



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 352 291**

② Número de solicitud: 200901035

⑤ Int. Cl.:

**C08L 101/16** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 3/02** (2006.01)

**C08L 3/04** (2006.01)

**C08L 1/08** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

**C08L 71/00** (2006.01)

**C08G 18/00** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **21.04.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**17.02.2011**

⑦ Solicitante/s: **PLÁSTICOS ALHAMBRA, S.L.**  
**Camino de los Eriales, s/n**  
**18200 Maracena, Granada, ES**

⑦ Inventor/es: **Partal López, Pedro;**  
**Gallegos Montes, Crispulo;**  
**Gómez Martínez, Diana Patricia;**  
**Martínez García, Inmaculada y**  
**García Morales, Moisés**

⑦ Agente: **Lanza Murciano, Marino Manuel**

⑤ Título: **Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, y método de preparación del mismo.**

⑤ Resumen:

Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, y método de preparación del mismo que se centra en la formulación y procesamiento de bioplásticos a partir de almidones reactivos, polialcoholes reactivos y derivados celulósicos reactivos que, mediante coextrusión-soplado con poliésteres biodegradables, puedan dar lugar a filmes para bolsas biodegradables. Para ello, se mezclan, en diferentes etapas: a) almidón funcionalizado con grupos isocianatos en hidroxilos terminales y cadenas polialcohólicas igualmente funcionalizadas; b) mezcla de poliéster y de derivado de celulosa funcionalizado terminalmente; y, finalmente, c) extrusionado y soplado de las mezclas anteriormente obtenidas.

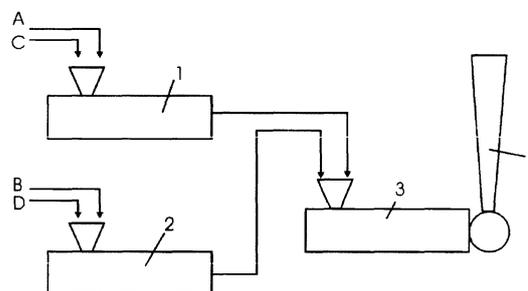


fig. 1

ES 2 352 291 A1

**DESCRIPCIÓN**

Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, y método de preparación del mismo.

5

**Objeto de la invención**

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, y al método de preparación del mismo.

10

Más en particular, el objeto de la invención se centra en la formulación y procesado de bioplásticos a partir de almidones reactivos, polialcoholes reactivos y derivados celulósicos reactivos que, mediante coextrusión-soplado con poliésteres biodegradables, puedan dar lugar a filmes para bolsas biodegradables. Para ello, se mezclan, en diferentes etapas: a) almidón funcionalizado con grupos isocianatos en hidroxilos terminales y cadenas polialcohólicas igualmente funcionalizadas; b) mezcla de poliéster y de derivado de celulosa funcionalizado terminalmente; y, finalmente, c) extrusionado y soplado de las mezclas anteriormente obtenidas.

15

**Campo de aplicación de la invención**

20

El campo de aplicación de la presente invención se encuadra dentro del sector técnico de la industria dedicada a la fabricación de filmes para bolsas.

**Antecedentes de la invención**

25

Como es sabido, cada año se consumen ingentes toneladas de bolsas de plástico, fabricadas principalmente con polietileno, que son desechadas poco después de su uso. Así, son depositadas, tras su uso, en vertederos controlados donde permanecerán durante siglos. Una desventaja añadida a la no biodegradabilidad de los polímeros empleados en la fabricación de estos artículos de uso común es su procedencia del petróleo, fuente no renovable, cuyo precio se espera que suba exponencialmente con el agotamiento de las reservas mundiales.

30

Aunque existen reticencias provenientes de ciertos sectores, la demanda de polímeros obtenidos a partir de materias primas de procedencia vegetal está en auge y se prevé que aumente en los próximos años. Recientemente, se vienen utilizando biopolímeros extraídos directamente de biomasa renovable, u obtenidos mediante polimerización de biomonomeros. Ambos tipos presentan un alta biodegradabilidad en un periodo relativamente corto de tiempo y bajo condiciones recogidas en la norma europea EN13432. Además, estos polímeros presentan propiedades mecánicas y fisicoquímicas que los hacen aptos para ser usados en los mismos sectores a los que se destinan los plásticos derivados del petróleo.

35

40

El uso de estos bioplásticos tiene gran interés, si se logran superar las dificultades asociadas a la adecuación de sus propiedades mecánicas, viabilidad económica, control de la degradación mediante la modificación del polímero, procesabilidad y otras. El diseño de estos materiales para bolsas biodegradables precisa formulaciones de materiales compuestos: polímeros naturales como la celulosa, almidón y proteínas, introducción de grupos hidrolizables u oxidables, como acetato de celulosa, ésteres de lignocelulosa, poli (beta-hidroxialcanoatos) PHAs, o nuevas estructuras hidrolizables (poliésteres, polianhídridos, policarbonatos, etc.). En tal sentido, los polímeros biodegradables más empleados, en la actualidad, son las mezclas con derivados de fuentes naturales, almidón y celulosa, fundamentalmente. El ejemplo más importante es la familia de polímeros que contienen almidón con otros componentes como poli( $\Sigma$ -caprolactona) (PCL) en distintos porcentajes (MaterBi<sup>®</sup> de Novamont).

45

50

El ácido poliláctico (PLA), un derivado obtenido a partir del almidón de maíz, es el que más está empleándose en la producción de bolsas biodegradables. Es un poliéster alifático biodegradable que se produce a partir de la polimerización del ácido láctico procedente de la fermentación de glucosa obtenida mediante la hidrólisis de almidón. Más conveniente resulta la obtención de ácido poliláctico mediante polimerización catalítica del anillo formado por dimerización del ácido láctico. El ácido poliláctico presenta propiedades mecánicas semejantes a las del poliestireno, con una buena resistencia a la tracción aunque pequeños valores de deformación en la rotura.

55

El almidón es un material granular, de origen vegetal, compuesto por dos tipos de polímeros naturales: amilosa y amilopectina. La adición de un plastificante no volátil y la acción combinada de calor y cizalla producen la destrucción de los puentes de hidrógeno que existen entre sus macromoléculas, transformándolo en un material homogéneo y amorfo, que se conoce como almidón termoplástico. Algunos tipos de plastificantes comprenden agua, glicerol, sorbitol, xilitol, etilenglicol, manitol, etc. El termoplastificado del almidón facilita su procesabilidad y aumenta su compatibilidad con otros biopolímeros. Mezclado en proporciones adecuadas con el ácido poliláctico, la extensibilidad de la mezcla resultante mejora y se reduce el coste unitario del producto. Algunos tipos de almidón incluyen los procedentes de maíz, patata, trigo, tapioca, etc.

60

65

El uso de almidón de bajo coste como "filler" (relleno) del PLA daría lugar a un material completamente biodegradable. Sin embargo, sus mezclas presentan propiedades mecánicas pobres, especialmente aquéllas que tienen una alta

concentración de almidón, debido a una débil interacción interfacial entre los gránulos de almidón y la matriz de PLA. Generalmente, las propiedades mecánicas de una mezcla pueden mejorarse mediante la reducción de la fuerte tensión interfacial presente entre el “filler” (gránulos de almidón) y la matriz (PLA). La adición de un agente enlazante o modificador a la mezcla puede inducir una fuerte adhesión interfacial, compatibilizando el almidón y el PLA. Un buen agente enlazante debería tener grupos funcionales que reaccionaran con la matriz y el “filler”. Existe la necesidad, por tanto, de compatibilizar el almidón con el PLA para conseguir plásticos biodegradables con unas propiedades mecánicas adecuadas. Para ello, la patente US 6211325 propone el uso de compatibilizantes o agentes modificantes, tales como 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI puro o en su forma polimérica), 2,4 toluen diisocianato ó 2,6 toluen diisocianato (TDI), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI), o isoforona diisocianato (IPDI). Así, los compuestos de isocianato, que son altamente reactivos tanto con grupos hidroxilos como con carboxilos, dando lugar a enlaces uretánicos, son unos buenos agentes compatibilizantes entre polisacáridos y poliésteres. Además, debido a la alta reactividad de este grupo funcional, no deberían esperarse residuos de isocianato en los bioplásticos resultantes. Por otra parte, los grupos uretanos, formados en pequeña cantidad, pueden ser totalmente degradados por ciertos hongos y asimilados por el suelo.

Los derivados de celulosa son producidos generalmente mediante modificación química de la celulosa natural, donde algunos de sus grupos hidroxilo han reaccionado con agentes de esterificación. Algunos tipos de derivados de celulosa incluyen mono, di y triacetato de celulosa, etil celulosa, metil celulosa y carboximetil celulosa.

Son numerosas las patentes que describen los métodos de preparación de materiales biodegradables. Algunas patentes se basan en la preparación de películas poliméricas mediante la formación de una fina capa de fase líquida, en la que los distintos componentes se encuentran disueltos, dispersos o emulsionados, y posterior eliminación del disolvente. Así, la patente CA2049159A1 está relacionada con la obtención de películas biodegradables mediante la inclusión de un componente lipídico en una matriz constituida por polisacáridos o proteínas, mediante el método descrito. Este método, además de los problemas que puede acarrear el posible empleo de un homogeneizador de alta cizalla y/o de tensioactivos, requiere una etapa final de secado.

Otras patentes describen la fabricación de películas poliméricas biodegradables constituidas no sólo por materias primas procedentes de fuentes renovables sino también de polímeros sintéticos derivados del petróleo, del tipo LLDPE, LDPE, HDPE, etc. En este caso, varios métodos de incorporación de la poliolefina han sido considerados. La patente CA2027058A1 contempla la mezcla del biopolímero y el polímero sintético con anterioridad a la formación de la película. Por el contrario, la patente JP2000342083 describe una película polimérica formada por superposición de dos capas de distinta naturaleza. En cualquier caso, debe remarcarse la gran desventaja que implica la pérdida de biodegradabilidad total del material compuesto resultante.

Las patentes EP1609819A1 y US2006/0275563A1 consideran la preparación de películas constituidas, en su totalidad, por sustancias procedentes de fuentes renovables. Así, la primera propone un método para la obtención de películas biodegradables mediante extrusión a partir de ácido poliláctico y derivados de celulosa. La segunda presenta un material biodegradable y compostable formado por un sustrato constituido por ácido poliláctico y celulosa, recubierto de dióxido de silicio. El principal problema que presentan estas invenciones es el elevado precio unitario del producto obtenido, debido al alto coste de los materiales de partida. Sin embargo, ambas patentes no incluyen en su formulación ni almidón ni agentes compatibilizantes.

También existen patentes que describen el uso de otros polímeros naturales, del tipo almidón o celulosa, en la formulación propuesta. En este sentido, la patente JP11241008 presenta una formulación a base de ácido poliláctico y otros productos naturales como almidón de patata, maíz, tapioca, etc. No obstante, la patente no presenta ejemplos prácticos de adición de derivados de celulosa.

En cuanto al uso de agentes compatibilizantes, la patente US 6211325 hace referencia al empleo de ciertos compuestos alifáticos y aromáticos conteniendo grupos isocianatos. Así, propone la compatibilización entre el almidón y el PLA mediante una mezcla indiscriminada con agentes modificantes como el MDI. Sin embargo, en esta patente no se propone la mejora de las propiedades de absorción del bioplástico final con la adición de derivados de celulosa modificados. Además, sólo se propone un proceso de mezclado, y no un método de producción posterior para la obtención de materiales aptos para bolsas biodegradables o envases. Por otra parte, la adición indiscriminada del compatibilizante sobre la mezcla de los componentes del bioplástico, propuesta por esta patente, impide lograr un control selectivo de los puntos en los que se produce la interacción interfacial y, consecuentemente, de las propiedades extensionales del producto final.

En resumen, ninguna de las propuestas analizadas presenta una formulación basada en materias primas que se puedan adquirir a bajo coste, y que permita obtener un producto final completamente biodegradable y apto para la fabricación de cualquier tipo de bolsa mediante una sencilla modificación de las proporciones empleadas. Además, todos ellos implican complejos métodos de producción que incluyen etapas de homogeneización con alta cizalla y/o eliminación de disolventes. Igualmente, ninguno de los procesos encontrados considera, de forma previa a la mezcla, etapas de funcionalización dirigidas hacia grupos hidroxilos terminales de los componentes principales del material (almidón, derivado celulósico y polioles) que conduzcan a un producto final con notables características de resistencia, elongación a la rotura y reducida absorción de agua.

## Descripción de la invención

Así, el material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, y el método de preparación del mismo, se configuran como una destacable novedad dentro de su campo de aplicación, ya que, a diferencia de lo propuesto en otras patentes, plantea una formulación completamente biodegradable a base de almidón reactivo (de maíz, trigo, patata, etc.), derivados de celulosa (etilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.) reactivos y un poliéster. De esta forma, se diferencia de otras patentes por la necesidad de que los derivados celulósicos, el almidón y los polialcoholes utilizados deberán haber sido, previamente, funcionalizados con grupos isocianato (-NCO) en posiciones terminales, para dar lugar, en etapas posteriores de extrusión, a un material altamente compatible. La mezcla de estas sustancias, en proporciones adecuadas, da lugar a materiales con propiedades mecánicas y fisicoquímicas requeridas para la fabricación de filmes para bolsas biodegradables mediante un proceso de extrusión-soplado.

Además, es de resaltar otra novedad planteada en esta invención, la adición de derivados de celulosa, con excelentes propiedades para la formación de filmes, y cuya combinación con el almidón da lugar a la aparición de regiones de alta hidrofobicidad, creando una barrera que reduce los niveles de absorción de agua del producto. Por tanto, esta invención afronta de forma exitosa el problema de la alta capacidad de absorción de agua que presentan los bioplásticos obtenidos a partir de almidones y poliésteres biodegradables. Frecuentemente, materiales con una absorción de agua mayor del 10-12% presentan limitaciones de uso como bolsas biodegradables, por lo que es deseable la reducción de la higroscopicidad, alcanzando valores inferiores a los indicados.

Adicionalmente, la invención describe, frente al tradicional empleo de los isocianatos como compatibilizantes, un método novedoso basado en la funcionalización de hidroxilos terminales de almidones y derivados celulósicos, así como la síntesis de cadenas polialcohólicas funcionalizadas terminalmente de alta flexibilidad, en las que los compuestos de isocianato, a su vez, desempeñan el papel de extendedores en posiciones intermedias de las mismas. El método propuesto permite ajustar las propiedades mecánicas del material resultante según sean requeridas por el proceso de extrusión-soplado.

Finalmente, la presente invención propone un método de producción libre de disolvente, basado en dos etapas paralelas: a) termoplastificado del almidón funcionalizado terminalmente, con cadenas polialcohólicas igualmente funcionalizadas, b) mezcla del poliéster y el derivado de celulosa funcionalizado terminalmente; c) etapa final de extrusionado y soplado de las mezclas anteriormente obtenidas.

Concretamente el material contendrá: A) un polisacárido (como por ejemplo el almidón) funcionalizado en posiciones terminales por grupos isocianatos (NCO-almidón-NCO), con una proporción comprendida entre el 5% y el 30%; B) derivados celulósicos (como carboximetil celulosa) funcionalizados en posiciones terminales por grupos isocianato (NCO-CMCNCO), con una proporción comprendida entre el 5% y el 60%; C) cadenas polialcohólicas constituidas por polioles de peso molecular variable, con una proporción comprendida entre el 5% y el 30%, (como polietilen glicol) y glicerina, funcionalizados por grupos isocianato como extendedores de cadena y grupos terminales (NCO-PEG-NCO-glicerina-NCO-PEG-NCO); y D) un poliéster o mezcla de poliésteres alifáticos biodegradables, con una proporción comprendida entre el 15% y el 60%.

El método de preparación consta de una primera etapa en la que se mezcla el polisacárido funcionalizado con el polialcohol conteniendo grupos isocianatos a temperaturas comprendidas entre 90 y 140°C y condiciones de alta cizalla. Esta mezcla se puede realizar en dispositivos discontinuos, del tipo amasadora, o dispositivos continuos como extrusoras de simple o doble husillo. Por su parte, en un mezclador similar a los anteriores, se realizará la mezcla del derivado celulósico funcionalizado y el poliéster, produciéndose durante la mezcla reacciones entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo del poliéster, que contribuyen a la compatibilización de los dos materiales, dando lugar a un material con propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y extensionabilidad) mejoradas. La mezcla se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 90 y 180°C. En una última etapa, se ponen en contacto íntimo en una extrusora de doble husillo las dos mezclas termoplásticas previamente preparadas. La temperatura a lo largo de la extrusora varía entre los 90 y 170°C. A la salida, el material obtenido tiene características adecuadas para la obtención de filmes para bolsas de plástico por soplado. Además de actuar como compatibilizantes de las dos mezclas, la selección adecuada del polialcohol y del derivado celulósico, funcionalizados por grupos isocianatos, permitirá ajustar las características de hidrofobicidad del material y sus propiedades mecánicas, ya que la asimetría de las cadenas de polialcoholes funcionalizadas es mayor, y esto permite modificar las propiedades plastificantes.

Ejemplos no limitativos de polisacáridos funcionalizables son almidones nativos obtenidos de patata, trigo o maíz o almidones modificados. Ejemplos no limitativos de derivados celulósicos funcionalizables son carboximetil celulosa, etil celulosa o metil celulosa. Estos materiales serán funcionalizados con grupos isocianatos siguiendo procedimientos conocidos, como los descritos en Carbohydr Polym, 45 (2001) 123-127.

Ejemplos no limitativos de polialcoholes funcionalizables son mezclas de polietilen glicol/glicerina (PEG/G), polipropilén glicol (PPG/G), etc., en relaciones PEG/G o PPG/G entre 10 y 0,1. Las moléculas extendidas y funcionalizadas podrán encontrarse en forma de cadena lineal o cadena ramificada con funcionalidad (números de grupos isocianato reactivos por molécula) entre 2 y 4,5. Las reacciones de funcionalización pueden ser realizadas con moléculas que contienen grupos isocianato, usualmente 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI puro o en su forma polimérica), 2,4 toluen diisocianato ó 2,6 toluen diisocianato (TDI), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,5-naftalen diisocianato

## ES 2 352 291 A1

(NDI), isoforona diisocianato (IPDI), etc. Los prepolímeros de polialcoholes serán de peso molecular y estructura variable, y las condiciones de reacción darán lugar a una funcionalidad media que variará entre 2 y 3, y diferentes excesos de MDI en la mezcla. El método de preparación del polímero (NCO-PEG-NCO-glicerina-NCOPEG-NCO) se basa en la reacción entre el polialcohol/glicerina y, por ejemplo, el MDI polimérico, de acuerdo con la metodología previamente aplicada en Ind Eng Chem Res 45 (2006) 4001-4010.

Ejemplos no limitativos de poliésteres alifáticos son polímeros del tipo ácido poliláctico (PLA), poli[ $\Sigma$ -caprolactona] (PCL), polihidroxialcanoatos (PHA), etc.

El descrito material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado representa, pues, una innovación de características estructurales y constitutivas desconocidas hasta ahora para tal fin, razones que unidas a su utilidad práctica, la dotan de fundamento suficiente para obtener el privilegio de exclusividad que se solicita.

### Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de los ejemplos de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, de una figura 1, en la que se ha representado, mediante un diagrama de bloques, un esquema del método de preparación del material objeto de la invención.

### Ejemplos

A continuación se presentan algunos ejemplos, no limitativos, en los que se estudian diversas composiciones y condiciones de extrusión para las formulaciones propuestas:

#### Ejemplo 1

La siguiente formulación contiene almidón de maíz funcionalizado con MDI polimérico (Componente A); mezcla PEG/glicerina funcionalizada con MDI polimérico con peso molecular  $M_w=1700$  g/mol (Componente C); carboximetil celulosa funcionalizada con MDI polimérico (Componente B); y PLA (Componente D).

Mezcla	Concent. (% p/p)	Resistencia Tracción (Mpa)	Elongación Ruptura (%)	Absorción. Agua (%)
NCO-Almidón-NCO	15			
NCO-CMC-NCO	30	12	80%	7
NCO-PEG NCO	15			
Glicerina-NCO-PEG NCO				
PLA	40			

Extrusora 1: Perfil de Temperatura 60/90/120/120/100°C

Extrusora 2: Perfil de Temperatura 120/140/170/170/150°C

Extrusora 3: Perfil de Temperatura 100/120/150/150/140°C

#### Ejemplo 2

La siguiente formulación contiene almidón de patata funcionalizado con MDI polimérico (Componente A); mezcla PEG/glicerina funcionalizada con MDI polimérico con peso molecular con disposición en estrella  $M_w=3200$  g/mol (Componente C); carboximetil celulosa funcionalizada con MDI polimérico (Componente B); y PCL (Componente D).

## ES 2 352 291 A1

Mezcla	Concent. (% p/p)	Resistencia Tracción (Mpa)	Elongación Ruptura (%)	Absorción. Agua (%)
NCO-Almidón-NCO	15			
NCO-CMC-NCO	35	7,35	300%	9%
NCO-PEG NCO Glicerina-NCO-PEG NCO	15			
PCL	30			

Extrusora 1: Perfil de Temperatura 60/90/120/120/100°C

Extrusora 2: Perfil de Temperatura 100/120/120/110°C

Extrusora 3: Perfil de Temperatura 100/120/140/140/120°C

### Ejemplo 3

La siguiente formulación contiene almidón de maíz funcionalizado con MDI polimérico (Componente A); mezcla PEG/glicerina funcionalizada con MDI polimérico con peso molecular con disposición en estrella Mw=3200 g/mol (Componente C); etil celulosa funcionalizada con MDI polimérico (Componente B); y mezcla PLA/PCL (Componente D).

Mezcla	Concent. (% p/p)	Resistencia Tracción (Mpa)	Elongación Ruptura (%)	Absorción. Agua (%)
NCO-Almidón-NCO	15			
NCO-EtilCelulosa- NCO	30			
NCO-PEG NCO Glicerina-NCO-PEG NCO	15	8	150%	3
PLA	15			
PCL	15			

Extrusora 1: Perfil de Temperatura 60/90/120/120/100°C

Extrusora 2: Perfil de Temperatura 120/140/170/170/150°C

Extrusora 3: Perfil de Temperatura 100/120/150/150/140°C

Como se observa en el esquema de la figura 1, el método de preparación del material preconizado requiere la mezcla previa del polisacárido funcionalizado con grupos isocianatos y los polialcoholes funcionalizados, es decir, el componente A y el componente C en la extrusora 1; por otro lado, la mezcla previa del derivado celulósico funcionalizado y el poliéster biodegradable, es decir el componente B y el componente D en la extrusora 2; y finalmente, ambas mezclas compatibilizadas se hacen pasar por un dispositivo de extrusión3, para dar lugar a un material con características adecuadas para producir filmes F por extrusión-soplado.

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, haciendo constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o modifique su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1. Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, **caracterizado** por el hecho de estar compuesto por:

- a. del 5 al 30% de polisacárido funcionalizado con grupos isocianato en posiciones terminales.
- b. del 5 al 60% de derivado celulósico funcionalizado con grupos isocianato en posiciones terminales.
- 10 c. del 5 al 30% de polialcoholes funcionalizados con grupos isocianato terminales
- d. del 15 al 60% de poliésteres alifáticos biodegradables.

15 2. Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el polisacárido funcionalizado se trata de almidón de maíz, patata, trigo no modificados o modificados y sus mezclas, que han reaccionado con 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 2,4 toluen diisocianato, 2,6 toluen diisocianato (TDI), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI) o bien con isoforona diisocianato (IPDI).

20 3. Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el derivado celulósico funcionalizado se trata de carboximetil celulosa, etil celulosa o metil celulosa, cuyos grupos hidroxilos terminales han reaccionado con 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 2,4 toluen diisocianato, 2,6 toluen diisocianato (TDI), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI) o bien con isoforona diisocianato (IPDI).

25 4. Material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el polialcohol funcionalizado es una mezcla de glicerina y polipropilenglicol o polietilen glicol, que ha reaccionado con 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 2,4 toluen diisocianato, 2,6 toluen diisocianato (TDI), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI) o bien con isoforona diisocianato (IPDI). La reacción se puede producir en posiciones terminales y en posiciones intermedias, actuando como extendedores de cadena.

30 5. Método de preparación de un material aplicable para obtener filmes biodegradables para bolsas por extrusión y soplado, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por el hecho de que requiere la mezcla previa del polisacárido funcionalizado con grupos isocianatos y los polialcoholes funcionalizados; por otro lado, la mezcla previa del derivado celulósico funcionalizado y el poliéster biodegradable; y finalmente, ambas mezclas compatibilizadas se hacen pasar por un dispositivo de extrusión, para dar lugar a un material con características adecuadas para producir filmes por extrusión-soplado.

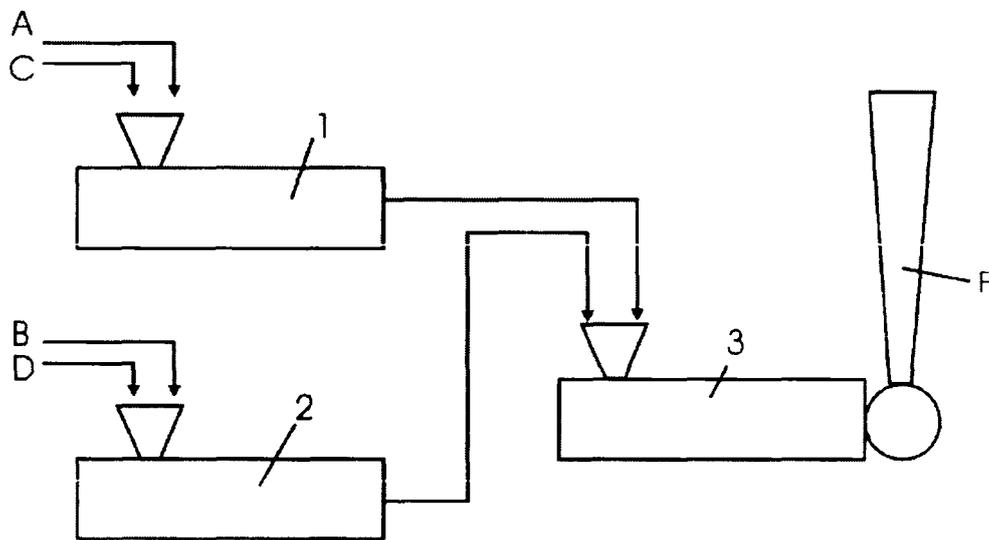


fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 200901035

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 21.04.2009

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 10152602 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 09.06.1998, World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 27.01.2011]. DW199833, Número de Acceso 1998-381350 [33].	1-5
A	US 6821588 B1 (HAMMER KLAUS-DIETER et al.) 23.11.2004, ejemplos.	1-5
A	CN 101353400 A (UNIV. SICHUAN) 28.01.2009, World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido):Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 27.01.2011]. DW200931, Número de Acceso 2009-E89498 [24].	1-5
A	SUN, X.S. "Plastics derived from starch and polylactic acids". Bio-Based Polymers and Composites, 2005, páginas 369-410. Ver páginas 382-389; resumen, página 407.	1-5

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
01.02.2011

Examinador  
M. Bautista Sanz

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08L101/16** (01.01.2006)

**C08J5/18** (01.01.2006)

**C08L3/02** (01.01.2006)

**C08L3/04** (01.01.2006)

**C08L1/08** (01.01.2006)

**C08L67/00** (01.01.2006)

**C08L71/00** (01.01.2006)

**C08G18/00** (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08J, C08L, C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.02.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-5	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-5	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 10152602 A	09.06.1998
D02	US 6821588 B1	23.11.2004
D03	CN 101353400 A	28.01.2009
D04	SUN, X.S. Bio-Based Polymers and Composites, pp 369-410.	2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un material para obtener películas biodegradables para bolsas por extrusión y soplado que está compuesto por un polisacárido, un derivado celulósico y un polialcohol, todos ellos funcionalizados con grupos isocianato en posiciones terminales además de un poliéster alifático biodegradable. La invención también se refiere al método de preparación.

El documento D01 divulga un material para obtener películas biodegradables formado por una resina de poliéster alifático, almidón y polietilenglicol que reaccionan con un poliisocianato para dar lugar a un material con buenas propiedades mecánicas, de moldabilidad y biodegradabilidad (Resumen).

El documento D02 divulga un material para la obtención de envoltorios biodegradables mediante extrusión y soplado que comprende en su composición almidón de maíz, glicerol y un poliéster-uretano (Ejemplos).

El documento D03 divulga una composición de almidón biodegradable para obtener películas y bolsas que comprende, además, una resina seleccionada de ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxialcanoatos, etc, un plastificante y un compatibilizante (Ver resumen).

El documento D04 divulga plásticos en cuya composición entran almidón y ácido poliláctico con potenciales aplicaciones en la industria de los embalajes rígidos o flexibles. Dado que son dos polímeros termodinámicamente inmiscibles requieren procedimientos de compatibilización tal como es la funcionalización con isocianatos (Ver páginas 382-389; resumen, página 407).

Sin embargo, ninguno de los documentos citados, tomados solos o en combinación con los otros, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia composiciones que contengan, además de un poliéster alifático biodegradable, un polisacárido, un derivado celulósico y un polialcohol que estén funcionalizados en sus extremos con grupos isocianatos, así como su procedimiento de preparación, recogidos ambos en la solicitud.

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1 a 5 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de patentes 11/1986.