidos. El acabado termoplástico de los pelets se ve favorecido. El hinchamiento en agua es pequeño, la resistencia y la elasticidad son altas y en el acabado (extrusión o moldeo por inyección) puede reducirse o suprimirse totalmente la adición de otros polímeros termoplásticos.

15 Es sorprendente, que particularmente los polímeros que contienen funciones N-metilol reticulables no entorpecen la transformación termoplástica del almidón, sino que incluso la estabilizan. En cuanto a polvos de polímero, éstos se encuentran en forma de polvo capaz de fluir y dosificable, que puede incorporarse y distribuirse mejor y más rápidamente en el proceso termomecánico que los aditivos de polímeros empleados convencionalmente como polilactatos o biopoliésteres.

Ejemplos:

25 Se emplearon los materiales siguientes:

Polvo de almidón procedente de residuos de patata con una humedad residual de < 10% en peso.
Polvo de redispersión basado en un copolímero acetato de vinilo-N-metilolacrilamida estabilizado con un alcohol polivinílico parcialmente saponificado.

30 Fabricación de las probetas:

35 El polvo de almidón, opcionalmente después de mezclado en seco con el polvo de redispersión, se amasó con 30% de agua y se homogeneizó de nuevo en un molino Retsch RM100 durante 10 minutos. La pasta obtenida se enmarcó en un tejido teflonizado, se extendió en un marco de 2 mm de espesor y se prensó luego termomecánicamente con la humedad residual presente en una prensa durante 3 min a 120 bar de presión y 120°C de temperatura de placa. Para la eliminación de la presión de vapor generada se realizaron en este caso 3 pasos de ventilación con intervalos de 40 segundos. Después de 5 minutos de enfriamiento en agua, se abrió la prensa, se cortaron probetas a partir de las planchas obtenidas y se dejaron a la temperatura ambiente hasta constancia de peso (< 1% en peso de humedad residual).

40 Con estas probetas se investigaron el comportamiento de hinchamiento y el desacoplamiento por almacenamiento en agua así como los valores de resistencia a la tracción.

Determinación del hinchamiento en agua

45 Para la investigación del hinchamiento en agua se utilizaron probetas con una superficie de 2 x 2 cm², y un espesor de 1,6 a 1,7 mm, y se almacenaron en agua a 21°C inicialmente durante 24 h. Después del secado de las probetas con un paño se midió inmediatamente el aumento de peso y espesor (24 horas húmedo) y después de 24 h de almacenamiento al aire (24 h seco). Se introdujeron luego nuevamente las probetas en agua durante 7 días más y se determinó después del secado el aumento de peso y espesor (7 días húmedo). Después de una semana de almacenamiento en seco se midió nuevamente la variación de peso y espesor residual (7 días seco).

55 En la Tabla 1 se recogen los resultados, como valores medios de 5 medidas individuales. Se ensayaron probetas de almidón puro y con cantidades de adición diferentes de polvo de redispersión.

Tabla 1:

Hinchamiento en agua de planchas prensadas de almidón con diferentes adiciones de polímero

Adición	Variación de peso %				Variación de espesor %			
	24 h	24 h	7 d	7 d	24 h	24 h	7 d	7 d
[Peso %]	húmedo	seco	húmedo	seco	húmedo	seco	húmedo	seco

0	39,3	22,9	Descomp.		17,7	5,5	Descomp.	
6	41,7	-17,8	45,7	-46,8	20,8	-4,9	14,8	-73,0
10	40,1	-17,3	44,8	-34,6	17,6	-7	7	-69,4
15	34,5	-17,9	39,7	-38,7	8,4	-7,9	8,6	-68,3

La adición de polímero demuestra una mejora significativa de la solidez al agua de las probetas. Se evita particularmente una descomposición por almacenamiento prolongado en agua ya con pequeñas adiciones de 6% en peso de polímero. El hinchamiento rápido (después de 24 h) se reduce drásticamente por adiciones de 15% en peso de polímero. Los valores negativos después del secado aluden a cierta proporción soluble en agua en el almidón, que incluso no puede combinarse de modo inalterable al agua por la adición de polvo de polímero.

Resistencias a la tracción

Para la investigación de la resistencia a la tracción se utilizaron tiras de muestra de 10 mm de anchura, 12 mm de longitud, y 1,6 a 1,75 mm de espesor, y se realizaron ensayos de tracción con una longitud de sujeción de 80 mm y velocidad de retirada de 5,0 mm/min en clima normal (50% humedad atmosférica, 23°C) hasta la rotura.

En la Tabla 2 se recogen los resultados (valores medios de 6 medidas individuales). Se ensayó almidón sin aditivos y con diferentes adiciones de polvo de redispersión:

Tabla 2:

Resistencias a la tracción de planchas prensadas de las mezclas almidón-polvo de redispersión (de dos componentes)

Polvo RD	Módulo E	Tensión de rotura	Alargamiento	Tensión de fractura	Longitud de fractura
% Peso	N/mm ²	N/mm ²	%	N/mm ²	mm
0	3400	5,09	0,195	3,74	0,178
6	3820	5,63	0,162	4,22	0,147
10	3220	7,02	0,373	5,11	0,369
15	3540	7,97	0,300	6,83	0,315

Mientras que el módulo de elasticidad apenas se modifica, la tensión máxima de rotura aumenta claramente con la adición creciente de polvo de redispersión. El material se mantiene duro y exhibe un alargamiento reducido para la fuerza de tracción máxima.

Los ensayos demuestran que la resistencia de los cuerpos conformados de almidón puede mejorarse claramente con adiciones de hasta 15%.

Ensayos de peletización:

Para el empleo del material como composición conformadora en extrusión y moldeo por inyección, se realizaron ensayos de peletización.

La homogeneización y peletización para dar un granulado se realizó en un extrusor de doble hélice 20D, a temperaturas de 80°C a 110°C. Se obtuvieron pelets, que eran sólidos y estaban exentos de polvo con la adición de polímero. Se investigó el hinchamiento en agua de estos pelets, y se comprobó una clara reducción del hinchamiento en agua, así como una mejora de la resistencia después del almacenamiento en agua.

Los resultados de estos ensayos se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3: Hinchamiento en agua de los pelets de mezclas almidón-polvo de redispersión

No.	Composición	Humedad residual, %	Absorción de agua [%]	Observaciones
1	Almidón	5,6	177	Los pelets han conservado su forma y se han hinchado a un tamaño doble, de 3,89 mm a 5,04 mm, amarillo agua, pelets blandos, aptos para extensión
2	Almidón + 15% polvo RD	5,8	132	Los pelets han conservado su forma, y se han hinchado alrededor de 0,5 veces, amarillo agua, pelets algo más duros

5 Ensayos con mezclas materiales de tres componentes a base de almidón, polvo de redispersión y poliéster termoplástico:

En los materiales ya descritos anteriormente de almidón y polvo de dispersión se incorporó por mezcla el material sintético termoplástico siguiente, a fin de obtener una mezcla satisfactoriamente transformable por medios termoplásticos:

10 Policaprolactona-poliéster lineal con un peso molecular medio de 50.000, temperatura de fusión de 60°C, y fluidez en fusión (a 80°C, 44 psi (303 kPa) de 1,9 g/10 min).

15 Una mezcla de (75 - x) % en peso de almidón, 25% en peso de poliéster y x % en peso de polvo de redispersión se plastificó y se homogeneizó en un laminador-mezclador a 130°C de temperatura de rodillos durante 30 min (o en presencia del polvo de redispersión durante 5 min), y se produjo una piel laminada con un espesor de 1 mm.

20 Como resultado de la transformación pudo reducirse sorprendentemente el tiempo de laminación en un grado significativo por la adición del polvo de redispersión desde 30 min a 5 min.

25 Esta piel laminada se estratificó y se prensó termomecánicamente en una prensa durante 30 min a una presión de 120 bar y 130°C de temperatura de plancha para dar una plancha de material con un espesor de 1,7 mm. A partir de ésta se cortaron tiras de prueba de 20,0 mm de anchura por 200 mm de longitud y se realizaron ensayos de tracción con una longitud de sujeción de 100 mm y velocidad de retirada de 5,0 mm/min en clima normal (50% de humedad atmosférica, 23°C).

Los resultados se recogen como valores medios de 6 medidas individuales en la Tabla 4:

30 Tanto la fuerza de rotura como el alargamiento aumentan notablemente con el aumento de la cantidad de polvo RD. El polvo RD mejora claramente, además de la transformabilidad termoplástica, las propiedades del material obtenido. Las piezas moldeadas son más sólidas, más elásticas y más resistentes a la rotura.

35 Tabla 4: Resistencias a la tracción de planchas prensadas a partir de mezclas de 3 componentes de almidón (75 - x %), poliéster (25%) y polvo RD (x %)

Polvo RD	Módulo E	Fuerza de desgarro	Alargamiento	Carga de rotura	Carrera de fractura
x %	N/mm ²	N/mm ²	%	N/mm ²	mm
0	21700	41,7	0,318	41,2	0,615
4,5	21400	72,7	0,571	70,4	1,050
7,5	23100	117	1,270	115	2,280
11,25	23000	102	1,190	102	2,210
37,5	22600	129	1,300	129	2,560

Ensayo con mezclas de materiales de tres componentes a base de almidón, polvo de redispersión y serrín particulado

5 Se mezclaron con 20 partes en peso de almidón de maíz 10 partes en peso del polvo de redispersión y 60 partes en peso de madera particulada, como se produce durante los tratamientos de la madera por aserrado y fresado con una humedad residual de aprox. 10%, con 2 partes en peso de cera de PE lineal como lubricante y se conformaron en un extrusor a temperaturas en torno a 150°C y presiones en torno a 200 bar en pelets (3 mm). Los pelets se extrudieron en un extrusor cónico de doble hélice a 150°C y a una presión de 200 bar para dar una pieza conformada.

10 La pieza conformada obtenida exhibía una superficie lisa uniforme, que es satisfactoriamente transformable de modo análogo a una pieza de madera. La pieza es muy estable y exhibe una resistencia a la flexión (según ISO 868) de 31,5 N/mm² y un módulo E de flexión de 3650 N/mm². Por almacenamiento en agua, la misma aumenta de peso 11,6% al cabo de una hora.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de polímeros, en forma de sus polvos de polímero o como dispersión acuosa de polímero y en una cantidad de 5 a 60% en peso, en todos los casos peso de polímero referido a la proporción de almidón, para la modificación del almidón, caracterizada porque se emplean polímeros estabilizados con coloide protector y/o emulsionante a base de una o varias unidades comonomeras del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes ramificados o lineales con 1 a 15 átomos C, dienos, compuestos vinilaromáticos y halogenuros de vinilo, que contienen además 0,1 a 20,0% en peso de unidades comonomeras funcionales del grupo que comprende comonomeros etilénicamente insaturados con funcionalidad carboxilo, epoxi y NH, así como acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo con resto alquilo C₁ a C₈, y opcionalmente además unidades comonomeras olefínicas, donde los datos en % en peso se refieren al peso total del polímero.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque se utilizan polímeros a base de una o más unidades comonomeras del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C.
3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque están contenidas unidades comonomeras con funcionalidad N-alquilol que tienen resto alquilol C₁ a C₄.
4. Utilización según la reivindicación 3, caracterizada porque están contenidas una o más unidades comonomeras derivadas de N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida, N-metilolalilcarbarnato, alquiléteres C₁ a C₄ de N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida y N-metilolalilcarbarnato, así como alquilésteres C₁ a C₄ de N-metilolacrilamida, de N-metilolmetacrilamida y de N-metilolalilcarbarnato.
5. Utilización según la reivindicación 1 a 4, caracterizada porque como polímeros se utilizan copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros acetato de vinilo-etileno, copolímeros acetato de vinilo-etileno-cloruro de vinilo o copolímeros éster vinílico-éster de ácido acrílico.
6. Utilización según la reivindicación 1 a 5, caracterizada porque la elección de los monómeros o la elección de las proporciones en peso de los comonomeros se realiza de tal modo que los polímeros tienen una temperatura de transición vítrea Tg de -30°C a +120°C.
7. Utilización según la reivindicación 1 a 6, caracterizada porque la proporción de coloide protector es 1 a 30% en peso, referida al peso del polímero.
8. Utilización según la reivindicación 1 a 7, caracterizada porque como coloide protector están contenidos uno o más del grupo que comprende alcoholes polivinílicos, polivinilacetales, polivinilpirrolidonas, celulosas, derivados de celulosa, ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonomeras con funcionalidad carboxilo, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros, melaminaformaldehidosulfonatos, naftalenoformaldehidosulfonatos, copolímeros estireno-ácido maleico y viniléter-ácido maleico, almidones y dextrinas.
9. Utilización según la reivindicación 8, caracterizada porque como coloide protector están contenidos alcoholes polivinílicos con un grado de hidrólisis de 85 a 94% molar y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al 4%, de 3 a 15 mPas (método según Höppler a 20°C, DIN 53015).
10. Utilización según la reivindicación 1 a 9, caracterizada porque el almidón se emplea en forma natural, como almidón desestructurado, o como almidón modificado químicamente.
11. Utilización según la reivindicación 1 a 10, caracterizada porque la composición de almidón se utiliza como adhesivo.
12. Utilización según la reivindicación 1 a 11, caracterizada porque la composición de almidón se utiliza para transformación en cuerpos conformados.
13. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada porque la transformación se realiza por extrusión, soplado-extrusión, formación de espuma-extrusión, moldeo por inyección, calandrado, o embutición profunda.
14. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada porque la composición de almidón contiene además aglutinante adicional basado en poliéster biológicamente degradable.
15. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada porque la composición de almidón contiene además proporciones de celulosa en forma de partículas de madera, fibras de madera y serrín.

16. Utilización según la reivindicación 13 ó 14, caracterizada porque la transformación se realiza para dar cuerpos conformados putrescibles.

5 17. Utilización según la reivindicación 13 ó 14, caracterizada porque la transformación se realiza para dar hojas putrescibles.