



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 343 535**

(51) Int. Cl.:

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05805014 .7**

(96) Fecha de presentación : **11.05.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1745097**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **24.01.2007**

(54) Título: **Procedimiento de extrusión.**

(30) Prioridad: **11.05.2004 GB 0410388**

(73) Titular/es: **Monosol, L.L.C.**
707 East 80th Place, Suite 301
Merrillville, Indiana 46410, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.08.2010

(72) Inventor/es: **Whitchurch, Graham John**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.08.2010

(74) Agente: **Pons Ariño, Ángel**

ES 2 343 535 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 extrusión.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de extrusión para fabricar un objeto polimérico y a un objeto así fabricado; en concreto, proporciona una forma de fabricar una película polimérica.

10 Hay una amplia gama de diferentes polímeros comercialmente disponibles en forma de granza. Tal granza se puede extrudir termoplásticamente para formar películas, y se conocen dos técnicas diferentes: la primera se denomina extrusión por colada y la otra es extrusión de película por soplado. Por ejemplo, se puede usar granza de PVA (alcohol de polivinilo) para formar películas de un espesor en el intervalo de 120-20 μm mediante extrusión de película por soplado a través de una boquilla anular. Sin embargo, éste es un polímero más caro que, por ejemplo, el polietileno. El almidón también está disponible como granza y se puede extrudir mediante extrusión por colada, fabricando películas de un espesor de hasta aproximadamente 120 μm . Tales películas son adecuadas para algunos fines, pero no se ha 15 descubierto que sea posible formar películas más finas debido a que el almidón no es suficientemente resistente y no es suficientemente elástico, siendo demasiado frágil y demasiado pegajoso como para formar películas más finas.

20 El documento US5393804 desvela una composición biodegradable obtenida a partir de una mezcla que comprende almidón transformado, un plastificante y al menos un miembro seleccionado de homopolímeros de alquenoles y/o copolímeros de alquenoles que se combinan en condiciones adecuadas para garantizar la formación uniforme del fundido, en la que al menos un miembro está presente en la composición en una concentración de 10 a 200 partes por cada 100 partes de almidón transformado seco.

25 El documento US5362778 desvela una composición de alcohol de polivinilo extrudible útil para aplicaciones de envasado y moldeo que se prepara mediante mezcla fundida de alcohol de polivinilo y almidón termoplástico modificado para proporcionar un producto que tiene una sensibilidad reducida al agua, un modulo mejorado y una elongación reducida a humedad relativamente elevada.

30 El documento US5322866 desvela un procedimiento de preparación y extrusión de mezclas de almidón biodegradables para obtener productos biodegradables de forma que no son necesarias etapas de pre-procesado, tales como gelatinización o desestructuración del almidón. El almidón en bruto sin procesar se combina con copolímeros biodegradables, tales como alcohol de polivinilo (PVOH) o alcohol de etilenvinilo (EVOH), un agente nucleante y un plastificante.

35 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento de formación de un artículo polimérico extrudido o moldeado en el que la granza de almidón termoplásticamente extrudible y la granza de PVA termoplásticamente extrudible se mezclan y se extruden a una temperatura en el intervalo de 160°C a 190°C para formar el producto extrudido o moldeado, y en el que el almidón termoplástico es uno que se ha preparado usando básicamente almidón seco, con no más de aproximadamente el 5% de humedad, procesado a una temperatura elevada con un agente de hinchado o plastificante, tal como glicerol o sorbitol, en un procedimiento de extrusión, de forma que el almidón se funde.

40 El objeto puede ser una película o tubo producidos mediante extrusión de película por soplado o, alternativamente, puede ser un objeto formado mediante moldeo por inyección. El procedimiento posibilita la formación de un producto deseado que combina almidón y PVA, sin que sea necesaria la producción previa de granza mezclada.

45 Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona (i) un producto polimérico moldeado constituido principalmente por almidón termoplástico y PVA y formado mediante un procedimiento según el primer aspecto y que se forma mediante moldeo por inyección, y (ii) un producto polimérico extrudido constituido principalmente por almidón termoplástico y PVA y formado mediante un procedimiento según el primer aspecto.

50 Preferiblemente, el producto polimérico resultante comprende al menos el 10%, pero más preferiblemente al menos el 25%, de almidón, y al menos el 10%, preferiblemente al menos el 20% y, más preferiblemente, al menos el 25%, de PVA (en peso). Por ejemplo, podría comprender proporciones iguales de almidón y PVA o hasta el 75% de un componente. La composición puede incluir también un plastificante. Por ejemplo, la granza de almidón puede contener un plastificante y/o la granza de PVA puede contener un plastificante. Preferiblemente, la granza de almidón y la granza de PVA son básicamente del mismo tamaño, más preferiblemente siendo de unas dimensiones similares con una diferencia de aproximadamente el 25%. Por ejemplo, la granza de almidón y la granza de PVA pueden estar, cada una, en forma de cilindros "cuadrados" con un diámetro de 3 mm y una longitud de 3 mm.

55 Aunque el almidón y el PVA no están químicamente relacionados y son significativamente diferentes en cuanto a sus propiedades físicas, se ha descubierto, sorprendentemente, que forman una película homogénea con apariencia uniforme. (Esto se puede comparar con el resultado de la extrusión de una mezcla de PVA y polietileno, que produce una película no homogénea que es fibrosa y tipo red). La película de la invención se puede soplar hasta lograr un espesor tan fino como de 20 μm sin pérdida de uniformidad. Deseablemente, el almidón y el PVA tienen básicamente el mismo índice de fluidez, con de valores de índice de fluidez en un intervalo no superior a aproximadamente el 50%, preferiblemente no superior al 25%. El procedimiento de extrusión preferiblemente utiliza una extrusora de un solo husillo.

ES 2 343 535 T3

Además, la película resultante es considerablemente más fácilmente biodegradable que el PVA (que no es biodegradable hasta que se disuelve) y se degradará biológicamente en un procedimiento de compostaje. El propio almidón es preferiblemente hidrosoluble, aunque el procedimiento de compostaje sólo necesita humedad para el crecimiento de los microorganismos que llevan a cabo la biodegradación. La película resultante también tiene la ventaja de ser 5 considerablemente más barata que el PVA solo.

La granza de almidón y la de PVA se mezclan fundidas en una extrusora de un solo husillo para formar una mezcla homogénea y, a continuación, se extruden. Obviamente, la granza se puede mezclar antes de introducirla en la extrusora o se puede introducir por separado en la extrusora y ser mezclada en la misma. Por consiguiente, es muy 10 sencillo ajustar las proporciones de los dos componentes, PVA y almidón, simplemente ajustando la cantidad de granza de cada uno. El término "fundido", tal como usa en el presente documento, incluye, pero no está limitado a, únicamente blandir los polímeros suficientemente como para extrudirlos. El punto de fusión del almidón es de aproximadamente 120-130°C y el del PVA es de aproximadamente 180-220°C, dependiendo de su calidad; el procedimiento de extrusión preferiblemente se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 160°C a 185°C, (dependiendo de la 15 calidad del PVA), es decir, a temperaturas por encima del punto de fusión del almidón pero por debajo de la del PVA.

La extrusión de película por soplado es muy conocida como procedimiento de fabricación de bolsas de plástico y láminas de plástico. Típicamente, se extrude un tubo de plástico fundido a través de una boquilla anular y, a continuación, se estira y expande hasta lograr un diámetro mayor y un espesor radial menor mediante la presión interna de aire 20 y la tensión de los rodillos. El tubo caliente es enfriado por el aire del ambiente. El aire del ambiente también se usa para proporcionar la presión del aire interno dentro del tubo y controlar así el tamaño y espesor del tubo de película. Por tanto, puede haber un flujo de aire sólo sobre la superficie externa o sobre ambas superficies externa e interna del tubo para obtener el grado necesario de enfriamiento. El estricto control de la presión del aire dentro del tubo permite 25 el control del diámetro final del tubo, así como del espesor de la película.

El término "almidón" en esta memoria descriptiva se refiere a carbohidratos de origen natural vegetal, compuestos 30 principalmente por amilosa y/o amilopectina. Se pueden usar diversas plantas como fuente de almidón, por ejemplo, patatas, maíz o tapioca. El almidón termoplástico es uno que se ha preparado usando básicamente almidón seco, con no más de aproximadamente el 5% de humedad, procesado con un agente de hinchado o plastificante, tal como 35 glicerol o sorbitol, en un procedimiento de extrusión a temperatura elevada (por ejemplo, entre 120° y 220°C), de forma que el almidón se funde. El almidón termoplástico resultante básicamente no tiene fracciones cristalinas y sus propiedades no cambian significativamente durante su almacenamiento. Un material adecuado es fabricado, por ejemplo, por Biotec Biologische Naturverpackungen GmbH & Co KG, y el procedimiento de preparación se describe en el documento US6472497. Se apreciará que la granza de almidón contendrá típicamente, por tanto, un plastificante, 40 y puede contener otros polímeros biodegradables; se ha descubierto que el procedimiento no funciona si se usa granza de almidón que también contiene ácido poliláctico.

La invención se describirá ahora adicional y más específicamente, solo a modo de ejemplo, y en referencia al 45 dibujo adjunto, que muestra esquemáticamente una vista lateral de un equipo de extrusión de película por soplado.

En referencia ahora al dibujo, un equipo 10 convencional de extrusión de película por soplado incorpora una tolva 12 a la cual se suministra granza de almidón termoplástico (por ejemplo, Bioplast TPS) y granza de PVA a través de 50 canaletas de alimentación 13. La granza típicamente tiene un diámetro en el intervalo de 2-3 mm y una longitud en el intervalo de 2-4 mm. A modo de ejemplo, la granza de cada componente preferiblemente tiene un índice de fluidez (a 210°C y para una carga de 2,16 kg) en el intervalo de 0,45 a 1,6 g/10 min. La mezcla de granza de la tolva 12 se introduce en una extrusora 14 de un solo husillo que mezcla y calienta los polímeros, y la mezcla fundida resultante se 55 suministra a una boquilla 16 anular. Sale de la misma como un tubo 15 polimérico. Se suministra aire comprimido al interior del tubo desde un conducto 18, de forma que el tubo 15 aumenta su diámetro, típicamente estando el aumento de diámetro en el intervalo de 2,5 a 4,5 veces. A medida que el tubo 15 se enfriá, se van fijando sus dimensiones físicas (a una temperatura que se puede denominar "punto de congelación"). El tubo 15 es guiado entonces por guías 20 inclinadas hasta un par de rodillos 22 tangentes que aplanan el tubo de forma que se forman dos películas 24 planas; los rodillos 22 tangentes estiran el tubo 15 a una velocidad mayor de lo que son extrudidos a través de la boquilla 16, de forma que el tubo 15 es estirado longitudinalmente (a la vez que es estirado transversalmente por la presión del aire). Las películas 24 se pueden suministrar entonces a un rodillo 26 de almacenamiento. Tal equipo 10 es conocido 55 y, por ejemplo, se describe en los documentos US3959425 y US4820471, al menos en lo que respecta a la formación de películas de polietileno.

La presente invención posibilita, por tanto, la fabricación de películas biodegradables, hidrosolubles o dispersables 60 en agua a un coste relativamente bajo y con buenas propiedades físicas. Esto es evidente a partir de las propiedades medidas de las películas resultantes, como se muestra en la tabla 1, en la que se comparan las medidas hechas en una película de PVA convencional con las realizadas en una mezcla de PVA y almidón que contiene el 50% de cada componente; en este caso el PVA es de una calidad tal que sería soluble en agua fría, por ejemplo, a 10°C. Las dos películas de la invención tenían un espesor nominal de 25 y 75 µm. Las propiedades mecánicas (de película seca) 65 se tabulan tanto en la dirección del equipo (DE), que es la dirección longitudinal del producto extrudido, como en la dirección transversal (TE). Los tiempos de desintegración y disolución son tiempos medidos para películas que se desintegran o disuelven en agua a 10°C.

ES 2 343 535 T3

TABLA 1

	PVA	PVA/almidón	PVA/almidón
Espesor/ μm	30,0	23,9	69,0
Tensión máxima (DE)/MPa	50	14,61	14,80
Tensión máxima (TE)/MPa	35	13,10	14,27
Elongación hasta rotura (DE)/%	200	307	363
Elongación hasta rotura (TE)/%	350	308	363
Modulo elástico (DE)/MPa	30	4,4	3,4
Modulo elástico (TE)/MPa	5	3,6	3,3
Tiempo de desintegración/s	1	1	14
Tiempo de disolución/s	45	128	420

En referencia ahora a la tabla 2, las medidas se muestran para películas de una película de PVA convencional y las realizadas con mezclas de PVA y almidón; en este caso, el PVA es de una calidad tal que sería soluble en agua templada, por ejemplo, a 60°C. Se debe observar que las películas de la invención eran de diferentes espesores. Las propiedades mecánicas (de película seca) se tabulan tanto en la dirección del equipo (DE), que es la dirección longitudinal del producto extrudido, como en la dirección transversal (TE). Los tiempos de desintegración y disolución son tiempos medidos para películas que se desintegran o disuelven en agua a 63°C.

TABLA 2

	PVA	PVA/50% almidón	PVA/25% almidón	PVA/33% almidón
Espesor/ μm	25,6	18,9	50,8	24,9
Tensión máxima (DE)/MPa	74,40	30,96	40,00	44,35
Tensión máxima (TE)/MPa	50,60	29,60	35,73	46,92
Elongación hasta rotura (DE)/%	169	130	222	166
Elongación hasta rotura (TE)/%	304	219	274	261
Modulo elástico (DE)/MPa	121	50	50	61
Modulo elástico (TE)/MPa	49	22	32	27
Tiempo de desintegración/s	1,33	1	2,66	2
Tiempo de disolución/s	38,7	127	302	152

60

65

ES 2 343 535 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de formación de un producto polimérico extrudido o moldeado en el que se mezclan y extruden granza de almidón termoplásticamente extrudible y granza de PVA termoplásticamente extrudible a una temperatura en el intervalo de 160°C a 190°C para formar el producto extrudido o moldeado, y en el que el almidón termoplástico es uno que se ha preparado usando básicamente almidón seco, con no más de aproximadamente el 5% de humedad, procesado a temperatura elevada con un agente de hinchado o plastificante, tal como glicerol o sorbitol, en un procedimiento de extrusión, de forma que el almidón se funde.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha granza se mezcla y extrude usando una extrusora de un solo husillo.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las proporciones de almidón y PVA que se mezclan son al menos del 10% de almidón y al menos del 10% de PVA en peso.
- 20 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la granza de almidón y la granza de PVA son básicamente del mismo tamaño, más preferiblemente siendo de unas dimensiones con una diferencia de aproximadamente el 25%.
- 25 5. Un producto polimérico moldeado constituido principalmente por almidón termoplástico y PVA y formado mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y que se forma mediante moldeo por inyección.
- 30 6. Un producto polimérico extrudido constituido principalmente por almidón termoplástico y PVA y formado mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Un producto polimérico extrudido según la reivindicación 6 que es una película.
8. Una película según la reivindicación 7 que tiene un espesor inferior a 50 μm .

35

40

45

50

55

60

65

