

No. 305.566

30 5566

15 FEB



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: DEPARTMENT OF AGRICULTURE AND INSPECTION OF  
THE STATE OF NEBRASKA

RESIDENCIA: 1118 State Capital Building, LINCOLN,

NEBRASKA, ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: "METODO DE PRODUCCION DE COMPOSICION TERMO--

PLASTICA SOMETIBLE A EXTRUSION"

Prioridad: Patente n.º del



30 5566

1 La presente invención se relaciona con la extrusión de -  
materiales polisacáridos y mas específicamente con la extrusión  
de materiales amilósicos y con nuevas composiciones amilósicas  
súmetibles a extrusión. A los efectos de esta descripción, la  
5 expresión "material amilósico" se define como materiales que pre-  
sentan las propiedades formadoras de películas características de  
las amilosa, incluyendo sustancialmente amilosa pura, mezclas de  
amilosa y fécula de amilopectina que contiene mas del 50% de ami-  
losa, y los ésteres, éteres y anhídridos de amilosa, tales como  
10 amilosa hidroxí-estílica.

En el pasado, se han preparado películas a partir de ma-  
teriales amilósicos vertiendo una solución del material amilósico  
en un disolvente sobre una superficie adecuado y separando luego  
la resultante película de la superficie. En otros casos, se han  
15 sugerido extrusiones de materiales emilósicos, pero invariablemen-  
te estos procedimientos de extrusión implicaban también el uso de una  
solución completa de la amilosa en el vehículo. Muchas de estas  
técnicas consistían en una modificación química seguida de una re-  
generación de la amilosa o fécula, similares al procedimiento de  
20 elaboración de la viscosa para la obtención de celulosa. En cualq-  
quier caso, las películas o fibras que resultaban de tales proce-  
dimientos de extrusión eran frecuentemente deficientes en cuanto a  
resistencia tensil, capacidad de plegado y transparencia.

Se ha visto ahora la posibilidad de preparar, mediante extru-  
25 sión de las nuevas composiciones de esta invención, productos for-  
mados por extrusión y dotados de una resistencia tensil, capacidad  
de plegado y transparencia excelentes, y sin el empleo de ningún  
disolvente.

La composición termoplástica sometible a extrusión de  
30 esta invención contiene material amilósico ( según se define ante-



1 riormente) y agua añadida, presentado la forma de partículas  
sólidas libremente fluidas. La composición puede contener tam-  
bién preferiblemente un plastificador. Tal composición se prepa-  
ra mezclando el material amilósico con el agua añadida (y plasti-  
5 ficador, si se halla presente) en proporción suficiente para -  
formar películas sólidas y libremente fluidas de la composición.

De acuerdo con la invención, se produce un material amiló-  
sico por extrusión efectuando esta operación con la composición  
desmenuzada.

10 El material amilósico deriva ordinariamente la fórmula de  
maiz, pero se obtienen resultados igualmente buenos a partir de  
material amilósico derivado de la fécula de patata.

Los plastificadores que pueden emplearse en el procedi-  
miento de la presente invención son preferiblemente alcoholes  
15 polihídricos, de los cuales la glicerina es el ejemplo preferi-  
do. Otros plastificadores adecuados incluyen materiales tales  
como azúcares de inversión, jarabe de maiz, -d-sorbitol y gli-  
cerina hidroxipropílica. Ejemplos de tales plastificadores, y  
de sus adecuados niveles de concentración, se encontraran en los  
20 ejemplos específicos que mas adelante se describen.

Hemos observado que para la obtención de los mejoras resul-  
tados, las proporciones de material amilósico, plastificador (si  
se encuentra presente ( y agua añadida (es decir, agua añadida  
además del normal contenido en humedad residual de la amilosa,  
25 que es del orden del 9 al 19%) son las que se indican en la si-  
guiente tabla:

TABLA I

Material amilósico	50 a 70% en peso
Plastificador	.0 a 29% en peso
Agua añadida	10 a 50% en peso.

30



30 5566

1 El procedimiento de producción de las perfeccionadas extru-  
siones de la presente invención incluye primeramente el mezclado  
de los ingredientes secos (cuando se emplea mas de un tipo de ma-  
terial amilósico) y luego la combinación de la mezcla seca con  
5 agua sobre una composición premezclada de plastificador y agua.  
Los materiales líquidos y secos se transfieren luego a una mez-  
cladora, tal como de cinta, una mezcladora de palas en sigma, o  
una mezcladora Muller. Dependiendo del tipo de mezcladora emplea-  
da, el tiempo de mezclado puede variar entre 45 y 120 minutos  
10 aproximadamente, siendo lo típico 90 minutos. Las composiciones  
que resultan son materiales pulverulentos de libre fluidez y  
generalmente tienen un tamaño de partículas del orden de 0,01 a  
0,08 pulgadas (0,254 a 2,032 milímetros).

15 En los siguientes ejemplos, la extrusión se llevó a cabo  
con una máquina standard de tornillo equipada con un troquel  
laminador. Se empleó una máquina de extrusión de tornillo de una  
pulgada de diámetro (2,54 cm.) y el particular diseño de torni-  
llo tenía una ganancia de compresión de 1,5 a 1 y la longitud  
20 global del tornillo era de 20 pulgadas (50,8 cm). La cabeza del  
troquel se ajustaba con aberturas que oscilaban entre 0,001 y  
0,004 pulgadas (0,0254 a 0,1016 cm.) con velocidades de tornillo  
de 40 a 100 rpm. Con este equipo, resultaron aplicables las si-  
guientes temperaturas para una extrusión satisfactoria.

TABLA II

25	Temperatura de entrada	160 a 180°F (71,11 a 82,22°C)
	Temperatura de salida	350 a 360°F (176,67 a 182,22°C)
	Temperatura de troquel	190 a 210°F (87,78 a 98,89°C)

La temperatura de entrada anteriormente especificada se  
aplicó a la mitad del barril de extrusión en el extremo de  
30 alimentación, mientras que la temperatura de salida se aplicó

30 5566



1

a la otra mitad del barril de extrusión a la que estaba fijado el troquel laminador. Se empleó una oriba de bronce de 100 mallas entre la salida del aparato de extrusión y el troquel. La presión en la cabeza del troquel era de 200 a 500 lpo. (14 kg/cm<sup>2</sup> a 35,15 kg/cm<sup>2</sup>).

5

La película producida por extrusión en la cabeza del troquel de nuestro procedimiento es altamente plástica y contiene un exceso de agua. Esta película se pasa luego directamente sobre unos rodillos calentados, en los que se suprime el exceso de humedad. Estos rodillos se emplean también para estirar la película a fin de darle una orientación. Dependiendo de las propiedades deseadas las películas pueden estirarse entre una y cinco veces aproximadamente su longitud original mediante adecuado ajuste de las velocidades de los rodillos. La temperatura de los rodillos calentados depende del grosor de la película, del ritmo de extrusión y de la composición de la mezcla, y particularmente del porcentaje de agua añadida. La temperatura de los rodillos se ajusta para eliminar el exceso de agua y oscila normalmente entre 125 y 200°F (51,67°C a 93,33°C).

10

15

20

Las mezclas y procedimientos de extrusión anteriormente descritos producen películas fuertes, plegables y transparentes. La siguiente tabla indica los valores de propiedades obtenidos:

TABLA III

Resistencia tensil, (paralelamente al eje de extrusión).	6.000 a 9.000 lpo. (421,8 a 632,7 kg/cm <sup>2</sup> )
Resistencia tensil (normal al eje de extrusión)	5.600 a 8.400 lpo. (393,7 a 590,5 kg/cm <sup>2</sup> ).
Módulo elástico (inicial)	150.000 a 250.000 lpo. (10.545 a 17.575 kg/cm <sup>2</sup> ).
Alargamiento	4 a 2%

25

30

Los siguientes ejemplos específicos ilustran de modo mas

30 5566



1 completo las composiciones de la presente invención, así como sus propiedades físicas.

EJEMPLO I

(Amilosa plastificada con glicerina)

5 Para amilosa plastificada con glicerina, las siguientes composiciones han resultado ser particularmente adecuadas:

TABLA IV

		<u>Preferido</u>
Amilosa	50 a 68%	54%
Glicerina	3 a 29%	6%
10 Agua añadida	10 a 45%	40%

La composición preferida, después de su extrusión bajo las condiciones anteriormente indicadas y de su estirado para alargar la película en un factor de 2,7 presentaba las siguientes propiedades físicas:

15 Resistencia tensil	7.000 lpc	(492,1 kg/cm <sup>2</sup> )
Módulo elástico	195 .000 lpc	(13.708 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	12%	

EJEMPLO II

(Mezclas de amilosa-agua)

20 Para combinar amilosa con agua, sin la adición de un plastificador, se recomiendan los siguientes niveles de composición:

		<u>Preferido</u>
Amilosa	50 a 65%	54%
25 Agua añadida	35 a 50%	46%

La composición preferida anteriormente indicada, al transformarse en una película que había sido estirada en un factor de 1,0 presentaba las siguientes propiedades físicas:

30 Resistencia tensil	7.600 lpc	(534,28 kg/cm <sup>2</sup> )
Módulo elástico	245.000 lpc	(17.223,5 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	9%	



EJEMPLO III

1

(Amilosa plastificada con azúcar de inversión).

Para este tipo de composición, resultan adecuados los siguientes niveles:

5

		<u>Preferido</u>
Amilosa	50 a 65%	54%
Azúcar de inversión	3 a 25%	6%
Agua añadida	10 a 50%	40%

La película producida por extrusión a partir de la composición preferida antes mencionada, posee las siguientes propiedades físicas:

10

Resistencia tensil	8.200 lpc	(576,46 kg/cm <sup>2</sup> )
Módulo elástico	225.000 lpc	(15,817,5 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	12%	

EJEMPLO IV

15

(Amilosa plastificada con jarabe de maiz).

Para este tipo de composición, resultan adecuados los siguientes niveles de ingredientes:

20

		<u>Preferido</u>
Amilosa	50 a 65%	54%
Jarabe de maiz	3 a 25%	6%
Agua añadida	10 a 50%	40%

Las películas producidas con el material provisto de la preferida composición, que habían sido estiradas en un factor de 1,6 durante su fabricación, mostraron las siguientes propiedades físicas:

25

Resistencia tensil	8,500 lpc	(597,55 kg/cm <sup>2</sup> )
Módulo de elasticidad	235.000 lpc	(16.520,5 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	10%	

EJEMPLO V

30

(Amilosa plastificada con d-sorbitol)



1 En este tipo de composición, hemos observado que los siguientes niveles resultan particularmente adecuados:

		<u>Preferido</u>
Amilosa	50 a 65%	54%
d-sorbitol	3 a 25%	6%
5 Agua añadida	10 a 50%	40%

Las películas producidas con el material de la composición preferida, que habían sido estiradas en un factor de 1,0 durante su fabricación, presentaba las siguientes propiedades físicas:

Resistencia tensil	7.300 lpc	(513,2 kg/cm <sup>2</sup> )
10 Módulo elástico	200.000 lpc	(14.060 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	11%	

EJEMPLO VI

(Amilosa plastificada con hidroxipropil-glicerinas)

15 Otro adecuado agente plastificador para las amilosa es una mezcla de hidroxipropil-glicerinas del tipo expandido comercialmente como "Hyprin GP 25" por Dow Chemical Co. Estos materiales tienen una sustitución media de 2,5 grupos hidroxipropílicos por unidad de glicerina. Composiciones que emplean este tipo de plastificador se indican en la siguiente tabla:

		<u>Preferido</u>
Amilosa	50, a 65%	54%
Hidroxipropil-glicerinas	3 a 25%	6%
20 Agua añadida	10 a 50%	40%

25 Las películas producidas con este material, y estiradas en un factor de 2,2 durante su fabricación, presentaban las siguientes propiedades físicas:

Resistencia tensil	8.000 lpc	(562,4 kg/cm <sup>2</sup> )
Módulo elástico	203.000 lpc	(14.270,9 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	4,5%	



EJEMPLO VII

(Hidroxietyl-amilosa plastificada)

Cuando se emplean derivados de la amilosa, tal como amilosa hidroxietilica, es deseable utilizar concentraciones algo mayores, como se indican en la siguiente tabla:

		<u>Preferido</u>
Amilosa hidroxietilica	50 a 70%	66%
Glicerina	0 a 10%	7%
Agua añadida	20 a 35%	27%

Las películas producidas con la preferida composición anteriormente indicada, y estiradas en un factor de 2,4 durante su fabricación, presentaban las siguientes propiedades físicas:

Resistencia tensil	6.000 lpc (421,8 kg/cm <sup>2</sup> )
Módulo elástico	158.000 lpc (111.074 kg/cm <sup>2</sup> )
Alargamiento	19,5%

EJEMPLO VIII

(Fécula con elevado contenido de emilosa plastificada)

Cuando se emplean féculas naturales modificadas que contienen un elevado contenido de amilosa, tales como los contenidos del maiz y que constan del 55 al 60% de amilosa y del 40 al 45% de amilopectina, se recomiendan las siguientes propiedades:

		<u>Preferido</u>
Fécula con elevado contenido de amilosa	55 a 65%	59%
Glicerina	5 a 9%	6%
Agua añadida	30 a 45%	35%

Las películas producidas con la preferida composición anteriormente indicada, y estiradas en un factor de 1,0 durante su fabricación, presentaban las siguientes propiedades físicas:

Resistencia tensil	6.600 lpc (463,98 kg/cm <sup>2</sup> )
--------------------	--

30 4566



1 Módulo elástico 176.000 lpo (12.372,8 kg/cm<sup>2</sup>)

Alargamiento 12%

EJEMPLO IX

(Mezclas de amilosa-amilopectina plastificadas).

5 Se separaron amilosa y amilopectina y se recombinaron en forma seca, variándose el contenido en amilopectina de las mezclas entre el 5 y el 20% en peso. Luego se fabricaron adecuadas películas a partir de tales mezclas que tenían las siguientes composiciones:

10			<u>Preferido</u>
	Amilosa	47 a 51%	46%
	Amilopectina	2,7 a 12%	8%
	Glicerina	3 a 25%	6%
	Agua añadida	20 a 43%	40%

15 Las propiedades físicas de las resultantes películas son sustancialmente iguales a las indicadas en el ejemplo VIII=

EJEMPLO X

(Mezclas de amilosa-fécula plastificadas).

20 También pueden producirse películas satisfactorias a partir de mezclas de amilosa y fécula con elevado contenido de amilosa. En la siguiente tabla se muestran composiciones típicas de tales mezclas:

			<u>Preferido</u>
	Amilosa	23 a 34%	33,5%
25	Fécula con elevado contenido de amilosa	22 a 34%	22,5%
	Glicerina	3 a 25%	6 %
	Agua añadida	20 a 41%	38%

30 Con un factor de estirado de 1,6 obtuvimos las siguientes propiedades:



30 5566

1	Resistencia tensil	7.800 lpc (548,34 kg/cm <sup>2</sup> )
	Modulo elástico	198.000 lpc (13.919 kg/cm <sup>2</sup> )
	Alargamiento	12%

5 Aunque la mayor parte de los anteriores ejemplos ilustran el uso de glicerina como agente plastificador, debe reconocerse que la glicerina puede sustituirse por los agentes plastificadores de los otros ejemplos.

10 Por lo que antecede, se comprenderá que la presente invención proporciona un medio perfeccionado de extrusión de películas, fibras y otros productos a partir de materiales amilósicos. Como la mezcla sometible a extrusión producida de acuerdo con la presente invención es sólida y de fluidez relativamente libre, el problema de la evaporación del disolvente y otros problemas inherentes a los anteriores procedimientos de extrusión han sido eliminados, al tiempo que se producen unas extrusiones dotadas de perfeccionadas propiedades físicas.

REIVINDICACIONES

EN RESUMEN: La Patente de Introducción que se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

20 1. Método de producción de una composición termoplástica sometible a extrusión que contiene material amilósico según queda definido y agua añadida, cuya composición presenta la forma de partículas sólidas de libre fluidez, caracterizado dicho método porque comprende el mezclado de material amilósico con una proporción suficiente de agua añadida y de plastificador, si se

25 incluye, para formar partículas sólidas y libremente fluidas de la composición.

2. Método según la reivindicación 1, en el cual la composición incluye también un plastificador.

30 3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual

30 5500



1 la composición contiene un peso del 50 a 70% de material amilósico del 10 al 50% de agua añadida y del 0 al 29% de un plastificador.

4. Método según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el plastificador es un alcohol polihídrico.

5 5. Método según la reivindicación 4, en el que el plastificador es glicerina.

6. Método según la reivindicación 4, en el que el plastificador es azúcar de inversión, d-sorbitol, una glicerina hidroxipropilica o jarabe de maiz.

10 7. Método según la reivindicación 1, en el cual la extrusión de la composición se realiza mediante el calentamiento de la composición bajo presión a elevadas temperaturas y enfriando a continuación la composición y sometiéndola a extrusión.

15 8. Método según la reivindicación 1 en el cual la extrusión de la composición se realiza mediante el calentamiento de la composición bajo presión a una temperatura del orden de 350 a 360°F (176 a 182°C) enfriando a continuación la composición y sometiéndola a extrusión a una temperatura del orden de 190 a 210°F (88 a 99°C).

20 9. Método según las reivindicaciones 7 y 8 en el cual el material de extrusión es subsiguientemente calentado y estirado.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "MÉTODO DE PRODUCCION DE UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA SOMETIBLE A EXTRUSION"

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de doce páginas escritas a máquina.

Madrid, 31 de Octubre de 1964

ALFONSO UNGRIA  
P.P.