



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 284 329**

② Número de solicitud: 200501446

⑤ Int. Cl.:
C08H 1/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **15.06.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2007**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.11.2007

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Huelva
Dr. Cantero Cuadrado, 6
21071 Huelva, ES**

⑧ Inventor/es: **Jerez Gómez, Abel;
Partal López, Pedro;
Martínez García, Inmaculada;
Gallegos Montes, Crispulo y
Guerrero Conejo, Antonio**

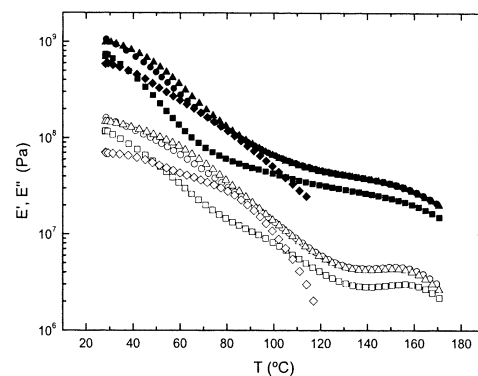
⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Bioplástico y método para su preparación.**

⑦ Resumen:

Bioplástico y método para su preparación.
La presente invención se refiere a un método de preparación de un material bioplástico a base de la utilización de proteínas de origen natural y un plastificante, mediante la utilización de tratamientos termomecánicos.

Fig. 1



ES 2 284 329 A1

DESCRIPCIÓN

Bioplástico y método para su preparación.

5 La presente invención se refiere a un método de preparación de un material bioplástico a base de la utilización de proteínas de origen natural y un plastificante, mediante la utilización de tratamientos termomecánicos.

Estado de la técnica anterior

10 De acuerdo con la presente invención, se definen como biomateriales aquellos materiales preparados a partir de materias primas de origen animal o vegetal como son proteínas, lípidos, polisacáridos y demás compuestos sintetizados a partir de organismos vivos. Se definen como bioplásticos aquellos biomateriales cuyas características termomecánicas se asemejan a las de los plásticos originados a partir de polímeros sintéticos derivados del petróleo y que, gracias a estas características termomecánicas, pueden llegar a desempeñar el cometido de los plásticos sintéticos en determinadas aplicaciones.

15 Los diferentes usos de estos nuevos biomateriales van desde la producción de plásticos biodegradables para el empaquetado, comestibles y no comestibles, a la fabricación de films o adhesivos. Proteínas, lípidos y polisacáridos se han usado como biopolímeros para obtener nuevos biomateriales. Las proteínas derivadas de las plantas son una clase de materias primas renovables que son producidas por kilotoneladas al año, por ejemplo, el gluten de trigo, proteínas de soja y guisante. Estos nuevos materiales presentan la ventaja de su biodegradabilidad, lo que representa una gran oportunidad para dar un nuevo valor añadido a lo que en muchas ocasiones se convierte en un importante producto secundario de la industria alimentaria. Además, la importancia de estos nuevos materiales biodegradables no sólo consiste en la reducción del volumen de materiales desechados como residuos, sino que también representan un consiguiente ahorro de las reservas petrolíferas que son destinadas a la producción de polímeros sintéticos.

20 Diversos autores han descrito la posible utilización de distintas proteínas de origen animal y vegetal en la preparación de films homogéneos, transparentes, fuertes y resistentes al agua dispersando proteínas en un disolvente el cual contenía un plastificante, para después esparcir la solución formadora del film y someterla a secado.

30 El uso de proteínas como biopolímeros para la obtención de films y recubrimientos es ya conocido. A diferencia del método descrito en la patente, estudios anteriores se centran en desarrollar films de espesores próximos a las 50 micras, o recubrimientos los cuales se usan mediante la aplicación en forma de spray de una solución proteica, la cual, tras secarse, forma una película de biopolímero sobre la superficie aplicada.

35 Algunos ejemplos de estos métodos se describen en:

- Protein-Based Films and Coatings. Edited by Aristippos Genadios. *CRC Press*. 2002.
- 40 • Arvanitoyannis I. y col. *Carbohydrate polym.* 1997, 31: 179-192.
- Arvanitoyannis I. y col. *Food Chem.* 1997, 60: 593-604.
- Arvanitoyannis I. y col. *Carbohydrate Polym.* 1997, 36: 105-119.
- 45 • Krotcha J.M. 1997. "Edible Composite Moisture Barrier Films" In Packaging Yearbook: 1996, Ed. B. Blakistone, Whashington, D.C.: National Food Processors Association. 38-44.
- Krotcha J.M. y col. *Food Technol.* 1997, 51 (2): 61-74.
- 50 • Micard V., Morel M.H., Guilbert S. 2000. "Wheat Gluten Film: Improvement of Mechanical Properties by Chemical and Physical Treatments" In Wheat Gluten 2000 Proceedings, Ed. P.R. Shewry, Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry. 356.360.

55 El uso de procedimientos basados en la mezcla de proteínas con plastificantes también es conocido:

- Pouplin M. y col. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47: 538-543.
- Matveev Y.I. *Spec. Publ.- Royal Soc. Chem.* 1995, 156: 552-555.
- 60 • Redl A, y col. *Rheol Acta* 1999, 38: 311-320.

Estos métodos, a diferencia del descrito en la presente invención, no aplican un proceso posterior de moldeo por medio de presión y temperatura, y no obtienen un material bioplástico con propiedades mecánicas semejantes a las presentadas por polímeros sintéticos.

65 Los materiales basados en proteínas pueden definirse como estructuras tridimensionales, principalmente amorfos, estabilizados por las interacciones de baja energía que son parcialmente reforzadas por estructuras de tipo cristalino reforzadas por enlaces covalentes.

ES 2 284 329 A1

El plastificante es un componente minoritario, el cual es necesario para evitar que el film sea frágil y se produzca su rotura durante su manejo y almacenamiento. Los films producidos sin el uso de plastificantes se hacen frágiles y difíciles de manejar. El plastificante reduce las fuerzas intermoleculares y aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, el plastificante reduce la temperatura de transición vítrea de las proteínas termoplásticas. Estos plastificantes son moléculas de bajo peso molecular y baja volatilidad, las cuales modifican la estructura tridimensional de las proteínas.

El procesado de films, recubrimientos y otros materiales basados en polímeros de origen agrícola requiere tres etapas principales:

1. La ruptura de los enlaces intermoleculares (no covalentes y covalentes) que estabilizan los polímeros en su forma primitiva, mediante el uso de agentes químicos o físicos de ruptura. Así, las cadenas de polímeros se hacen móviles.

2. La orientación y reestructuración de las cadenas móviles de polímeros en la forma deseada.

3. La formación de nuevos enlaces intermoleculares e interacciones para estabilizar la red tridimensional formada. La forma obtenida en la etapa anterior se mantiene principalmente por la eliminación de los agentes empleados en la primera etapa para romper los enlaces intermoleculares. Los sitios activos para la formación de nuevos enlaces se liberan y se acercan lo suficiente los unos a los otros, permitiendo la creación de nuevas interacciones, como puentes de hidrógeno, interacciones por enlaces por puentes de azufre e hidrofóbicos, formando una nueva red tridimensional.

El método químico, en el cual la disolución formadora es esparcida y sometida a secado, se basa en estas tres etapas, usando un reactivo químico para la ruptura de los enlaces por puentes de azufre, para después dispersar y solubilizar las proteínas antes de someterlas a una etapa final de secado.

Otro método de procesado, para la obtención de biomateriales a partir de proteínas, es el método mecánico, el cual consiste en la mezcla de las proteínas y el plastificante para obtener un material de cierto parecido a una masa.

Sin embargo, no se ha descrito un procedimiento por técnicas de mezclado y moldeo para la obtención de un material plástico adecuado para su utilización en aplicaciones ordinarias de plásticos.

En CN1181889 se describe un método para la producción de un film comestible, a partir de una solución de proteínas de arroz o cereales, la cual se aplica en forma de spray sobre el objeto a empaquetar. Este método es usado ampliamente en el empaquetado de fruta y medicinas.

En US4636259 se describe un método para la obtención de un film de proteína de soja de densidad entre 0.1-0.8 g/cm³.

En JP61291994 se describe un método de fabricación de un film delgado uniforme libre de impurezas a partir de proteínas.

En US2004171545 se describe un método para la obtención de copolímeros sintéticos a partir de proteínas con propiedades elásticas y plásticas.

La patente US5882702 se refiere a la obtención de materiales proteicos para la preparación de gomas de mascar y dulces, mediante la mezcla de, al menos, una proteína con un plastificante.

Descripción de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, ésta proporciona un método de preparación de un material bioplástico que comprende una matriz proteica y un plastificante, caracterizado porque incluye las etapas de:

(i) mezclar la matriz proteica con el plastificante;

(ii) moldeo y compresión del producto obtenido en la etapa anterior, a temperatura y presión adecuadas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un bioplástico con valores de elasticidad y consistencia similares a los obtenidos en polímeros sintéticos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, para la composición del material, las proteínas empleadas pueden ser de origen animal o vegetal, entre las que preferentemente se encuentran gliadina y glutenina de trigo, proteínas del huevo, tanto de la clara como de la yema, proteínas de arroz, patata y mezclas de las mismas.

De acuerdo con otra realización aun más preferida de la presente invención, en la composición del bioplástico la mezcla proteica empleada se selecciona entre el grupo formado por proteínas de la clara de huevo, gliadina, glutenina de trigo, y mezclas de las mismas.

Los materiales biodegradables obtenidos a partir del empleo de cadenas proteicas como biopolímeros son generalmente frágiles y quebradizos, debido a las altas interacciones entre cadenas de proteínas por medio de puentes de hidrógeno, fuerzas electrostáticas, puentes hidrofóbicos, y efectos de entrecruzamiento por puentes de azufre. Los plastificantes añadidos, los cuales son moléculas con un peso molecular relativamente bajo, compiten con las interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno de las cadenas proteicas. El resultado de la adición de plastificante es la reducción de estas interacciones entre las cadenas de proteínas. De acuerdo con una realización preferida, los plastificantes utilizados se seleccionan entre el grupo formado por agua, glicerina, sorbitol, glicerol, propilenglicol, sucrosa, polietilenglicol, ácidos grasos, monoglicéridos y mezclas de los mismos. No obstante, podrían usarse otros compuestos cuyas características moleculares sean similares a éstos.

Según una realización preferida, el plastificante empleado se selecciona entre el grupo formado por agua, glicerina, sorbitol, glicerol, propilenglicol, sucrosa, polietilenglicol, ácidos grasos y monoglicéridos y mezcla de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida, el procedimiento de mezclado de proteínas y plastificantes se lleva a cabo en un dispositivo de mezclado discontinuo, como por ejemplo del tipo amasadora o del tipo extrusora, a una velocidad controlada entre 5 y 500 rpm.

De acuerdo con una realización preferida, el proceso de mezclado se hace a una temperatura entre 10 y 200°C, preferentemente en condiciones adiabáticas.

El proceso de mezclado se puede llevar a cabo en condiciones isoterma a temperaturas menores o superiores que las de desnaturalización de las proteínas empleadas. El proceso de mezclado se lleva a cabo preferentemente a temperaturas tales que no se produce la gelificación previa al moldeo de las proteínas empleadas.

De acuerdo con una realización preferida, el proceso de moldeo se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0 y 500 bar. Preferentemente a presión comprendida entre 0 y 200 bar, más preferiblemente a presión entre 1 y 100 bar. En general, la presión del proceso de moldeo es una presión superior a la presión atmosférica.

En una realización preferida, el proceso de moldeo se lleva a cabo a temperatura comprendida entre 10°C y 200°C, preferentemente entre 25°C y 140°C, más preferiblemente entre 60°C y 120°C.

De acuerdo con una realización preferida, el método da lugar a un material plástico transparente.

En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el bioplástico comprende una matriz proteica y entre el 1% y el 60% de plastificante.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, ésta proporciona un material bioplástico obtenible por el procedimiento de acuerdo con el método anteriormente descrito.

Un tercer aspecto de la presente invención, se refiere al uso de material bioplástico, obtenible por el procedimiento de acuerdo con el método anteriormente descrito, en la producción de plásticos biodegradables para el empaquetado, en la fabricación de films o adhesivos.

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1

Efecto de la presión de moldeo

Resultados de los módulos de almacenamiento elástico (E') y pérdida viscosa (E'') obtenidos en un barrido de temperatura de 25° a 170°C, realizado a una velocidad constante de 2°C/min., a un valor de frecuencia de 1 Hz. Se representan los valores obtenidos para 3 composiciones preparadas a:

- 120°C y presión de 0 bares (■ para E' y □ para E'');
- 120°C y presión de 50 bares (● para E' y ○ para E'');
- 120°C y presión de 100 bares (▲ para E' y △ para E'');

así como para un polietileno de baja densidad (LDPE) (◆ para E' y ◇ para E'').

Fig. 2

Comparación de una preparación con polímeros sintéticos

Resultados de los módulos de almacenamiento elástico (E') y pérdida viscosa (E'') obtenidos en un barrido de temperatura de 25° a 170°C, realizado a una velocidad constante de 2°C/min., a un valor de frecuencia de 1 Hz, comparados con los de una muestra de polietileno de baja densidad (LDPE) y otra de polietileno de alta densidad (HDPE).

ES 2 284 329 A1

Se representan los valores obtenidos para una composición preparada a 140°C y presión de 100 bares (▲), así como para un polietileno de baja densidad (LDPE) (□) y un polietileno de alta densidad (HDPE) (△).

Ejemplos

5

La presente invención se ilustra con los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

10 *Método de preparación del material bioplástico*

En la preparación del material bioplástico se empleó una concentración del 66% en proteínas de clara de huevo y del 33% en plastificante. El plastificante empleado para esta preparación fue glicerina.

15

Ambos componentes fueron amasados en un reómetro de par de torsión controlado (Rheocord 3000P, Haake, Alemania). El amasado se llevó a cabo en condiciones adiabáticas, comenzando la operación a 25°C. El tiempo de amasado fue de 10 minutos, y éste se realizó a una velocidad de 50 r.p.m., tiempo tras el cual se obtuvo una masa totalmente homogénea. Tras este procedimiento, la masa fue retirada del dispositivo, troceada y dejada enfriar hasta temperatura ambiente.

20

La etapa de moldeo y compresión se realizó en una prensa de platos calientes con control de temperatura. Se emplearon moldes de acero inoxidable cuyas dimensiones eran de 3x10x50 mm, recubiertos, tanto por las partes superior e inferior, por láminas de aluminio. Todas las preparaciones se llevaron a cabo con un tiempo de moldeo de 10 minutos.

25

Ejemplo 2

Ensayo de tracción en máquina de ensayos universales

30

El objeto del presente ensayo fue comparar el valor del módulo elástico de diferentes preparaciones del material bioplástico, variando la presión de moldeo durante el procedimiento de preparación y manteniendo constante la temperatura de moldeo. Se empleó el polietileno de baja densidad (LDPE), un polímero sintético conocido, como referencia.

35

En la tabla 1 se recogen los valores del módulo elástico observados durante los ensayos de tracción en una máquina de ensayos universales (SHIMADZU, Japan). Estos ensayos se llevaron a cabo a una velocidad constante de tracción de 20 mm/min. También se recoge en la tabla el valor del módulo elástico observado para el polietileno de baja densidad (LDPE), bajo las mismas condiciones de ensayo.

40

TABLA 1

Resultados de los ensayos de tracción para los bioplásticos obtenidos en diferentes condiciones de preparación

45

Muestra	Condiciones de Preparación		Módulo Elástico N / mm ²
	Presión Moldeo	Temperatura de Moldeo	
LDPE	-	-	560.5
1	0 bares	120°C	650.1
2	25 bares	120°C	887.8
3	50 bares	120°C	824.8
4	100 bares	120°C	694.3

60

Ejemplo 3

Ensayo dinámico-mecánico en temperatura

65

El objeto del presente ensayo fue comparar las características elásticas y viscosas de diferentes preparaciones del material bioplástico, variando la temperatura de moldeo durante el procedimiento de preparación. Se empleó el polietileno de baja densidad (LDPE) como referencia.

ES 2 284 329 A1

Se realizaron ensayos de análisis dinámico-mecánico en temperatura, empleando un instrumento Seiko DMS 6100 (Seiko Instruments, Japón). Este ensayo realiza un barrido de temperatura sometiendo al material a una deformación sinusoidal a frecuencia constante, con una deformación tal que la respuesta del material se encuentra dentro de su rango de viscoelasticidad lineal, manteniendo las muestras en un estado “cuasi-inalterado”.

5

A partir de la respuesta dinámica del sistema se obtienen dos magnitudes conocidas como módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdidas (E''), que pueden relacionarse con las características elásticas y viscosas del material.

10 Los resultados de los módulos de almacenamiento elástico (E') y pérdida viscosa (E'') obtenidos en un barrido de temperatura de 25° a 170°C, realizado a una velocidad constante de 2°C/min., a un valor de frecuencia de 1 Hz, se representan en la figura 1. Las tres preparaciones de la figura 1 fueron obtenidas usando las proteínas aisladas a partir de la clara de huevo y glicerina como componente plastificante. Las tres preparaciones se llevaron a cabo en distintas condiciones de presión durante su etapa de moldeo. Así mismo se muestra, a modo de ejemplo y para que sirva de
15 comparación, el resultado obtenido para una muestra de polietileno de baja densidad (LDPE), la cual ha sido moldeada siguiendo el mismo procedimiento que las preparaciones de bioplásticos en condiciones de temperatura y presión de 140°C y 100 bares.

20 En la figura 1 es claramente observable que todas las preparaciones tuvieron un comportamiento similar al del polímero sintético a temperatura ambiente de 25°C, y que las preparaciones realizadas a 50 y 100 bares en la etapa de moldeo y compresión mejoraron el comportamiento de éste en la franja que queda comprendida entre los 25° y 120°C. A partir de 120°C el polietileno de baja densidad sufrió los procesos de fusión que condujeron a un reblandecimiento del mismo, proceso que no fue experimentado por los bioplásticos obtenidos.

25 Los intervalos preferidos para este caso son, temperatura entre 60°C y 140°C, y presión entre 0 y 200 bares. En concreto, los resultados presentados corresponden a una temperatura de 120°C y presiones entre 0 y 100 bares. Puede observarse que el comportamiento mejora al aumentar la presión de moldeo, a una temperatura constante.

30 Los resultados de los módulos de almacenamiento elástico (E') y pérdida viscosa (E'') obtenidos en un barrido de temperatura de 25°C a 170°C, realizado a una velocidad constante de 2°C/min, a un valor de frecuencia de 1 Hz, de una preparación comparados con polímeros sintéticos, se representan en la figura 2. La preparación que se muestra fue realizada utilizando las proteínas gliadina y glutenina obtenidas a partir del gluten de trigo, y utilizando glicerina como componente plastificante. La preparación se llevó a cabo a 140°C y 100 bares de presión durante la etapa de moldeo y compresión. Así mismo se muestran, a modo de ejemplo y para que sirva de comparación, los resultados
35 obtenidos para una muestra de polietileno de baja densidad (LDPE) y otra de polietileno de alta densidad (HDPE), las cuales fueron moldeadas siguiendo el mismo procedimiento que la preparación del bioplástico.

40 En la figura 2 se observa que el bioplástico obtenido posee un comportamiento similar al del polietileno de alta densidad (HDPE) para las temperaturas comprendidas entre 25° y 60°C, temperatura a partir de la cual pasa a un comportamiento equiparable al presentado por el polietileno de baja densidad (LDPE).

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método de preparación de un material bioplástico que comprende una matriz proteica y un plastificante, **carac-**
terizado porque incluye las etapas de:

(i) mezclado de la matriz proteica con el plastificante;

(ii) moldeo y compresión del producto obtenido en la etapa anterior, a temperatura y presión adecuadas.

10 2. El método de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la matriz proteica empleada es de origen animal o vegetal.

15 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, **caracterizado** porque las proteínas empleadas se seleccionan entre el grupo formado por gliadina y glutenina de trigo, proteínas del huevo, tanto de la clara como de la yema, proteínas de arroz, patata y mezclas de las mismas.

20 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, **caracterizado** porque las proteínas empleadas se seleccionan entre el grupo formado por proteínas de la clara de huevo, gliadina o glutenina de trigo.

25 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque el plastificante se selecciona entre el grupo formado por agua, glicerina, sorbitol, glicerol, propilenglicol, sucrosa, polietilenglicol, ácidos grasos, monoglicéridos y mezclas de los mismos.

30 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, **caracterizado** porque el procedimiento de mezclado de proteínas y plastificantes se lleva a cabo en un dispositivo de mezclado discontinuo, a una velocidad controlada entre 5 y 500 rpm.

35 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, **caracterizado** porque el proceso de mezclado se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 200°C.

40 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, **caracterizado** porque la temperatura de moldeo está comprendida entre 10°C y 200°C.

45 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, **caracterizado** porque la temperatura de moldeo está comprendida entre 25°C y 140°C.

50 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, **caracterizado** porque el proceso de moldeo se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0 y 500 bar.

55 11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, **caracterizado** porque el proceso de moldeo se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0 y 200 bar.

60 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11, **caracterizado** porque el proceso de moldeo se lleva a cabo a una presión comprendida entre 1 y 100 bar.

65 13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, **caracterizado** porque el plastificante está en una cantidad comprendida entre el 1% y el 60% en peso de la composición.

14. Bioplástico obtenible por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.

15. Uso del material bioplástico de acuerdo con la reivindicación anterior 14, en la producción de plásticos biodegradables para el empaquetado, en la fabricación de films, adhesivos, o fabricación de piezas plásticas de uso general.

Fig. 1

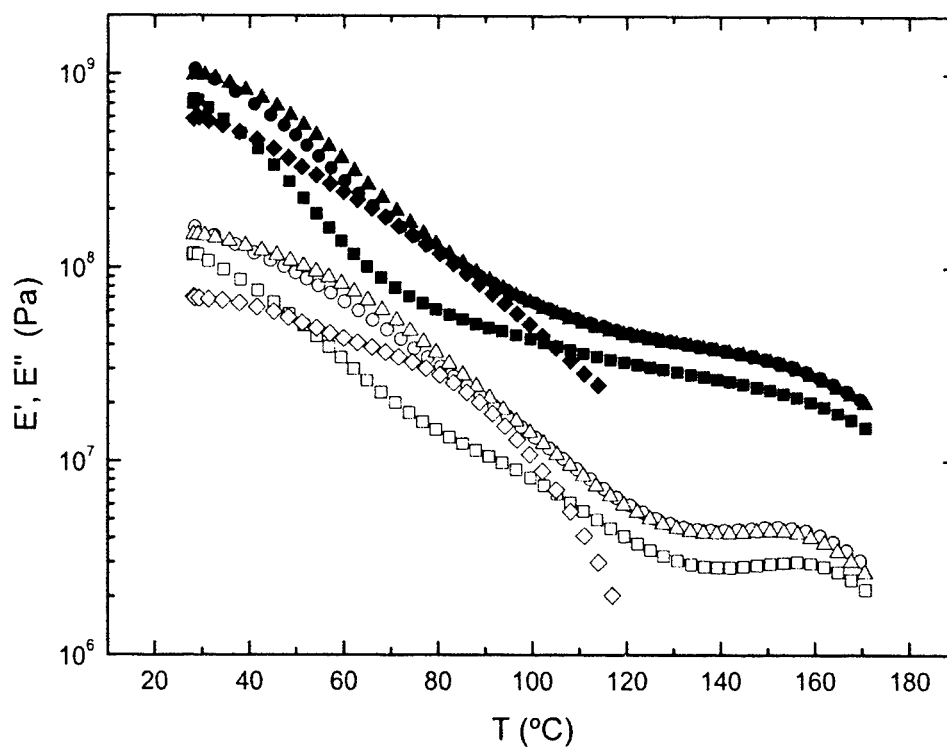
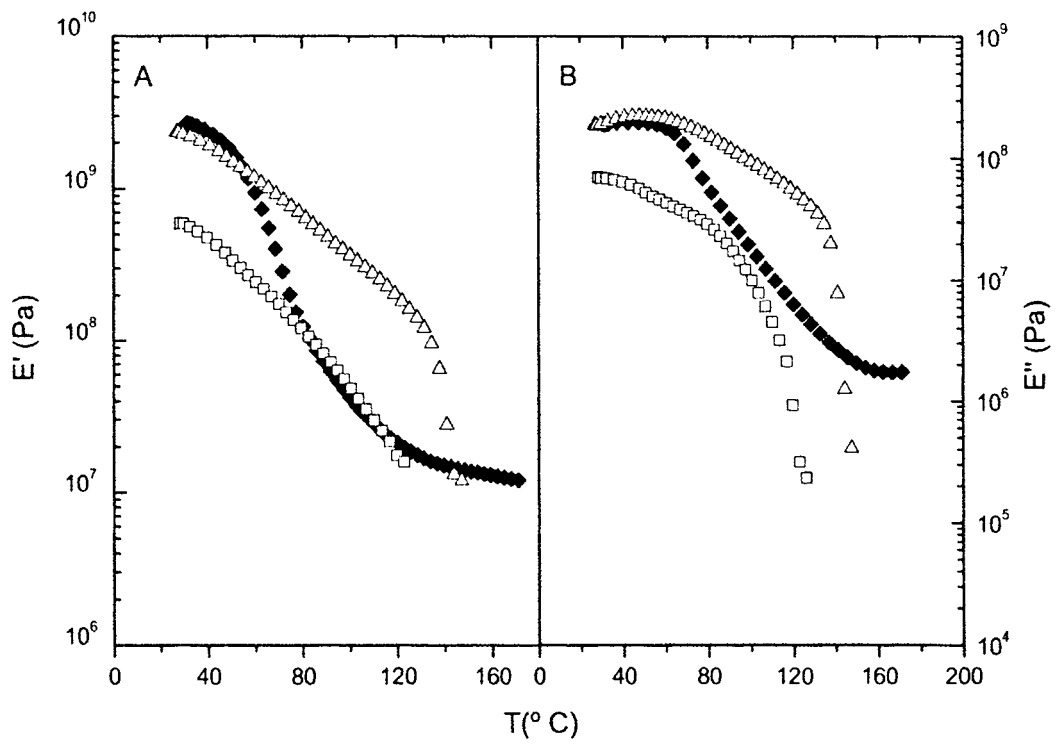


Fig. 2





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 284 329

② Nº de solicitud: 200501446

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C08H 1/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2004029135 A2 (K. U. LEUVEN RES. AND DEV.) 08.04.2004, todo el documento.	1-15
A	US 5665152 A (BASSI, S. et al.) 09.09.1997, todo el documento.	1-15

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

28.09.2007

Examinador

E. Relaño Reyes

Página

1/1