

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL
Division de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-42613

54 **TITULO** COPOLIMERO DE INJERTO DE ACEITE VEGETAL-ALMIDON Y SUS COMPUESTOS
DE BIOFIBRA, Y UN PROCESO PARA SU MANUFACTURA

51 **CLASIFICACION INTERNACIONAL** 11

71 **SOLICITANTE** MICHIGAN STATE UNIVERSITY

DOMICILIO MICHIGAN 48824, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 **APODERADO** MARTIN E TORRES CARDOZO

22 **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.** _____

PETITORIO

AS 101 100



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
 Rad: 06-042813-00000-0000 Fac: 2006-05-05 10:20:38
 Dep 2020 NUECREACIONES
 Tm: 2 PATENTES Eje 1 REGDEPOSITO
 Act 411 PRESENTACION Folios: 08

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

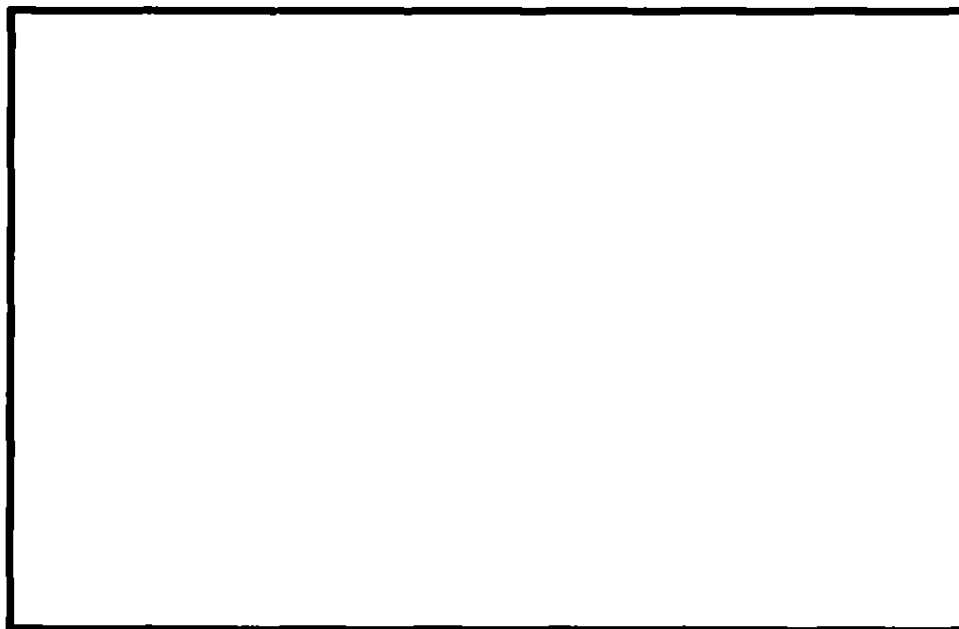
1 SOLICITUD DE			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre MICHIGAN STATE UNIVERSITY Dirección 238 Administration Building East Lansing, Michigan 48824, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América Lugar de Constitución Estados Unidos de América Teléfono: Fax: E-mail:	IDENTIFICACION CC ☐ NIT ☐ CE ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre MARTIN E TORRES CARDOZO Dirección Cra 7 No 16-56 Piso 9 Teléfono 380-2200 Fax 380-2700 E-mail:	IDENTIFICACION CC ☒ NIT ☐ CE ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 79 240 118 TP 54693	
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre Ramani Narayan, Sunder Balakrishnan, Boo-Young Shin Dirección 4275 Conifer Circle Okemos, Michigan 48864, US, 1636 Indian Way Okemos, Michigan 48864, US, 214-1 Dea-Dong, Gyeongsan Kyoungsan 712-749, Corea (Respectivam.) Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos y Corea (Respectivamente)		
5 Título (54). <u>COPOLÍMEROS DE INJERTO DE ACEITE VEGETAL-ALMIDÓN Y SUS COMPUESTOS DE BIOFIBRA, Y UN PROCESO PARA SU MANUFACTURA</u>			
6 Clasificación Internacional (51) _____			
7 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	US	06-05-2005	11/124,491
8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los 6 meses ☒ 12 meses ☐ 18 meses ☐ Otro ☐			
9 Comprobante de pago No. <u>06-33,596 Y 11,578</u>		Fecha <u>04-05-2006</u>	
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario ver reverso de esta página.			

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud \$463 000
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad \$130 000
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☒ Otros. Tarjeta de Propietarios

11 FIGURA CARACTERÍSTICA.



12

NOMBRE MARTIN E TORRES CARDOZO

FIRMA.

C.C. 79 240 118 de Suba T.P. 54693 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 33,596
FECHA MAYO 5 DE 2006

3
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-042813-00000-0000 Fac. 2008-05-05 18:20:38
Dep 2020 NUECREACIONES
Tra 2 PATENTES Eje 1 REGDEPOSITO
Act 411 PRESENTACION Folios 08

CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	44793127	05/05/2006	34,500,000

C O N C E P T O

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	463,000 00
		TOTAL	463,000

SON CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT - 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-042813 - 00000.0000 Fec: 2008-05-05 16:20:38
Dep: 2020 NUECREACIONES
Tic: 2 PATENTES Evt: 1 REGDEPOSITO
Act: 411 PRESENTACION Folios: 05

RECIBO OFICIAL DE CAJA 06 - 11,578
FECHA FEBRERO 10 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

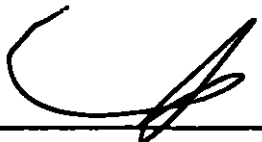
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PAGO	Vr PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	45025821	10/02/2006	36,630,000 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	130,000 00
		TOTAL	\$ 130,000 00

SON CIENTO TREINTA MIL PESOS

RESPONSABLE



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEIDIENTE No _____

MSU 4 1-726
5/05/2005

**STARCH-VEGETABLE OIL GRAFT
COPOLYMERS AND THEIR BIOFIBER COMPOSITES, AND A
PROCESS FOR THEIR MANUFACTURE**

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] Not Applicable

STATEMENT REGARDING FEDERALLY SPONSORED RESEARCH OR DEVELOPMENT

[0002] Not Applicable

STATEMENT REGARDING GOVERNMENT RIGHTS

[0003] Not Applicable

BACKGROUND OF THE INVENTION

(1) Field of the Invention

[0004] This invention relates to the preparation of thermoplastic starch-vegetable oil graft copolymers and moldable compositions containing a biofiber reinforced in the starch-vegetable oil graft copolymer matrix, which are preferably biodegradable. More specifically, the present invention relates to a process of making biofiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer blends which can be injection molded to give products which are totally biodegradable, easily processed and possessing good mechanical properties.

(2) Description of Related Art

[0005] Traditionally, plastics have been formulated to result in strong, light-weight, durable, and bioresistant polymeric materials. It is the durability and indestructibility that makes plastic the material of choice for many applications. However, these same properties are problems when

the plastics enter the waste stream. The recent trend is to create biodegradable plastics, most of such plastics being first commercialized in the mid 1980's (Barenberg, S A , et al , "Degradable Materials Perspectives, Issues and Opportunities" (1990 and Vert, M , et al , "Biodegradable Polymers and Plastics" (1992))

[0006] Among the first 'biodegradable' plastics made were blends of non-biodegradable polyolefins with starch which were at best only partially biodegradable (Gilmore, D F , et al , "The Fate of 'Biodegradable' Plastics in municipal Leaf Compost", J Industr Microbiol 10, 199-206 (1992), Barak, Y , et al , J Environ Qual , 20 173 (1991), Krupp, L R , et al , Environ Sci Technol 26 193 (1992), and Swanson, C L , et al , J Environm Polymer Degrad 1(2), 155-165 (1993). These plastics are not compatible with waste management infrastructures, such as composting. Moreover, at that time, the appropriate infrastructures capable of dealing with biodegradables did not exist. Instead of composting, these products generally ended up in sanitary landfills.

[0007] Landfills, in general, are a poor choice as a repository of plastic and organic waste. Landfills are plastic-lined tombs designed to retard biodegradation by providing little or no moisture with negligible microbial activity. Organic waste, such as lawn and yard waste, paper, and food waste should not be entombed in such landfills to be preserved for posterity. Accordingly, there is a growing trend to divert these materials into composting facilities, which allow them to be biodegraded to produce humus or compost. This compost can then be used as a valuable soil additive for new plant growth.

[0008] When plastics are designed to be biodegradable, utilizing renewable resources as the major raw material component, the plastics can become part of an ecologically

sound solution

[0009] Biodegradation of natural materials produces valuable compost as the major product, in addition to water and carbon dioxide. Such carbon dioxide is fixed or neutral and therefore does not contribute to an increase in the greenhouse gases.

[0010] U S Patent No 5,095,054 to Lay et al (1992) discloses the use of water as a plasticizer for starch (referred to as starch "destructurization") in order to make the material processable in for example an extruder. Products derived therefrom tend to have the problem of rapidly losing water to the environment by evaporation. As a result, this type of material tends to become brittle with age. These materials are also highly water sensitive which is undesirable in the majority of applications of thermoplastic products. To address this issue of water sensitivity, the patent also includes various blends of destructured starch with a variety of synthetic petroleum-based plastics. Such blend compositions, along with earlier starch-filled polyolefins, are at best only biodegradable and not fully biodegradable. Starch-polyolefin compositions have been reported by the Fertec group (PCT Int Pat Appl WO 92/14782, Bastioli, et al "Biodegradable Compositions Based on Starch and Thermoplastic Polymers", Novamont S P A, (1992), PCT Int Pat Appl WO 91/02025, C Bastioli, et al, "A Polymer Composition including Destructured Starch and an Ethylene Copolymer", Novamont S P A (1991) (See also WO 91/02023 and WO 91/02024))

[0011] U S Patent No 4,873,270 to Aime et al, (1989), describes blends of polyurethane with for example poly(vinylchloride) and a carbohydrate such as potato flour. U S Patent Nos 3,850,862 and 3,850,863 to Clendinning et al (1974), disclose blends of a naturally biodegradable product, such as tree bark, protein, starch, peat moss, saw dust, etc, with a dialkanoyl polymer (Patent No 3,850,862) such as

poly(alkylene adipate), or with an oxyalkanoyl polymer (Patent No 3,850,863), such as poly(caprolactone) U S Patent No 4,863,655 to Lacourse et al (1989) discloses water-soluble high amylose starch containing poly(vinyl alcohol) This type of modified starch is highly hydrophilic and water soluble, the starch contains about 5% by weight propylene oxide corresponding to a theoretical degree of substitution of 0.19 This is a very low degree of substitution compared with the maximum degree of substitution for starch which is 3.0 according to the three available hydroxyl groups on the anhydroglucose repeat unit The poly(vinyl alcohol) typically used as a blend component further adds to the water-sensitive nature of these materials

[0012] As discussed earlier, prior art blend compositions are at best biodegradable and not fully biodegradable In composting, the non-biodegradable components will be persistent resulting in an irreversible build-up of these components in the environment causing reduced productivity and fertility of the soil Even if such 'biodegradable' blend compositions are partially biodegradable, the resulting compost will have very little value In fact, these recalcitrant components will be present in the final compost at significantly higher concentration levels than in the original waste mixture

[0013] Graft copolymerization of a vinyl monomer on the starch backbone was used to modify starch Fanta and Bagley (Fanta, G F , et al , Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, New York (1970) and Fanta, G F , Block and Graft Copolymers- Vol 1, John Wiley & Sons, New York (1973) have reviewed the synthesis and discussed some applications of starch graft copolymers Otey et al (Otey, F H , et al , Industrial Engineering Chemistry Products Research Development, 19, 592 (1980), Otey, F H , et al , Industrial Engineering Chemistry Products Research Development, 23, 284 (1984), and

Otey, R P , et al , Industrial Engineering Chemistry Products Research Development, 26, 1659 (1987)) blended starch with poly(ethylene-co-acrylic acid)(EAA) In these papers, the authors suggested the formation of hydrogen bonds between the carboxylic group in EAA and the hydroxyl group in starch Increasing the level of starch decreased the percentage elongation of the film and increased the diffusion rate of water Similar complexes like EAA can also be formed with the hydroxyl groups of the polyethylene-vinyl alcohol (EVOH) copolymer Bloembergen et al have reported on blends and alloys containing lignocelluloses like starch, cellulose acetate etc U S Patent No 5,314,934 to Tomka et al provides a process to produce a polymer mixture essentially consisting of thermoplastically processable starch (up to 70-wt%) During this mixture process, an esterification reaction takes place between the maleic anhydride groups in the terpolymer with free hydroxyl groups in the starch These reactive blends can be blown into film with properties comparable to LDPE U S Patent No 5,234,977 to Bastioli et al discloses a material used for the product of biodegradable articles in film, sheet or fiber form, which can be produced by extrusion from a molten mass that includes a synthetic thermoplastic polymer and a destructured starch to which a boron containing compound such as boric acid has been added

[0014] U S Patent Nos 5,618,341, 5,679,145, 5,858,824, 6,168,857 and 6,231,970 to Andersen et al explain thermoplastic starch compositions that include a particulate filler and an optional fiber These compositions may be shaped into a wide variety of useful articles, such as sheets, films, containers and packaging materials The overall composition in this case is typically more environmentally friendly compared to conventional thermoplastic materials

[0015] U S Patent No 5,928,737 to Hammer et al discloses

thermoplastic starch compositions formed by heating granular starch with an additive and further reinforced with fiber and protein to form sausage casings

[0016] U S Patent No 6,521,147 to Arentsen et al provides a method and apparatus for manufacturing fiber-reinforced foamed paper-like products Further, U S Patent No 6,565,640 to Bengs et al provides compositions based on starch and/or modified starch and comprising plasticizers which can be processed thermoplastically to give shaped articles which are biodegradable and physiologically non-hazardous These articles may be used as packaging or casing for food or drink or pharmaceutical products, or also for the controlled release of active substances, or else for producing temporary protective coatings

[0017] More recently, U S Patent No 6,709,526 to Bailey et al provides compositions containing starch, a polymer that is substantially compatible with starch and has a weight-average molecular weight of at least 500,000 g/mol such that the polymer forms effective entanglements or associations with neighboring starch molecules, and preferable at least one additive to improve melt flow and melt processability The composition is especially suitable for uniaxial and biaxial extensional processes to make fibers, films, foams and like products

[0018] The prior art on biodegradable materials and blends is restricted to starch-based materials in which the starch component is hydrophilic (water sensitive) No prior art exists on blends containing starch oil graft copolymer products and their biofiber reinforced composites as fully biodegradable products which are readily processable on conventional plastics processing equipment such as extruders injection molders, etc

OBJECTS

[0019] It is an object of the present invention to achieve good processability and mechanical properties with a novel starch graft co-polymer product. It is further an object to provide such processable products which are also biodegradable. It is also an object to provide new starch-based materials which utilize agricultural resources and return those resources to nature in an environmentally sound manner. These and other objects will become increasingly apparent by reference to the following description. The substance and advantages of the present invention will become increasingly apparent by reference to the following description and the drawings.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0020] The present invention provides new biobased polymeric materials which are sustainable and environmentally responsible. The present invention describes a method of preparing a blend system which is compatibilized and contains fully biodegradable components for making moldable products. The compatibilized blend system has been designed and engineered by blending biodegradable, starch-vegetable oil graft copolymers with biofibers and optionally biodegradable aliphatic and aliphatic-aromatic copolymers of polyesters. Examples of biodegradable polyesters include poly(caprolactone) (PCL), poly(vinylacetate-co-vinylalcohol) (PVAc/VA), poly(lactic acid) or polylactide (PLA), poly(glycolic acid) or polyglycolide (PGA), and related like polybutylene adipate coterphthalate (PBAT), copolyesters including the various combinations of stereoisomers, bacterial and synthetic poly(beta-hydroxybutyrate) (PHB), Poly(beta-hydroxybutyrate-co-beta-hydroxyvalerate) (PHB/V), and other poly(beta-hydroxyalkanotes) (PHA).

[0021] The present invention provides a preferred method for obtaining starch-vegetable oil graft copolymer formed by

reacting starch with a vegetable oil in the presence of a plasticizer using free-radical initiator and further reinforcing it with a fiber and optionally biodegradable polyester. The plasticizer is selected from the group including a variety of biodegradable esters miscible with the starch ester and polyester. These products are readily processable, and have good mechanical properties. Most importantly, the polymers are fully biodegradable and after their end-use can be composted to produce valuable soil amendment.

[0022] The present invention relates to a biodegradable starch-vegetable oil graft copolymer composition which is a reactively blended mixture comprising a granular starch, a vegetable oil or a derivative thereof comprising a modifier reactive with the starch, and a plasticizer. The present invention relates to the composition wherein the granular starch is selected from the group consisting of cornstarch, potato starch, tapioca starch, rice starch, wheat starch, cassava starch and high amylase cornstarch. Preferably the starch in the mixture is 5% to 90% by weight. Preferably the starch has a moisture content of about 0.5% to 15% by weight of the starch. Preferably the starch is in a pulverized form. Preferably the starch is chemically modified with the modifier. Generally the vegetable oil is unsaturated and is selected from the group consisting of fatty acids and esters. The derivatives of vegetable oil are generally reactive in the composition. Epoxylated, maleated and hydroxylated vegetable oils are the most preferred. Preferably the vegetable oil is selected from the group consisting of corn oil, soybean oil, maleated soybean oil and epoxidized soybean oil and mixtures thereof. Preferably the vegetable oil is 1% to 10% by weight of the composition. Preferably the plasticizer is a polyhydric alcohol in an amount between 10 to 40 wt-% of the total of the composition.

13

Preferably a free-radical peroxide initiator is provided in the mixture, and wherein the free-radical initiator is 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (LUPEROX 101) Preferably a free radical peroxide initiator is provided in the mixture in an amount between about 0.01 to 3-wt% of the total weight of the composition. Preferably the composition comprises a fiber, and wherein the fiber is selected from the group consisting of cotton, wood, flax, abaca, sisal, ramie, hemp, and bagasse. Preferably the fiber has an aspect ratio of at least about 10:1. Preferably the fiber is present in an amount between about 3% to 80% by weight of the composition. Preferably the composition comprising the modifier which is selected from the group consisting of cyclic or dibasic acid and anhydrides thereof. Preferably the modifier is present in the composition in amount of about 0.1 to about 10% by weight of the starch. Preferably the composition comprises a biodegradable polyester selected from the group consisting of poly(caprolactone) (PCL), poly(vinylacetate-co-vinylalcohol) (PVAc/VA), poly(lactic acid) or polylactide (PLA), poly(glycolic acid) or polyglycolide (PGA), poly(beta-hydroxyalkanoates) (PHA), and aliphatic aromatic copolyesters, like polybutylene adipate coterphthalate (PBAT). Preferably the biodegradable polyester is 1% to 60% by weight of the composition.

[0023] The present invention further relates to a process for producing a biodegradable starch vegetable oil copolymer composition which comprises reactively blending a mixture of a granular starch, a vegetable oil or a derivative thereof comprising a modifier reactive with the starch, and a plasticizer in a reactor, and removing the composition from the reactor to produce the composition.

[0024] Preferably the reactor is an extruder. Preferably the vegetable oil derivative is a maleated vegetable oil.

Preferably the mixture further comprises a filler Preferably the filler is a natural fiber Preferably the plasticizer is a solvent for the mixture

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

[0025] Figure 1 illustrates the screw configuration used in the synthesis of starch-vegetable oil graft copolymers by reactive extrusion processing The screw of length 12 5 D is followed by the screw of length 15 5 D and then finally by the screw of length 12 D D is 30 mm

[0026] Figure 2 shows the FTIR scan of extracted product confirming reactivity between starch and corn oil in the synthesis of starch-corn oil graft copolymers FTIR scans for pure starch and corn oil are also shown as a comparison

[0027] Figure 3 shows the FTIR scan of extracted product confirming reactivity between starch and maleated corn oil in the synthesis of starch-corn oil graft copolymers (absence of free-radical initiator)

[0028] Figure 4 shows the ESEM (scanning electron microscope) image of regular corn starch

[0029] Figure 5 shows the ESEM image of starch-maleated corn oil graft copolymer produced by reactive extrusion processing

[0030] Figure 6 depicts the ESEM image of fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer

[0031] Figure 7 shows the ESEM image of fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymers containing polycaprolactone polyester

[0032] Figure 8 is a bar graph showing the tensile strength properties of various fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer blends as explained in Examples 5-9

[0033] Figure 9 is a bar graph showing the break elongation properties of various fiber reinforced starch-vegetable oil

graft copolymer blends as explained in Examples 5-9

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0034] The present invention provides a biodegradable moldable product wherein, generally, the product is prepared by introducing a reinforcing fiber and an optionally biodegradable polyester into a starch-vegetable oil graft copolymer matrix. Further, the starch-vegetable oil graft copolymer can be prepared by reactive-extrusion processing of starch, vegetable oil, plasticizer and a free-radical initiator.

[0035] The degree of substitution (DS) of a polymer is the (average) number of substituent groups attached per base unit (in the case of condensation polymers) or per monomeric unit (in the case of additional polymers). The term has been used mainly in cellulose chemistry where each anhydroglucose unit has three reactive (hydroxyl) groups. Degree of substitution can then range from zero (cellulose itself) to three (fully substituted cellulose). The same chemistry applies herein to starch wherein each glucose moiety has three reactive hydroxyl sites.

[0036] Starch $(C_6H_{10}O_5)_n$ is a mixture of linear (amylose) and branched (amylopectin) polymers. Amylose is essentially a linear polymer of $\alpha(1\rightarrow4)$ linked D-glucopyranosyl units. Amylopectin is a highly-branched polymer of D-glucopyranosyl units containing $\alpha(1\rightarrow4)$ linkages, with $\alpha(1\rightarrow6)$ linkages at the branch points. The granular starch was obtained from Corn Products, Inc. (Illinois) from the country of Brazil. Various other starches, such as potato starch, tapioca starch, rice starch, wheat starch, cassava starch, and other starches familiar to those skilled in the art can be utilized in accordance with the present invention. Compositions having increased levels of linear starch polymers are most likely to

be the correct choice in terms of processability, molding and mechanical properties

[0037] The starch-vegetable oil graft copolymer compositions of the present invention comprises what is considered in the art to be a specialty starch, preferably having an amylose content greater than 50% and most preferably greater than 70%. The degree of substitution preferably ranges from 0.001 to 1 DS and more preferably from 0.01 to 0.05 DS.

[0038] Modified starches are particularly useful in this invention. By chemically modified, it is meant that the starch can be derivatized or modified by typical processes known in the art, e.g. esterification, etherification, oxidation, acid hydrolysis, crosslinking and enzyme conversion. Typically, modified starches include esters, such as the acetate and half-esters of dicarboxylic acids, particularly the alkylsuccinic acids, ethers, such as the hydroxyethyl and hydroxypropyl starches and cationic starches such as starch modified with 2-diethylaminoethyl chloride (DEC) and starch modified with quaternary ammonium reagents such as 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride, starches oxidized with hypochlorite, starches reacted with crosslinking agents such as phosphorus oxychloride, epichlorohydrin, and phosphate derivatives prepared by reaction with sodium or potassium orthophosphate or tripolyphosphate and combinations thereof. These and other conventional modifications of starch are described in publications such as "Starch Chemistry and Technology", Second Edition, Edited by Roy L. Whistler, et al., Chapter X, Starch Derivations Production and Uses by M. W. Rutenberg, et al., Academic Press, Inc., (1984). The starch component in the blend is 5% to 90% by weight, preferably from 50% to 80% by weight.

[0039] The aforementioned starches and starch esters can be made into a wide range of starch-vegetable oil graft copolymers.

using a wide variety of oils. The oils pertaining to this invention are unsaturated fatty acids (triglycerides) obtained from plant based resources. The preferred oils are corn, soybean and mixtures thereof and their maleated and epoxidized versions. The concentration of the oils in the starch-vegetable oil graft copolymers is 1% to 10% by weight, preferably between 2% to 5% by weight.

[0040] A plasticizer which is a polyhydric alcohol, which is well known to those skilled in the art, can be added to the composition to achieve greater material processability and product flexibility. An obvious requirement of these plasticizers is that they are biodegradable. Optional plasticizers are well known in the art. Typical plasticizers are water, dihydric, trihydric, polyhydric alcohols, and their derivatives. Some examples are ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, glycerol esters, erythritol, pentaerythritol, sorbitol, and higher molecular weight plasticizers like poly glycerol and poly glycerol esters. Glycerol esters include glycerol monoacetate, diacetate, and triacetate. For the purpose of this invention, it is preferred that the plasticizers chosen have a boiling point sufficiently higher than the processing temperature in the extruder and be thermally stable. The preferred plasticizers are glycerol, glycerol esters, sorbitol, and mixture thereof. It is preferred that the amount of the plasticizer be in the range of 1 to 30% by weight of the total reactant mixture, preferably 15 to 30% by weight.

[0041] The free-radical initiator used in this invention was obtained from Aldrich Chemical (Wisconsin) and is 2,5-Bis (tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (LUPEROX 101, Aldrich, Wisconsin). Numerous other free radical initiators are known to those skilled in the art. The radical initiator is preferably added in an amount ranging between 0.01 to 10-wt% of

the total weight

[0042] It is highly desirable that these starch-vegetable oil graft copolymers be capable of forming biodegradable products with good mechanical properties which can be easily processed in conventional equipments like extruder and injection molder

[0043] These starch-vegetable oil graft copolymers are useful as matrices which can preferably be reinforced with fiber, modifiers and optional biodegradable polyester to form blends suitable to be injection molded

[0044] Preferred fibers include cotton, wood fibers (both hardwood or softwood fibers, examples of which include southern hardwood and southern pine), flax, abaca, sisal, ramie, hemp and bagasse because they readily decompose under normal conditions. The fibers have an aspect ratio of at least about 10:1, preferably greater than about 25:1, more preferably greater than about 100:1, and most preferably greater than about 250:1.

[0045] A wide range of fibers can optionally be used in order to improve the physical properties of the thermoplastic starch compositions of the present invention. As used in the specification and the appended claims, the terms "fibers" and "fibrous material" include both inorganic and organic fibers. Fibers may be added to the moldable mixture to increase the toughness, and fracture energy, as well as the flexural and tensile strengths of the resulting sheets and articles. Fibrous materials reduce the likelihood that the sheets, films or articles made from thermoplastic starch compositions will shatter when cross-sectional forces are applied. Accordingly, the concentration of fibers within the thermoplastic starch compositions of the present invention can be included in a broad range from 1% to about 60% by weight of the thermoplastic starch composition. Preferably, fibers will be included in an

amount in a range from about 10% to about 30% by weight of the thermoplastic starch composition

[0046] Reactive modifiers for the composition preferably are selected from the class of cyclic dibasic acid anhydrides such as maleic, succinic, itaconic, phthalic and combinations thereof. Other modifiers include phthalic acid derivatives like diethyl phthalate, dimethyl phthalate, and dioctyl phthalate, phosphoric acid derivatives like triethyl phosphate, tributyl phosphate, and trioctyl phosphate, glycerol, and glycerol esters, and sulfonic acid derivatives. The modifier is preferably present in amount of about 1% to about 10% by weight of the starch based reactant whereby to provide an acidic environment for the mixture.

[0047] Examples of biodegradable polyesters include poly(caprolactone) (PCL), poly(vinylacetate-co-vinylalcohol) (PVAc/VA), poly(lactic acid) or polylactide (PLA), poly(glycolic acid) or polyglycolide (PGA), and related copolyesters including the various combinations of stereoisomers, bacterial and synthetic poly(-hydroxybutyrate) poly(beta-hydroxybutyrate-co-beta-hydroxyvalerate) (PHB/V), and other poly(beta-hydroxyalkanoates) (PHA), and biodegradable aliphatic-aromatic copolyesters. The biodegradable polyester is incorporated in the final blend in an amount ranging from 0% to 60% by weight and preferably from 10% to 30% by weight.

[0048] The products of the present invention possess significant mechanical properties while still retaining their biodegradability. This is further achieved by engineering the appropriate degree of substitution and molecular weight of the starch-vegetable oil graft copolymers component, by blend composition, choice of polyester, modifier and fiber.

[0049] The present invention can be processed by various methods known in the art, such as extrusion pelletizing and injection molding. For example, the biodegradable fiber

reinforced starch-vegetable oil graft copolymers made in accordance with the present invention can be injection molded to give a variety of molded products

[0050] A typical reactive extrusion process to produce starch-vegetable oil graft copolymer in the presence of a plasticizer during free radical initiators is described hereafter 800 gm of regular corn-starch was pre-blended with 20 gm corn oil in a kitchen blender for 15 minutes Meanwhile, 200 gm of glycerol was mixed with 1.6 gm 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (LUPEROX 101) in a glass beaker The pre-blended mixture of starch and corn oil was further blended with the glycerol mixture and mixed for around 15 minutes This combined mixture was fed to the feed port of a twin-screw co-rotating CENTURY extruder (screw diameter 30 mm and L/D ratio 40) (Traverse City, MI) Vent port was kept open to remove moisture present A screw configuration as shown in Figure 1 was used for the reactive extrusion processing The processing conditions for the reactive extrusion modification of starch to form starch-vegetable oil graft copolymers are shown in Table 1

TABLE 1

ZONE	SET	ACTUAL	°C
ZONE 1	15	56	°C
ZONE 2	95	99	°C
ZONE 3	125	131	°C
ZONE 4	145	147	°C
ZONE 5	150	157	°C
ZONE 6	155	161	°C
ZONE 7	155	155	°C
ZONE 8	155	147	°C
ZONE 9	150	93	°C
DIE	145	145	°C
MELT TEMP		164	°C
MOTOR SPEED		120	RPM
TORQUE		40-50	%
PRESSURE		40-50	Pisa
FEEDER SPEED, CENTURY			%
FEEDER SPEED, M1N1			%
FEEDER SPEED, EXT			%

The extruded strand was collected in aluminum pans and air-cooled before being ground to a fine powder. The starch-vegetable oil graft copolymer was stored in an oven at 50°C to prevent entrainment of moisture.

[0051] A typical reactive extrusion process to produce biofiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer on the presence of optional modifiers such as maleic anhydride is described hereafter. The starch-vegetable oil graft copolymer (pre-blended with 1-wt% maleic anhydride) was blended with Solka floc (Cellulose based fiber) in a 70/30 ratio. The mixture was fed to the feed port of a twin-screw co-rotating CENTURY extruder (screw diameter 30 mm and L/D ratio 40). Vent

MSU 4 1-726
5/05/2005

port was kept open to remove moisture present. A screw configuration as shown in Figure 1 was used for the reactive extrusion processing. The processing conditions for the process are similar to the one described in Table 1. The extruded strand was air cooled before being palletized in line. The biofiber-reinforced composite is stored in an oven at 75°C to prevent entrainment of moisture.

[0052] Alternatively, the above two process steps can be combined into a one-step operation wherein the starch-vegetable oil graft copolymer is made in the first section of the extruder (LD of 20) followed by the downstream addition of the biofiber to produce biofiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer composites. The composite was injection molded to form test dog bone samples.

[0053] The Injection Molding conditions are shown in Table 2 for the two step process.

TABLE 2

ZONE	SET	ACTUAL	UNITS
ZONE 1	15	38	°C
ZONE 2	95	94	°C
ZONE 3	145	145	°C
ZONE 4	150	148	°C
ZONE 5	155	150	°C
ZONE 6	155	163	°C
ZONE 7	155	158	°C
ZONE 8	155	150	°C
ZONE 9	150	148	°C
DIE	145	146	°C
MELT TEMP		152	°C
MOTOR SPEED		150	RPM
TORQUE		15-20	%
PRESSURE			Pls
FEEDER SPEED, CENTURY			%
FEEDER SPEED, MINI			%
FEEDER SPEED, EXT			%

[0054] Starch-vegetable oil graft copolymer has been manufactured by the extrusion processing of starch with corn oil in the presence of glycerol as a plasticizer using LUPEROX 101 as a free radical initiator Basic characterizations such as thermal analysis, Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy (FTIR) have been completed Biofiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer have been manufactured by reactive extrusion processing as explained above in both a single step as well as a dual step process The biofiber composite has been injection molded to form dog bone test sample bars Mechanical properties have been determined

[0055] The effect of changing parameters such as corn oil

28

29

MSU 4 1-726
5/05/2005

concentration, type of oil, plasticizer type and concentration, temperature and pressure profiles, etc on the reactivity and processing of starch-vegetable oil graft copolymers can easily be determined Further changing the biofiber type or the biofiber addition content and comparing the processing and mechanical properties of the composite with commodity plastics starting from a molding composition is easily within the skill of the art Finally, the reactive extrusion processing of biofiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymers can be extended to an industrial scale-up for the manufacture of biodegradable articles for applications such as biodegradable forks, knives, spoons, golf tees and the like

[0056] The following experimental Examples specifically demonstrate the utility of the present invention for forming biodegradable products containing starch, vegetable oil, plasticizer, initiator fiber and biodegradable polyester

[0057] Examples of materials made in accordance with the present invention in compost experiments confirm biodegradability

EXAMPLES

Example 1

[0058] A starch modification reaction was carried out as follows

[0059] 740 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc) was mixed with 71.5 gm of corn oil (Corn Products, Inc) Further, 185.3 gm glycerol was mixed with 3.2 gm of 2,5-Bis (tert-butylperoxy)-2, 5-dimethylhexane (LUPEROX 101 (Aldrich)

The two mixtures were mixed in a blender for 15 minutes and extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40 The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 1 Screw configuration consisting of both conveying and

kneading elements was used and is shown in Figure 1 $DS = (162*W)/(100*M - (M-1)*W)$, where 162 represents the molecular weight of one anhydroglucose unit, W is the weight % of the substituent and M the molecular weight of the substituent. In our case, W=7.18 and M=870 g/mol. This translates to a theoretical DS value of 0.014 (i.e. one mol of corn oil per 100 glucose units). The starch-corn oil graft copolymer was extracted for 24 hours in a Soxhlet apparatus using Dichloromethane solvent. Corn oil reacted was found to be 60%. FTIR scan confirming reactivity is shown in Figure 2.

Example 2

[0060] A starch modification reaction following the procedure as explained in Example 1 was carried out as follows.

[0061] 740 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc.) was mixed with 71.5 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride). Further, 185.3 gm glycerol was mixed with 3.2 gm of 2,5-Bis (tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (LUPEROX 101 (Aldrich)). The two mixtures were mixed in a blender for 15 minutes and extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40. The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 1. Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1. $DS = (162*W)/(100*M - (M-1)*W)$, where 162 represents the molecular weight of one anhydroglucose unit, W is the weight % of the substituent and M the molecular weight of the substituent. In this case, W = 7.18 and M = 968 (870 of CO + 98 of MA). This translates to a theoretical DS value of 0.012 (i.e. one mol of corn oil per 100 glucose units). The starch-corn oil graft copolymer was extracted for 24 hours in a Soxhlet apparatus using Dichloromethane solvent. Maleated Corn oil reacted was

27 26

MSU 4 1-726
5/05/2005

found to be 52%

Example 3

[0062] A starch modification reaction following the procedure as explained in Example 1 was carried out as follows

[0063] 740 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc) was mixed with 74.7 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride) Further, 185.3 gm glycerol was added and the mixture was kneaded in a kitchen blender for 15 minutes and extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40. The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 1. Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1. $DS = \frac{(162 \cdot W)}{(100 \cdot M - (M-1) \cdot W)}$, where 162 represents the molecular weight of one anhydroglucose unit, W is the weight % of the substituent and M the molecular weight of the substituent. In this case, $W = 7.18$ and $M = 968$ (870 of CO + 98 of MA). This translates to a theoretical DS value of 0.012 (i.e. one mol of corn oil per 100 glucose units). The starch-corn oil graft copolymer was extracted for 24 hours in a Soxhlet apparatus using Dichloromethane solvent. Maleated Corn oil reacted was found to be 58%. FTIR scan confirmed reactivity even in the absence of Luperox 101 is shown in Figure 3.

Example 4

[0064] A starch modification reaction following the procedure as explained in Example 1 was carried out as follows

[0065] 770 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc) was mixed with 35 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride) Further 185.3 gm glycerol was added and the mixture was kneaded in a kitchen

blender for 15 minutes and extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a LD of 40. The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 1. Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1. $DS = 162*W / (100*M - (M-1)*W)$, where 162 represents the molecular weight of one anhydroglucose unit, W is the weight % of the substituent and M the molecular weight of the substituent. In this case, $W = 7.18$ and $M = 968$ (870 of CO + 98 of MA). This translates to a theoretical DS value of 0.006 (i.e. one mol of corn oil per 100 glucose units). The starch-corn oil graft copolymer was extracted for 24 hours in a Soxhlet apparatus using Dichloromethane solvent. Maleated Corn oil reacted was found to be 82%. ESEM images of pure starch and starch-vegetable oil graft copolymer are shown in Figures 4 and 5 respectively.

EXAMPLE 5

[0066] A one-step fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer reaction was carried out as follows:

[0067] 525 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc.) was first mixed with 15.7 gm maleic anhydride (Aldrich Chemical Company) and further mixed with 56 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride). Further, 175 gm glycerol mixed with 1.05 gm Luperox 101, was added, and the mixture was kneaded in a kitchen blender for 15 minutes. To this mixture was added 300 gm Kayocell (wood fiber) and further kneaded for 15 minutes. This mixture was extruded using CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40. The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 2. The vent port was kept open to remove unreacted maleic acid and water. Screw configuration

consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1. The extruded strand was palletized and stored in an oven at 100°C. The ESEM image of the blend shows good adhesion between the starch and the fiber and is shown in Figure 6. Injection molding conditions are shown in Table 3.

TABLE 3 Injection molding processing conditions in the synthesis of dog bone samples of fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymers

Temperature profile (All temperatures are in °F)

Nozzle	Zone 1	Zone 2	Zone 3
380	370	360	340
380	372	364	341

Oil temperature 104°F

Feed throat temperature 120°F

Hold pressure 800 psi

Pack pressure 1400 psi

Timer conditions

Inject high 10 sec

Pack 3 sec

Hold 3 sec

Cooling 45 sec

Extruder delay 16 sec

Open dwell 1 sec

Shot size 1 in

Shot velocity 0.3 in/s

Cushion 0.25 in

Transfer position 0.5 in

Mold temperature 125°F

Tensile properties of the injection molded articles were determined using INSTRON Mechanical Testing Equipment fitted

with a 1000 lbs load cell The crosshead speed was 1 inch per minute The samples were conditioned at 23°C and 50% Relative Humidity for 40 hours before being tested according to ASTM D-882 testing Tensile properties are depicted in Figure 8 and Figure 9

Example 6

[0068] A one-step fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer reaction was carried out as follows

[0069] 400 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc) was first mixed with 12 gm maleic anhydride (Aldrich Chemical Company) and further mixed with 56 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride) Further, 100 gm glycerol mixed with 0.8 gm Luperox 101, was added, and the mixture was kneaded in a kitchen blender for 15 minutes To this mixture was added 300 gm Kayocell (wood fiber) and 200 gm linear Polycaprolactone polymer (Dow Chemical (Midland, MI), TONE 787) and further kneaded for 15 minutes This mixture was extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40 The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 2 The vent port was kept open to remove unreacted maleic acid and water Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1 The extruded strand was palletized and stored in an oven at 100°C The ESEM image of the blend is shown in Figure 7 Injection molding conditions are shown in Table 4

TABLE 4 Injection molding processing conditions in the synthesis of dog bone samples of fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymers containing polyester or modified polyester

Temperature profile (All temperatures are in °F)

Nozzle	Zone 1	Zone 2	Zone 3
370	360	350	340
369	359	353	341

Oil temperature 110°F
Feed throat temperature 126°F
Hold pressure 900 psi
Pack pressure 1300 psi

Timer conditions
Inject high 10 sec
Pack 3 sec
Hold 2 sec
Cooling 70 sec
Extruder delay 16 sec
Open dwell 1 sec
Shot size 1.05 in
Shot velocity 1.25 in/s
Cushion 0.25 in
Transfer position 0.5 in
Mold temperature 70°F

Tensile properties of the injection molded articles were determined using INSTRON Mechanical Testing Equipment fitted with a 1000 lbs load cell. The crosshead speed was 1 inch per minute. The samples were conditioned at 23°C and 50% Relative Humidity for 40 hours before being tested according to ASTM D-882 testing. Tensile properties are depicted in Figure 8 and Figure 9.

Example 7

[0070] A one-step fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer reaction was carried out as follows

[0071] 400 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc) was first mixed with 12 gm maleic anhydride (Aldrich Chemical Company) and further mixed with 56 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride) Further 100 gm glycerol mixed with 0.8 gm LUPEROX 101, was added, and the mixture was kneaded in a blender for 15 minutes To this mixture was added 300 gm Kayocell (wood fiber) and 200 gm Eastman Polyester (EPE) (Poly butylenes (adipate-co-terephthalate) obtained from Eastman Chemicals) and further kneaded for 15 minutes This mixture was extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40 The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 2 The vent port was kept open to remove unreacted maleic acid and water Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1 The extruded strand was pelletized and stored in an oven at 100°C

Injection molding conditions are shown in Table 4 Tensile properties of the injection molded articles were determined using INSTRON Mechanical Testing Equipment fitted with a 1000 lbs load cell The cross head speed was 1 inch per minute The samples were conditioned at 23°C and 50% Relative Humidity for 40 hours before being tested according to ASTM D-882 testing Tensile properties are depicted in Figure 8 and Figure 9

EXAMPLE 8

[0072] A one-step fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer reaction was carried out as follows

[0073] 400 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc)

was first mixed with 12 gm maleic anhydride (Aldrich Chemical Company) and further mixed with 56 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride) Further, 100 gm glycerol mixed with 0.8 gm LUPEROX 101, was added, and the mixture was kneaded in a kitchen blender for 15 minutes To this mixture was added 300 gm Kayocell (wood fiber) and 400 gm linear Polycaprolactone polymer (Dow Chemical, TONE 787) obtained from Eastman Chemicals, Rochester, NY) and further kneaded for 15 minutes This mixture was extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40 The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 2 The vent port was kept open to remove unreacted maleic acid and water Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1 The extruded strand was palletized and stored in an oven at 100°C Injection molding conditions are shown in Table 4 Tensile properties of the injection molded articles were determined using INSTRON Mechanical Testing Equipment fitted with a 1000 lbs load cell The cross head speed was 1 inch per minute The samples were conditioned at 23°C and 50% Relative Humidity for 40 hours before being tested according to ASTM D-882 testing Tensile properties are depicted in Figure 8 and Figure 9

EXAMPLE 9

[0074] A one-step fiber reinforced starch-vegetable oil graft copolymer reaction was carried out as follows

[0075] 1810 gm of granular corn-starch (Corn Products, Inc) was first mixed with 54.3 gm maleic anhydride (Aldrich Chemical Company) and further mixed with 127 gm of maleated corn oil (1 mole of maleated corn oil contains one mole of maleic anhydride) Further, 603 gm glycerol mixed with 3.62 gm

24

33

MSU 4 1-726
5/05/2005

LUPEROX 101, was added, and the mixture was kneaded in a kitchen blender for 15 minutes. To this mixture was added 1088 gm SOLKA FLOX (Cellulose fiber, obtained from International Fiber Corporation) and further kneaded for 16 minutes. This mixture was extruded using a CENTURY twin-screw co-rotating extruder with a screw diameter of 30 mm and a L/D of 40. The temperature profile and the extrusion processing conditions are shown in Table 2. The vent port was kept open to remove unreacted maleic acid and water. Screw configuration consisting of both conveying and kneading elements was used and is shown in Figure 1. The extruded strand was palletized and stored in an oven at 100°C. Injection molding conditions are shown in Table 5.

TABLE 5 Injection molding processing conditions in the synthesis of dog bone samples of cellulose fiber (SOLKA FLOC) reinforced starch-vegetable oil graft copolymers

Temperature profile (All temperatures are in °F)

Nozzle	Zone 1	Zone 2	Zone 3
380	370	360	340
376	373	366	341

Oil temperature 110°F

Feed throat temperature 126°F

Hold pressure 800 psi

Pack pressure 1400 psi

Timer conditions

Inject high 10 sec

Pack 3 sec

Hold 3 sec

Cooling 45 sec

35

34

MSU 4 1-726
5/05/2005

Extruder delay 16 sec
Open dwell 2 sec
Shot size 1 in
Shot velocity 0.7 in/s
Cushion 0.25 in
Transfer position 0.5 in
Mold temperature 130°F

Tensile properties of the injection molded articles were determined using INSTRON Mechanical Testing Equipment fitted with a 1000 lbs load cell. The crosshead speed was 1 inch per minute. The samples were conditioned at 23°C and 50% Relative Humidity for 40 hours before being tested according to ASTM D-882 testing. Tensile properties are depicted in Figure 8 and Figure 9.

[0076] The above examples demonstrate that the present invention provides new starch-vegetable oil based graft copolymers and their fiber reinforced composites which utilize agricultural resources that is biobased and biodegradable. The polymeric materials made in accordance with the present invention is sustainable and environmentally compatible, this being achieved by designing and engineering fully biodegradable materials that are thermoplastic, yet breakdown under appropriate environmental conditions in a manner similar to their lignocellulosic counterparts.

[0077] It is intended that the foregoing description be only illustrative of the present invention and that the present invention be limited only by the hereinafter appended claims.

WE CLAIM

- 1 A biodegradable starch-vegetable oil graft copolymer composition which is a reactively blended mixture comprising a granular starch, a vegetable oil or a derivative thereof comprising a modifier reactive with the starch, and a hydroxylated plasticizer
- 2 The composition of Claim 1 wherein the granular starch is selected from the group consisting of cornstarch, potato starch, tapioca starch, rice starch, wheat starch, cassava starch and high amylase corn starch
- 3 The composition of Claim 1 wherein the starch in the mixture is 5% to 90% by weight
- 4 The composition of Claim 1 wherein the starch has a moisture content of about 0.5% to 15% by weight of the starch
- 5 The composition of Claim 1 wherein the starch is in a pulverized form
- 6 The composition of Claim 1 wherein the starch is chemically modified with the modifier
- 7 The composition of Claim 1 wherein the vegetable oil is a derivative which is epoxylated, hydroxylated or maleated
- 8 The composition of Claim 1 wherein the vegetable oil is selected from the group consisting of corn oil, soybean oil, maleated soybean oil and epoxidized soybean oil and mixtures thereof

37

36

MSU 4 1-726
5/05/2005

- 9 The composition of Claim 1 wherein the vegetable oil is 1% to 10% by weight of the composition
- 10 The composition of Claim 1 wherein the plasticizer is a polyhydric alcohol in an amount between 10 to 40 wt-% of the total of the composition
- 11 The composition of Claim 1 wherein a free-radical peroxide initiator is provided in the mixture
- 12 The composition of Claim 11 wherein the free-radical initiator is 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (LUPEROX 101)
- 13 The composition of Claim 11 wherein a free radical peroxide initiator is provided in the mixture in an amount between about 0.01 to 3-wt% of the total weight of the composition
- 14 The composition of Claim 1 further comprising a fiber
- 15 The composition of Claim 14 wherein the fiber is selected from the group consisting of cotton, wood, flax, abaca, sisal, ramie, hemp, and bagasse
- 16 The composition of Claim 15 wherein the fiber has an aspect ratio of at least about 10:1
- 17 The composition of Claim 12 wherein the fiber is present in an amount between about 3% to 80% by weight of the composition

38 37

MSU 4 1-726
5/05/2005

- 18 The composition of Claim 1 comprising the modifier which is selected from the group consisting of cyclic or dibasic acid and anhydrides thereof
- 19 The composition of Claim 18 wherein the modifier is present in the composition in amount of about 0.1 to about 10% by weight of the starch
- 20 The composition of Claim 1 further comprising a biodegradable polyester selected from the group consisting of poly(caprolactone) (PCL), poly(vinylacetate-co-vinylalcohol) (PVAc/VA), poly(lactic acid) or polylactide (PLA), poly(glycolic acid) or polyglycolide (PGA), poly(beta-hydroxyalkanoates) (PHA), and aliphatic aromatic copolyesters
- 21 The composition of Claim 20 wherein the biodegradable polyester is 1% to 60% by weight of the composition
- 22 A process for producing a biodegradable starch vegetable oil copolymer composition which comprises
 - (a) reactively blending a mixture of a granular starch, a vegetable oil or a derivative thereof comprising a modifier reactive with the starch, and a plasticizer in a reactor, and
 - (b) removing the composition from the reactor to produce the composition
- 23 The process of Claim 22 wherein the reactor is an extruder

34

38

MSU 4 1-726
5/05/2005

- 24 The process of Claim 22 wherein the vegetable oil derivative is a maleated vegetable oil
- 25 The process of Claim 22 wherein the mixture further comprises a fiber
- 26 The process of Claim 22 wherein the plasticizer is a polyhydric alcohol

40 39

MSU 4 1-726
5/05/2005

ABSTRACT

A new starch-vegetable oil graft copolymer, wherein the vegetable oil has been reacted onto the starch backbone using thermal or free radical initiators has been produced in a twin-screw co-rotating extruder. The starch-vegetable oil graft copolymer can further be reinforced with biofiber in the presence of an optional modifier such as maleic anhydride by reactive extrusion processing to form composites suitable to be injection molded into biodegradable articles.

4/

40

Screw Configuration used in the synthesis of starch-vegetable oil graft copolymers by reactive extrusion processing

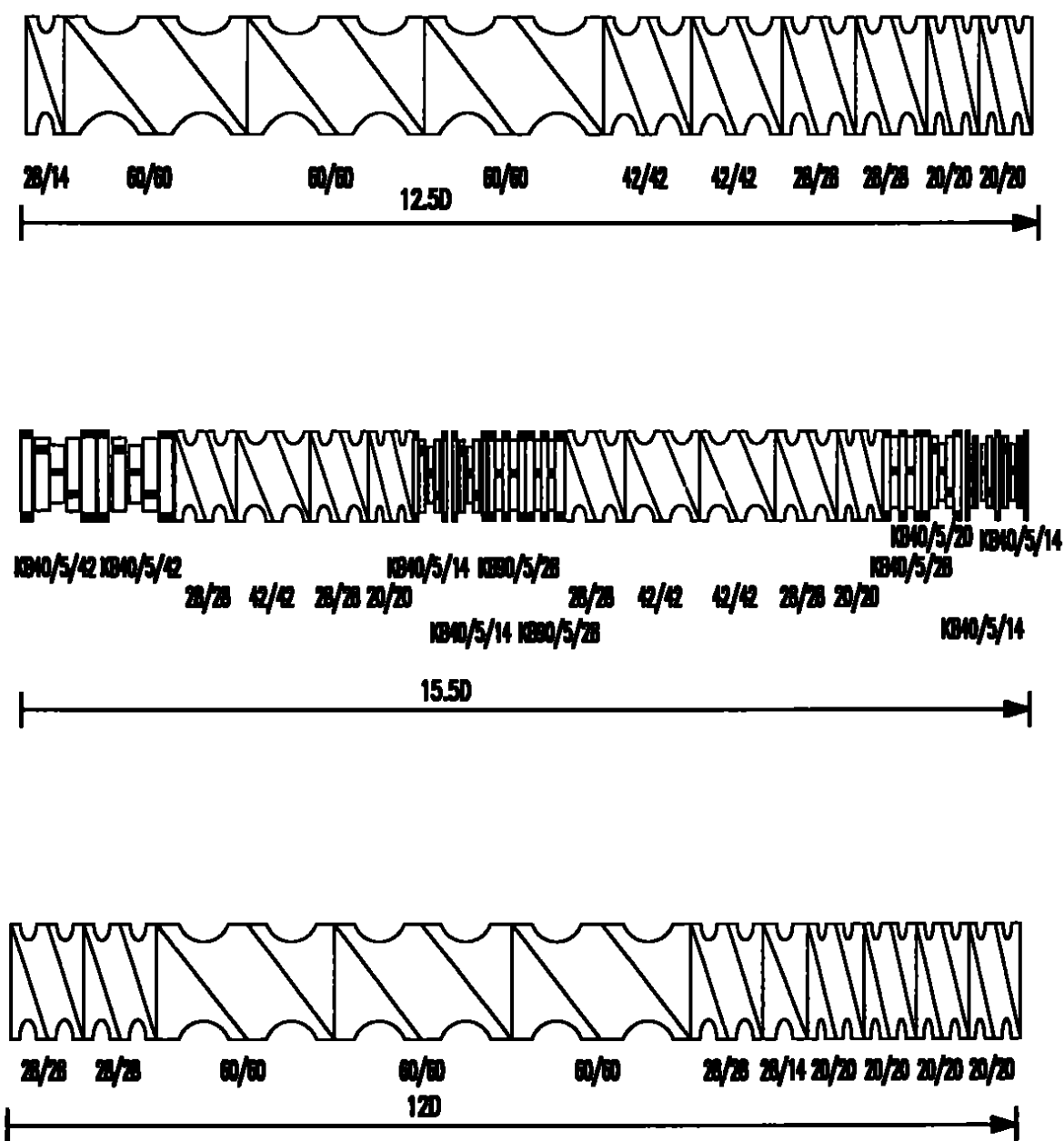


FIG. 1

42 ul

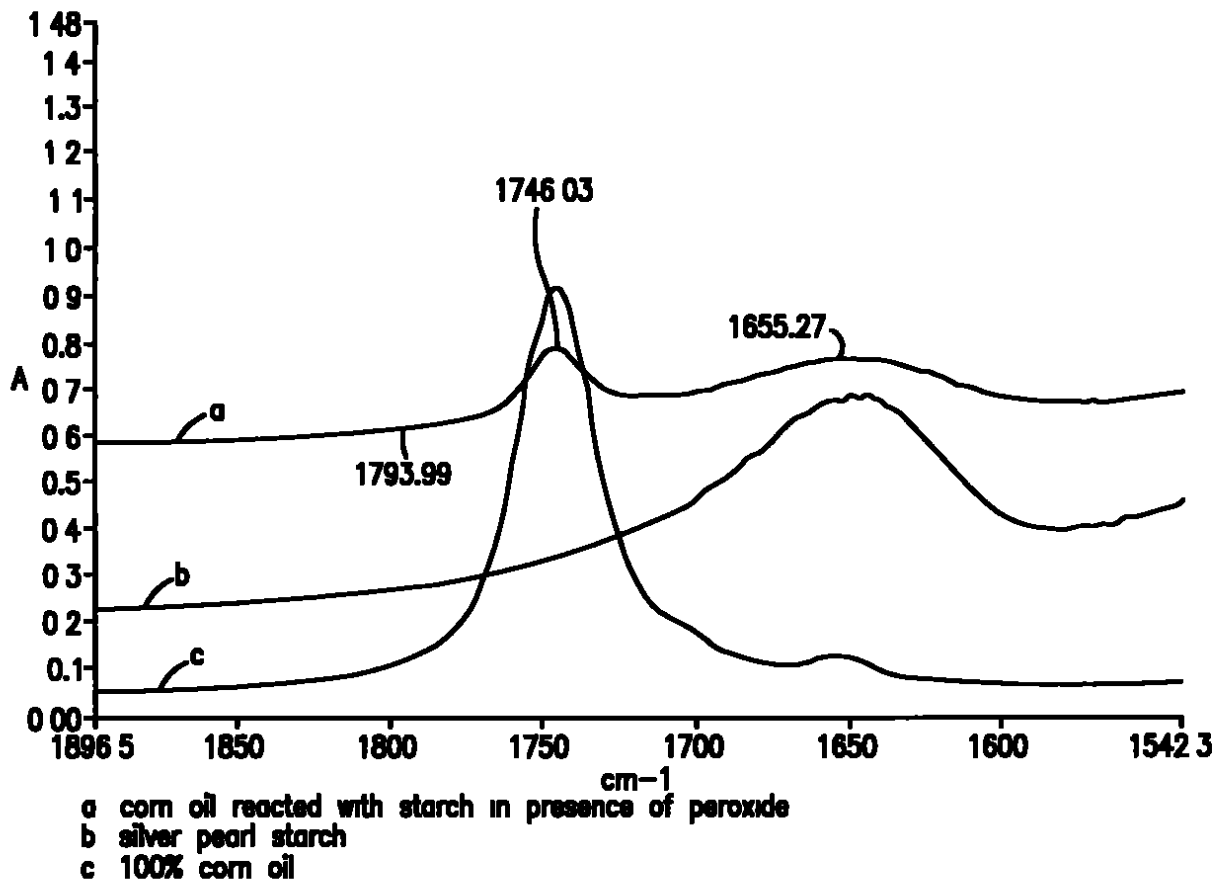


FIG. 2

47

42

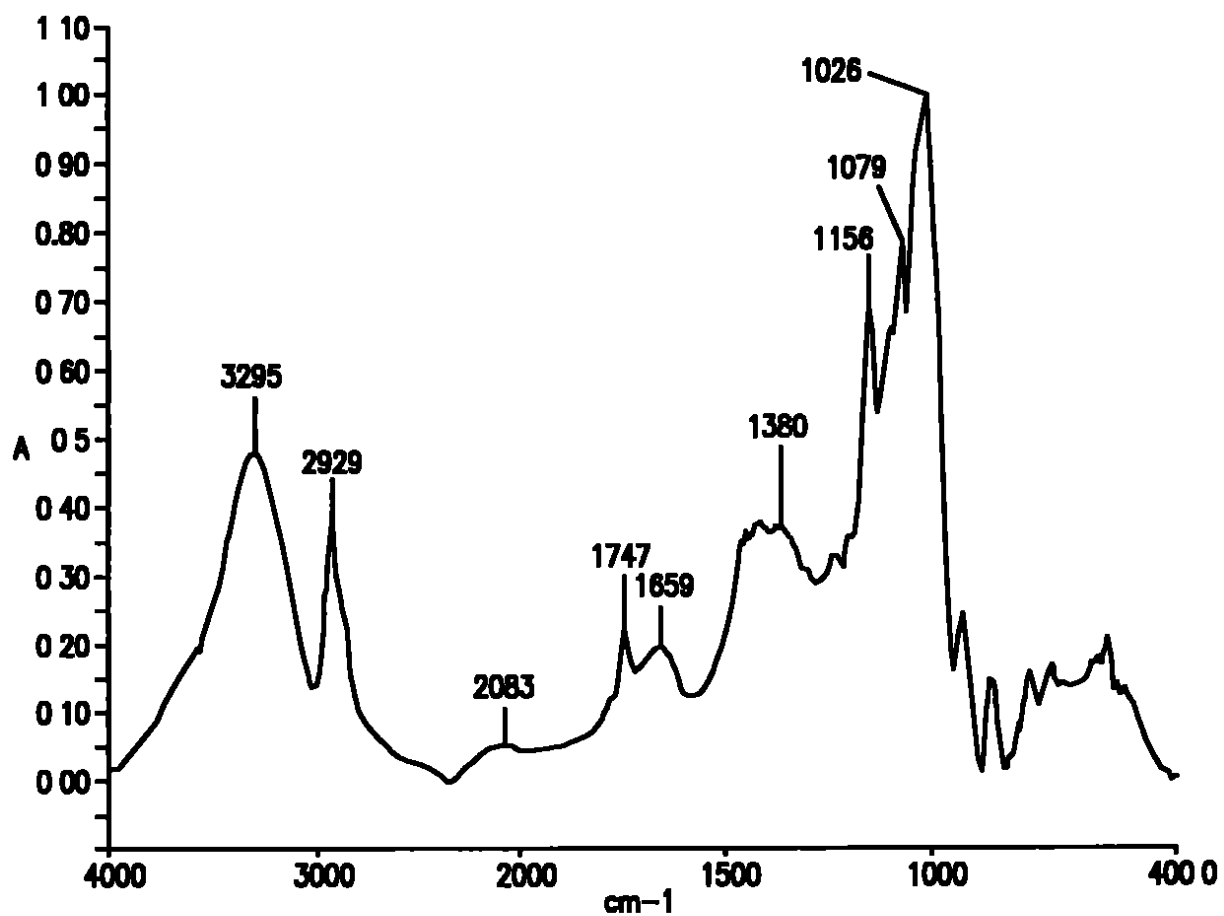


FIG. 3

44

43

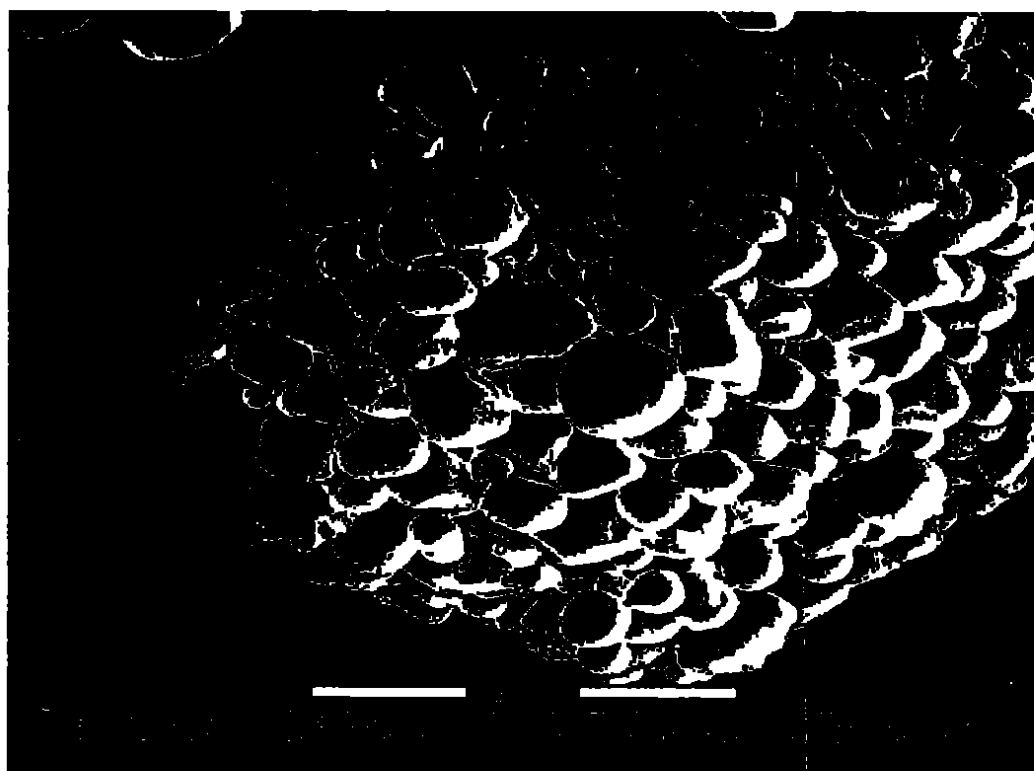


FIG. 4

45 44

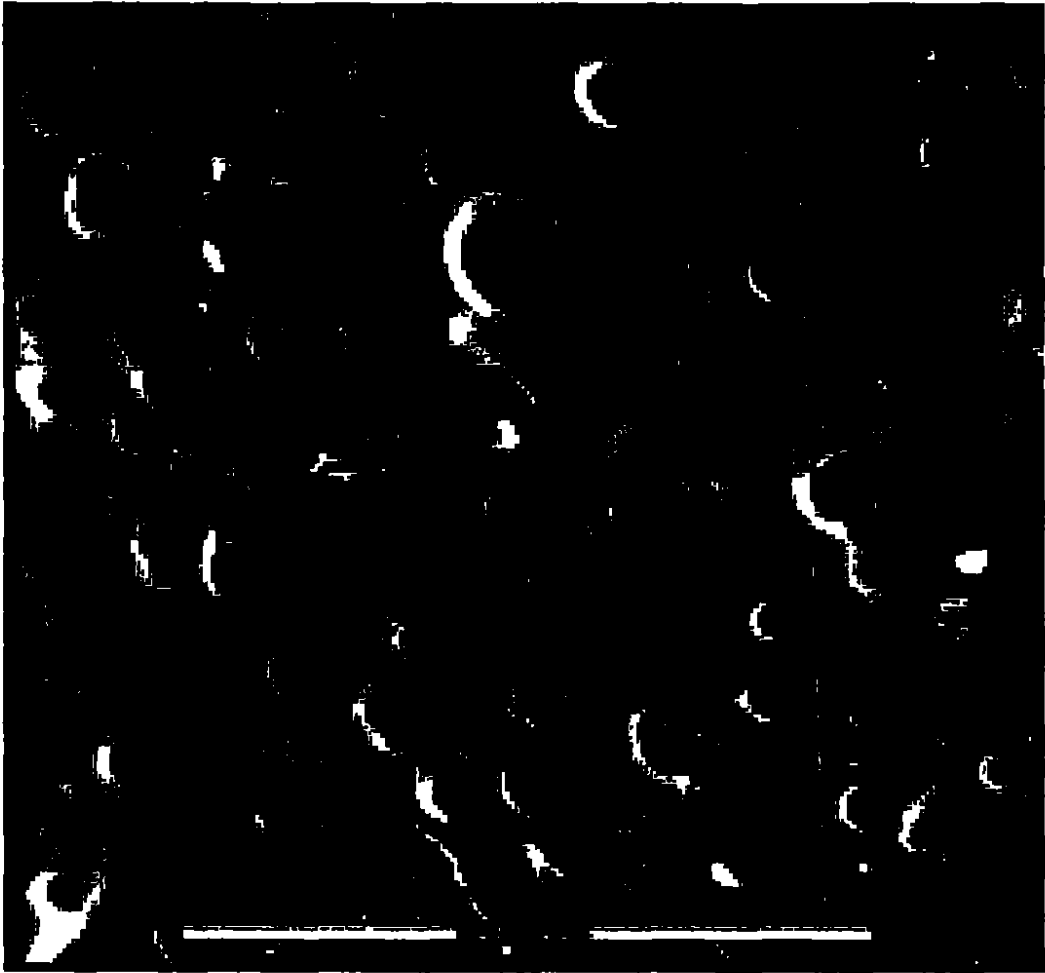


FIG. 5

~~46~~ 49



FIG. 6

47/40

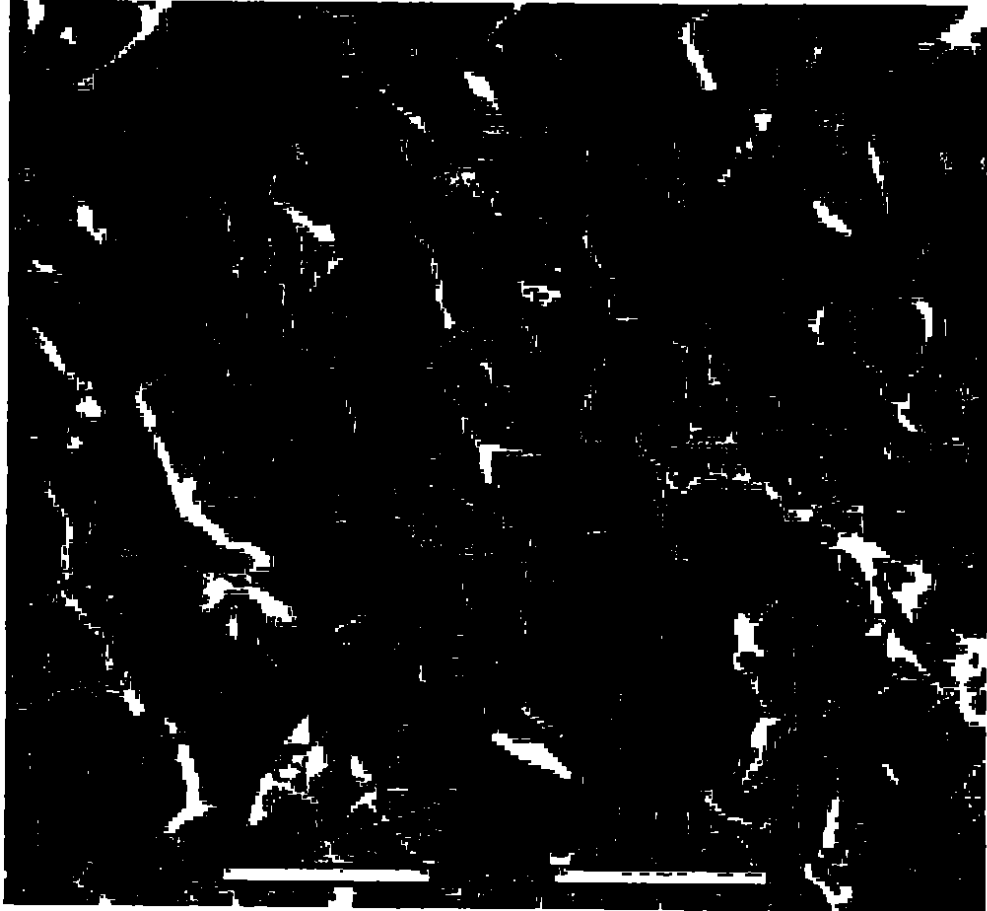


FIG. 7

48 47

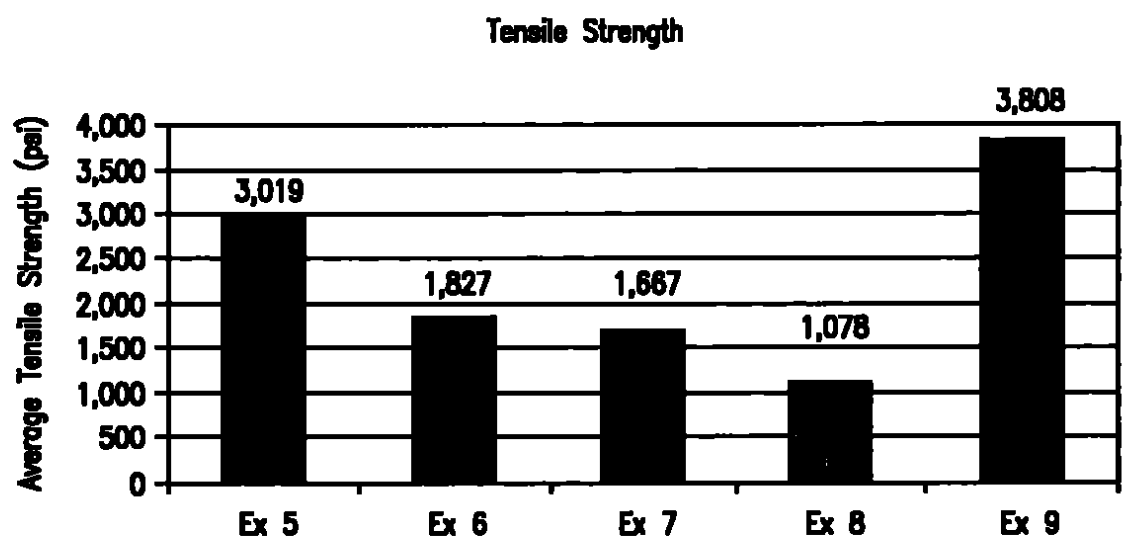


FIG. 8

99/48

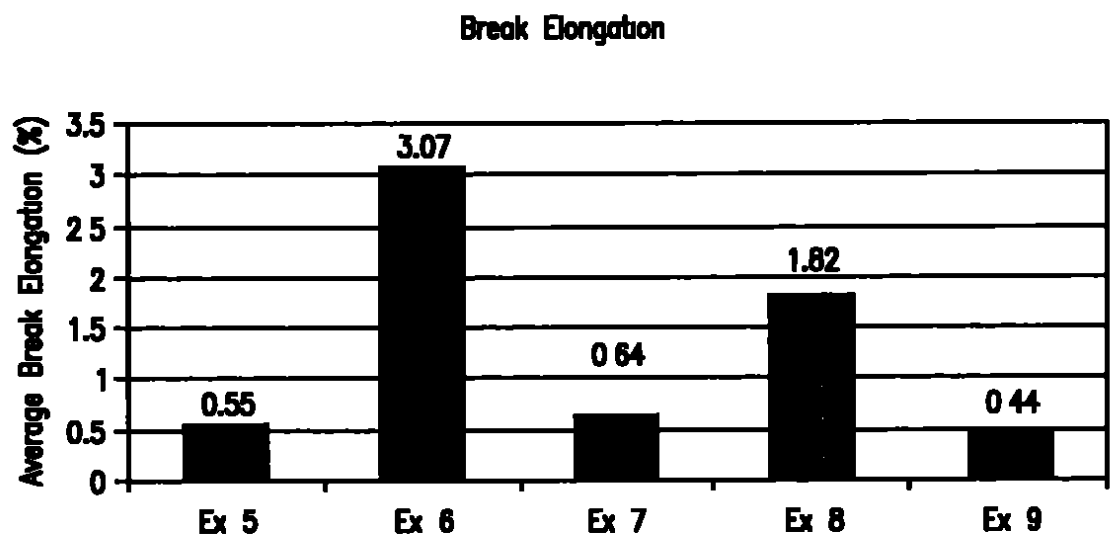


FIG. 9

**COPOLÍMEROS DE INJERTO DE ACEITE VEGETAL -
ALMIDÓN Y SUS COMPUESTOS DE BIOFIBRA, Y UN PROCESO
PARA SU MANUFACTURA**

REFERENCIA CRUZADA A APLICACIONES RELACIONADAS

[0001] No se aplica

**DECLARACIÓN CON RESPECTO A INVESTIGACIÓN O
DESARROLLO PATROCINADOS CON RECURSOS FEDERALES**

[0002] No se aplica

DECLARACIÓN CONCERNIENTE A DERECHOS DEL GOBIERNO

[0003] No se aplica

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

(1) Campo de la invención

[0004] Esta invencion se refiere a la preparacion de copolímeros de injerto de aceite vegetal – almidón, termoplásticos, y a composiciones moldeables que contienen una biofibra reforzada en la matriz de copolimero de injerto de aceite vegetal - almidon, las cuales son preferiblemente biodegradables Mas específicamente, la presente invencion se relaciona con un proceso de elaborar mezclas de copolimero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con biofibra, que pueden moldearse por inyección para obtener productos los cuales son totalmente biodegradables, se procesan facilmente y poseen excelentes propiedades mecánicas

(2) Descripcion del Arte Relacionado

[0005] Tradicionalmente, los plásticos se han formulado para obtener como resultado materiales polimericos fuertes, livianos, durables y bio-resistentes Es la durabilidad e indestructibilidad lo que hace al plástico el material de elección para multiples aplicaciones Sin embargo, estas mismas propiedades se convierten en problemas cuando los plasticos ingresan en la corriente de desechos La tendencia reciente es crear plásticos

biodegradables, habiéndose comercializado la mayoría de tales plásticos por primera vez a mediados de la década de los años 80 (Barenberg, S A , y *colaboradores*, "Degradable Materials Perspectives, Issues and Opportunities" (1990 y Vert, M, y *colaboradores*, "Biodegradable Polymers and Plastics" (1992))

[0006] Entre los primeros plasticos 'biodegradables' fabricados se encontraban mezclas de poliolefinas no biodegradables con almidón, las cuales, bajo las condiciones más favorables, solo eran parcialmente biodegradables (Gilmore, D F , y *colaboradores*, "The Fate of 'Biodegradable' Plastics in municipal Leaf Compost", J Industr Microbiol 10, 199-206 (1992), Barak, Y , y *colaboradores*, J Environ Qual , 20 173 (1991), Krupp, L R , y *colaboradores*, Environ Sci Techol 26 193 (1992), y Swanson, C L , y *colaboradores*, J Environm Polymer Degrad 1(2), 155-165 (1993) Estos plásticos no son compatibles con las infraestructuras de gestion de residuos solidos, tales como el compostaje Mas aun, en ese entonces, las infraestructuras apropiadas capaces de manejar biodegradables no existian En vez del compostaje, estos productos terminaban por lo general en rellenos sanitarios

[0007] Los rellenos, en general, son una eleccion inadecuada como depósito de desechos plásticos y orgánicos Los rellenos son hoyos cubiertos con una capa plástica, diseñados para retardar la biodegradación, que no permiten la entrada de humedad, o muy poca, y con actividad microbiana mínima Los residuos orgánicos, tales como césped y desechos del mantenimiento de zonas verdes ("*yard waste*"), papel, y desechos alimenticios no deben sepultarse en tales rellenos para preservarse para la posteridad Por consiguiente, existe una tendencia creciente a desviar estos materiales a plantas de compostaje, que les permiten biodegradarlos para producir humus o compost. Este compost puede utilizarse entonces como un aditivo del suelo, valioso para crecimiento de nuevas plantas

[0008] Cuando los plásticos se diseñan para ser biodegradables, utilizando recursos renovables como el principal componente de materia prima, los plásticos pueden convertirse en parte de una solucion

ecológicamente válida

[0009] La biodegradación de materiales naturales produce como el producto principal un compost valioso, además de agua y dióxido de carbono. Tal dióxido de carbono es fijo o neutro y, por lo tanto, no contribuye a aumentar los gases de efecto invernadero.

[0010] La Patente de los Estados Unidos No 5,095,054 a Lay y *colaboradores* (1992) divulga el empleo de agua como un plastificante para el almidón (designada como "desestructuración" del almidón) con el fin de hacer procesable el material en, por ejemplo, una extrusora. Los productos derivados de él tienden a presentar el problema de una pérdida rápida de agua al ambiente mediante evaporación. Como resultado, este tipo de material tiende a volverse quebradizo con la edad. Además, estos materiales son altamente sensibles al agua, lo cual es un aspecto indeseable en la mayoría de las aplicaciones de productos termoplásticos. Para abordar este problema de la sensibilidad al agua, la patente incluye asimismo varias mezclas de almidón desestructurado con una variedad de plásticos sintéticos a base de petróleo. Tales composiciones de mezcla, junto con anteriores poliolefinas con carga de almidón, son, bajo las condiciones más favorables, únicamente bio-desintegrables y no completamente biodegradables. Las composiciones de poliolefinas-almidón han sido descritas por el grupo Fertec (Solicitud Internacional de Patente PCT WO 92/14782, Bastioli, y *colaboradores* "Biodegradable Compositions Based on Starch and Thermoplastic Polymers", Novamont S P A, (1992), Solicitud Internacional de Patente PCT WO 91/02025, C Bastioli, y *colaboradores*, "A Polymer Composition including Destructured Starch and an Ethylene Copolymer", Novamont S P A (1991) (Véase igualmente WO 91/02023 y WO 91/02024)).

[0011] La Patente de los Estados Unidos No 4,873,270 a Aime y *colaboradores*, (1989), describe mezclas de poliuretano con, por ejemplo, cloruro de polí(vinilo) y un carbohidrato, tal como harina de papa. Las Patentes de los Estados Unidos No 3,850,862 y 3,850,863 a Clendinning y *colaboradores* (1974), divulgan mezclas de un producto naturalmente

biodegradable, tal como corteza de árbol, proteína, almidón, turba, aserrín, etc, con un polímero de dialcanoilo (Patente No 3,850,862) tal como poli(alquilen adipato), o con un polímero de oxialcanoilo (Patente No 3,850,863), tal como poli(caprolactona) La Patente de los Estados Unidos No 4,863,655 a Lacourse y *colaboradores* (1989) divulga un almidón con alto contenido de amilasa, soluble en agua, que contiene alcohol poli(vinílico) Este tipo de almidón modificado es altamente hidrófilo y soluble en agua, el almidón contiene alrededor de 5% en peso de óxido de propileno correspondiente a un grado teórico de sustitución de 0.19 Éste es un grado de sustitución muy bajo comparado con el grado de sustitución máximo del almidón que es 3.0, de acuerdo con los tres grupos hidroxilo, disponibles en la unidad de repetición anhidroglucosa El alcohol poli(vinílico) usado típicamente como un componente de mezcla contribuye además a la naturaleza sensible al agua de estos materiales

[0012] Como se discutió anteriormente, las composiciones de mezcla del arte previo son, bajo las condiciones mas favorables, bio-desintegrables y no completamente biodegradables En el proceso de compostaje, los componentes no biodegradables resultarán persistentemente en una acumulación irreversible de estos componentes en el medio ambiente causando una reducción de la productividad y la fertilidad del suelo Incluso si dichas composiciones de mezcla 'bio-desintegrables' son parcialmente biodegradables, el compost resultante tendrá muy poco valor De hecho, estos componentes recalcitrantes estarán presentes en el compost final en niveles de concentración significativamente mas altos que en la mezcla original de residuos sólidos

[0013] La copolimerización de injerto de un monómero de vinilo en la estructura primaria del almidón se usó para modificar el almidón Fanta y Bagley (Fanta, G F, y *colaboradores*, Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, New York (1970) y Fanta, G F, Block and Graft Copolymers- Vol 1, John Wiley & Sons, New York (1973) han reseñado la síntesis y discutido algunas aplicaciones de copolímeros de injerto de almidón Otey y *colaboradores* (Otey, F H, y *colaboradores*, Industrial

Engineering Chemistry Products Research Development, 19, 592 (1980), Otey, F H , y *colaboradores*, Industrial Engineering Chemistry Products Research Development, 23, 2 84 (1984), y Otey, R P , y *colaboradores*, Industrial Engineering Chemistry Products Research Development, 26, 1659 (1987)) mezclaron almidón con poli(etilen-acido co-acrilico)(EAA) En estos artículos, los autores sugerian la formacion de enlaces de hidrogeno entre el grupo carboxilico en EAA y el grupo hidroxilo en el almidón Al aumentar el nivel de almidon disminuyó el alargamiento porcentual de la pelicula y se incremento la velocidad de difusión del agua Complejos similares como EAA pueden formarse igualmente con los grupos hidroxilo del copolimero polietilen-alcohol vinilico (EVOH) Bloembergen y *colaboradores* han informado sobre mezclas y aleaciones que contenian lignocelulosas como almidón, acetato de celulosa, etc La Patente de los Estados Unidos No 5,314,934 a Tomka y *colaboradores* contempla un proceso para producir una mezcla de polimero conformada esencialmente por almidón procesable termoplásticamente (hasta 70% en peso) Durante este proceso de mezcla, tiene lugar una reaccion de esterificacion entre los grupos de anidrido maleico en el terpolimero con grupos hidroxilo libre en el almidon Estas mezclas reactivas pueden moldearse por soplado en una pelicula con propiedades comparables al LDPE La Patente de los Estados Unidos No 5,234,977 a Bastioli y *colaboradores* divulga un material usado para la producción de articulos biodegradables en forma de pelicula, hoja o fibra, que pueden producirse por extrusión a partir de una masa fundida que incluye un polimero termoplastico sintético y un almidon desestructurado, al cual se ha agregado luego un compuesto con contenido de boro, tal como acido bórico

[0014] Las Patentes de los Estados Unidos No 5,618,341, 5,679,145, 5,858,824, 6,168,857 y 6,231,970 a Andersen y *colaboradores* explican composiciones de almidón termoplástico que incluyen un relleno particulado y una fibra opcional Estas composiciones pueden moldearse en una amplia variedad de artículos utiles, tales como hojas, peliculas, envases y materiales de empaque La composición total en este caso es tipicamente mas amable

con el medio ambiente, comparada con los materiales termoplásticos convencionales

[0015] La Patente de los Estados Unidos No 5,928,737 a Hammer y *colaboradores* divulga composiciones de almidón termoplástico formadas calentando almidón granulado con un aditivo y reforzadas además con fibra y proteína para formar envolturas de embutidos

[0016] La Patente de los Estados Unidos No 6,521,147 a Arentsen y *colaboradores* provee un método y aparato para fabricar productos espumados tipo papel, reforzados con fibra Asimismo, la Patente de los Estados Unidos No 6,565,640 a Bengs y *colaboradores* contempla composiciones a base de almidón y/o almidón modificado y que comprenden plastificantes que pueden procesarse termoplásticamente para producir artículos moldeados que son biodegradables y fisiológicamente no peligrosos Estos artículos pueden usarse como empaque o envoltura de alimentos o bebidas o productos farmacéuticos, o igualmente para la liberación controlada de sustancias activas o, además, para producir cubiertas protectoras temporales

[0017] Más recientemente, la Patente de los Estados Unidos No 6,709,526 a Bailey y *colaboradores* provee composiciones que contienen almidón, un polímero que es sustancialmente compatible con el almidón y que tiene un peso molecular promedio de por lo menos 500 000 g/mol, de modo que el polímero forma enmarañamientos efectivos o asociaciones con moléculas vecinas del almidón y, preferiblemente, por lo menos, un aditivo para mejorar el flujo de fundido y la procesabilidad del fundido La composición es especialmente apropiada para procesos de extensión uniaxial y biaxial para elaborar fibras, películas, espumas y productos similares

[0018] El arte previo sobre materiales biodegradables y mezclas se limita a materiales a base de almidón, en los cuales el componente almidón es hidrófilo (sensible al agua) No existe arte previo sobre mezclas que contengan productos de copolímero de injerto aceite - almidón y sus compuestos reforzados con biofibra como productos completamente biodegradables, los cuales son fácilmente procesables en equipo de

procesamiento de plástico, convencional, tal como extrusoras, moldeadoras por inyección, etc

OBJETOS

[0019] Es un objeto de la presente invención lograr una excelente procesabilidad y propiedades mecánicas con un producto de copolímero de injerto de almidón, novedoso. Es un objeto adicional proveer tales productos procesables que son igualmente biodegradables. Es también un objeto proporcionar nuevos materiales a base de almidón que utilizan recursos agrícolas y devolver estos recursos a la naturaleza en una manera ambientalmente sana. Estos y otros objetos se harán cada vez más evidentes por referencia a la siguiente descripción. La sustancia y ventajas de la presente invención se harán cada vez más evidentes por referencia a la siguiente descripción y los dibujos.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0020] La presente invención proporciona nuevos materiales poliméricos de base biológica que son sostenibles y ambientalmente responsables. La presente invención describe un método de preparar un sistema de mezcla compatibilizado y que contiene componentes completamente biodegradables para elaborar productos moldeables. El sistema de mezcla compatibilizado se ha diseñado y creado mezclando copolímeros de injerto de aceite vegetal – almidón, biodegradables, con biofibras y copolímeros alifáticos-aromáticos y alifáticos, opcionalmente biodegradables, de poliésteres. Ejemplos de poliésteres biodegradables incluyen poli(caprolactona) (PCL), poli(vinilacetato-alcohol covinílico) (PVAc/VA), ácido poli(láctico) o poliláctido (PLA), ácido poli(glicólico) o poliglicolido (PGA), y poliésteres relacionados, como co-tereftalato de polibutilenadipato (PBAT), copoliésteres que incluyen las diferentes combinaciones de estereoisómeros, poli(beta-hidroxibutirato) (PHB) bacteriano y sintético, poli(beta-hidroxibutirato-co-beta-hidroxivalerato

(PHB/V), y otros poli(beta-hidroxialcanoatos) (PHA)

[0021] La presente invencion provee un método preferido para obtener copolimero de injerto de aceite vegetal – almidón, formado haciendo reaccionar almidon con un aceite vegetal en la presencia de un plastificante usando un iniciador de radical libre y reforzándolo además con una fibra y un poliester opcionalmente biodegradable El plastificante se selecciona del grupo que incluye una variedad de ésteres biodegradables miscibles con el ester de almidon y poliester Estos productos se pueden procesar facilmente, y poseen excelentes propiedades mecanicas Lo más importante, los polímeros son completamente biodegradables y, luego de su uso final, pueden convertirse en compost para producir una enmienda valiosa del suelo

[0022] La presente invencion se refiere a una composicion de copolimero de injerto de aceite vegetal – almidon biodegradable, que es una mezcla combinada reactivamente que comprende un almidon granulado, un aceite vegetal o su derivado, que incluye un modificador reactivo con el almidón y un plastificante La presente invencion concierne a la composición en donde el almidón granulado se selecciona del grupo conformado por almidón de maiz, almidón de papa, almidon de yuca, almidon de arroz, almidón de trigo, almidón de casabe y almidon de maiz con alto contenido de amilasa. Preferiblemente el almidon en la mezcla es 5% a 90% en peso Preferiblemente el almidón tiene un contenido de humedad de alrededor de 0 5% a 15% en peso del almidón Preferiblemente el almidón esta en forma pulverizada Preferiblemente el almidón se modifica químicamente con el modificador Generalmente, el aceite vegetal es insaturado y se selecciona del grupo conformado por acidos grasos y ésteres Los derivados de aceite vegetal son por lo general reactivos en la composición Aceites vegetales epoxilados, procesados con ester de acido maleico e hidroxilados son los más preferidos Preferiblemente el aceite vegetal se selecciona del grupo conformado por aceite de maiz, aceite de soya, aceite de soya procesado con éster de acido maleico ("*maleated soybean oil*") y aceite de soya epoxidado y sus mezclas Preferiblemente el

aceite vegetal es 1% a 10% en peso de la composicion Preferiblemente el plastificante es un alcohol polihídrico en una cantidad entre 10 a 40% en peso de la composicion total Preferiblemente se provee un iniciador peroxido de radical libre en la mezcla, y en donde el iniciador de radical libre es 2,5-bis(*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (LUPEROX 101) Preferiblemente se provee un iniciador peroxido de radical libre en la mezcla en una cantidad entre alrededor de 0.01 a 3% en peso del peso total de la composicion Preferiblemente la composicion comprende una fibra, y en donde la fibra se selecciona del grupo conformado por algodón, madera, lino, abaca, sisal, ramio, cáñamo y bagazo Preferiblemente la fibra tiene una relacion de aspecto de por lo menos alrededor de 10:1 Preferiblemente la fibra está presente en una cantidad entre alrededor de 3% a 80% en peso de la composicion Preferiblemente la composición que comprende el modificador se selecciona del grupo conformado por ácido dibásico o cíclico y sus anhídridos Preferiblemente el modificador esta presente en la composicion en una cantidad de alrededor de 0.1 a alrededor de 10% en peso del almidón Preferiblemente la composicion comprende un poliéster biodegradable que se selecciona del grupo conformado por poli(caprolactona)(PCL), poli(vinilacetato-alcohol covinílico) (PVAc/VA), ácido poli(láctico) o poliláctido (PLA), ácido poli(glicólico) o poliglicolido (PGA), poli(beta-hidroxialcanoatos) (PHA), y copoliésteres aromáticos alifáticos, como polibutilenadipato co-terftalato (PBAT) Preferiblemente el poliéster biodegradable es 1% a 60% en peso de la composicion

[0023] La presente invencion concierne además a un proceso para producir una composición de copolímero de aceite vegetal – almidón, biodegradable, que comprende combinar reactivamente una mezcla de un almidón granulado, un aceite vegetal o su derivado, que comprende un modificador reactivo con el almidón, y un plastificante en un reactor, y retirar la composicion del reactor para producir la composicion

[0024] Preferiblemente el reactor es una extrusora Preferiblemente el derivado de aceite vegetal es un aceite vegetal procesado con éster de ácido maleico Preferiblemente la mezcla comprende además un relleno

MSU 4 1-726
5/05/2005

Preferiblemente el relleno es una fibra natural Preferiblemente el plastificante es un disolvente para la mezcla

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0025] Figura 1 ilustra la configuración de tornillo usada en la síntesis de copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón por procesamiento de extrusión reactiva. El tornillo de longitud 12 5 D es seguido por el tornillo de longitud 15 5 D y luego finalmente por el tornillo de longitud 12 D. D es 30 mm.

[0026] Figura 2 muestra la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ("*FTIR scan*") del producto extraído confirmando la reactividad entre el almidón y el aceite de maíz en la síntesis de copolímeros de injerto de aceite de maíz - almidón. Las espectroscopías infrarrojas por transformada de Fourier para almidón puro y aceite de maíz se muestran igualmente como comparación.

[0027] Figura 3 muestra la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier del producto extraído, confirmando la reactividad entre el almidón y aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico en la síntesis de copolímeros de injerto de aceite de maíz - almidón (ausencia de iniciador de radical libre).

[0028] Figura 4 muestra la imagen ESEM (microscopio electrónico de barrido) del almidón de maíz regular.

[0029] Figura 5 muestra la imagen ESEM del copolímero de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico - almidón producido por procesamiento de extrusión reactiva.

[0030] Figura 6 presenta la imagen ESEM de copolímero de injerto de aceite vegetal - almidón, reforzado con fibra.

[0031] Figura 7 muestra la imagen ESEM copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón, reforzados con fibra, que contienen políester de policaprolactona.

[0032] Figura 8 es un gráfico de barras que muestra las propiedades de resistencia a la tensión de varias mezclas de copolímero de injerto de aceite

vegetal – almidón, reforzado con fibra, como se explica en los Ejemplos 5-9

[0033] Figura 9 es un gráfico de barras que muestra las propiedades de alargamiento de ruptura de varias mezclas de copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, como se explica en los Ejemplos 5-9

DESCRIPCIÓN DE LAS INCORPORACIONES PREFERIDAS

[0034] La presente invención provee un producto moldeable biodegradable en donde, generalmente, el producto se prepara introduciendo una fibra de refuerzo y un poliéster opcionalmente biodegradable en una matriz de copolímero de injerto de aceite vegetal - almidón. Además, el copolímero de injerto de aceite vegetal - almidón puede prepararse por procesamiento de extrusión reactiva de almidón, aceite vegetal, plastificante y un iniciador de radical libre

[0035] El grado de sustitución (DS) de un polímero es el número (promedio) de grupos sustituyentes unidos por unidad base (en el caso de polímeros de condensación) o por unidad monomérica (en el caso de polímeros adicionales). El término se ha usado principalmente en la química de la celulosa donde cada unidad anhidroglucosa tiene tres grupos (hidroxilo) reactivos. El grado de sustitución puede variar entonces desde cero (la celulosa misma) a tres (celulosa completamente sustituida). La misma química se aplica aquí al almidón donde cada fracción glucosa tiene tres sitios hidroxilo, reactivos

[0036] El $(C_6H_{10}O_5)_n$ es una mezcla de polímeros lineales (amilosa) y ramificados (amilopectina). La amilosa es esencialmente un polímero lineal de unidades de D-glucopiranosil α (1 $\rightarrow$ 4) enlazadas. La amilopectina es un polímero altamente ramificado de unidades de D-glucopiranosil que contienen enlaces α (1 $\rightarrow$ 4), con enlaces α (1 $\rightarrow$ 6) en los puntos de la rama. El almidón granulado se obtuvo de Corn Products, Inc (Illinois) del país de Brasil. Varios otros almidones, tales como almidón de papa, almidón de yuca, almidón de arroz, almidón de trigo, almidón de casabe, y otros almidones, familiares a las personas expertas en el arte, pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención. Composiciones con niveles crecientes de

polímeros de almidón lineales tienden muy probablemente a ser la elección correcta en terminos de procesabilidad, moldeo y propiedades mecánicas

[0037] Las composiciones de copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón de la presente invención comprenden los que se considera en el arte un almidón de especialidad, preferiblemente con un contenido de amilosa superior al 50% y, muy preferiblemente, superior al 70% El grado de sustitución varia preferiblemente desde 0.001 a 1 DS y, mas preferiblemente, desde 0.01 a 0.05 DS

[0038] Almidones modificados son particularmente utiles en esta invención Por químicamente modificado se da a entender que el almidón puede derivarse o modificarse por procesos típicos conocidos en el arte, por ejemplo esterificación, eterificación, oxidación e hidrólisis ácida, entrecruzamiento y conversión con enzimas Típicamente, los almidones modificados incluyen esteres, tales como el acetato y semi-esteres de ácidos dicarboxílicos, particularmente los ácidos alquilsuccínicos, eteres, tales como los almidones hidroxietílicos e hidroxipropílicos y almidones cationicos tales como almidón modificado con cloruro de 2-dietilaminoetilo (DEC) y almidón modificado con reactivos de amonio cuaternario tales como cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, almidones oxidados con hipoclorito, almidones que se hacen reaccionar con agentes de enlazamiento cruzado tales como oxiclururo de fosforo, epíclorohidrina, y derivados de fosfato preparados mediante reacción con ortofosfato de sodio o potasio o tripolífosfato y sus combinaciones Estas y otras modificaciones convencionales del almidón se describe en publicaciones tales como "Starch Chemistry and Technology", Second Edition, Edited by Roy L. Whistler, y colaboradores, Chapter X, Starch Derivations Production and Uses by M. W. Rutenberg, y colaboradores, Academic Press, Inc., (1984) El componente almidón en la mezcla es 5% a 90% en peso, preferiblemente desde 50% a 80% en peso

[0039] Los almidones anteriormente mencionados y los ésteres de almidón pueden introducirse en una amplia gama de copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón usando una extensa variedad de aceites Los

aceites pertenecientes a esta invención son ácidos grasos insaturados (triglicéridos) obtenidos de recursos a base de plantas. Los aceites preferidos son aceites de maíz, soya y sus mezclas y sus versiones procesadas con éster de ácido maleico y epoxidadas. La concentración de los aceites en los copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón es 1% a 10% en peso, preferiblemente entre 2% a 5% en peso.

[0040] Un plastificante que es un alcohol polihídrico, bien conocido por las personas expertas en el arte, puede agregarse a la composición para lograr una mayor procesabilidad del material y flexibilidad del producto. Un requerimiento obvio de estos plastificantes es que sean biodegradables. Plastificantes opcionales son bien conocidos en el arte. Plastificantes típicos son agua, alcoholes dihidricos, trihidricos, polihidricos, y sus derivados. Algunos ejemplos son etilen glicol, propilen glicol, glicerol, ésteres de glicerol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, y plastificantes de peso molecular mas alto como poliglicerol y ésteres de poliglicerol. Los ésteres de glicerol incluyen monoacetato, diacetato y triacetato de glicerol. Para efectos de esta invención, se prefiere que los plastificantes elegidos tengan un punto de ebullición suficientemente más alto que la temperatura de procesamiento en la extrusora y sean térmicamente estables. Los plastificantes preferidos son glicerol, ésteres de glicerol, sorbitol y sus mezclas. Se prefiere que la cantidad de plastificante este en el rango de 1 a 30% en peso de la mezcla reaccionante total, preferiblemente 15 a 30% en peso.

[0041] El iniciador de radical libre usado en esta invención se obtuvo de Aldrich Chemical (Wisconsin) y es 2,5-bis (*tert*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (LUPEROX 101, Aldrich, Wisconsin). Otros numerosos iniciadores de radical libre son conocidos por las personas expertas en el arte. El iniciador de radical se agrega preferiblemente en una cantidad que varía entre 0.01 a 10% en peso del peso total.

[0042] Es altamente deseable que estos copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón sean capaces de formar productos biodegradables con excelentes propiedades mecánicas que puedan procesarse fácilmente en equipos convencionales como extrusoras y moldeadoras por inyección.

[0043] Estos copolimeros de injerto de aceite vegetal - almidón son útiles como matrices que pueden reforzarse preferiblemente con fibra, modificadores y poliéster opcionalmente biodegradable para formar mezclas apropiadas para ser moldeadas por inyección

[0044] Fibras preferidas incluyen algodón, fibras de madera (fibras de madera dura y madera blanda, cuyos ejemplos incluyen madera dura del sur y pino del sur), lino, abacá, sisal, ramio, cáñamo y bagazo, porque estas se descomponen fácilmente bajo condiciones normales. Las fibras tienen una relación de aspecto de por lo menos alrededor de 10:1, preferiblemente superior a alrededor de 25:1, más preferiblemente superior a alrededor de 100:1 y, muy preferiblemente, superior a alrededor de 250:1

[0045] Una amplia gama de fibras pueden usarse opcionalmente con el fin de mejorar las propiedades físicas de las composiciones de almidón termoplástico de la presente invención. Tal como se emplea en la especificación y las reivindicaciones anexas, los términos "fibras" y "material fibroso" incluyen fibras orgánicas e inorgánicas. Pueden agregarse fibras a la mezcla moldeable para aumentar la tenacidad y la energía de fractura, así como las resistencias a la flexión y a la tensión de las hojas y artículos resultantes. Los materiales fibrosos reducen la probabilidad de que las hojas, películas o artículos elaborados de composiciones de almidón termoplástico se hagan pedazos cuando se apliquen fuerzas transversales. Por consiguiente, la concentración de fibras en las composiciones de almidón termoplástico de la presente invención pueden incluirse en una amplia gama desde 1% a alrededor de 60% en peso de la composición de almidón termoplástico. Preferiblemente, se incluirán fibras en una cantidad en un rango desde alrededor de 10% a alrededor de 30% en peso de la composición de almidón termoplástico.

[0046] Modificadores reactivos para la composición se seleccionan preferiblemente de la clase de anhídridos de ácido dibásico y cíclico, tales como maleico, succínico, itacónico, ftálico y sus combinaciones. Otros modificadores incluyen derivados de ácido ftálico como ftalato de dietilo, ftalato de dimetilo, y ftalato de dioctilo, derivados de ácido fosfórico como

fosfato de trietilo, fosfato de tributilo y fosfato de tioctilo, glicerol, y esterres de glicerol, y derivados de ácido sulfónico El modificador está preferiblemente presente en una cantidad de alrededor de 1% a alrededor de 10% en peso del reactante a base de almidón para proporcionar así un ambiente ácido para la mezcla

[0047] Ejemplos de poliésteres biodegradables incluyen poli(caprolactona) (PCL), poli(vinilacetato-alcohol co-vinílico) (PVAc/VA), ácido poli(láctico) o poliláctido (PLA), ácido poli(glicólico) o poliyglicolido (PGA), y copolíesteres relacionados incluidas las diferentes combinaciones de estereoisómeros, poli(-hidroxibutirato) sintético y bacteriano, poli(beta-hidroxibutirato-co-beta-hidroxivalerato) (PHB/V), y otros poli(beta-hidroxialcanoatos) (PHA), y copolíesteres alifáticos-aromáticos biodegradables El poliéster biodegradable se incorpora en la mezcla final en una cantidad que varía desde 0% a 60% en peso y, preferiblemente, desde 10% a 30% en peso

[0048] Los productos de la presente invención poseen propiedades mecánicas significativas, conservando al mismo tiempo su biodegradabilidad Esto se logra diseñando el grado de sustitución apropiado y el peso molecular de los componentes de copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón, mediante composición de la mezcla, elección del poliéster, modificador y fibra

[0049] La presente invención puede procesarse por diferentes métodos conocidos en el arte, tales como extrusión, empastillado ("*pelletizing*") y moldeo por inyección Por ejemplo, los copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón, reforzados con fibra, biodegradables, elaborados de acuerdo con la presente invención pueden moldearse por inyección para proporcionar una variedad de productos moldeados

[0050] Un proceso típico de extrusión reactiva, para producir copolímero de injerto de aceite vegetal - almidón en la presencia de un plastificante durante la adición de iniciadores de radical libre se describe a continuación 800 gm de almidón de maíz regular se combinaron previamente con 20 gm de aceite de maíz en un mezclador de cocina

durante 15 minutos. Mientras tanto, se mezclaron 200 gm de glicerol con 1.6 gm de 2,5-bis (*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (LUPEROX 101) en un vaso de pico de vidrio. La mezcla combinada previamente de almidón y aceite de maíz se continuó mezclando con la mezcla de glicerol y se mezcló durante alrededor de 15 minutos. Esta mezcla combinada se alimentó al puerto de alimentación de una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY (diámetro del tornillo 30 mm y relación L/D 40) (Traverse City, MI). Se mantuvo abierto el puerto de ventilación para eliminar la humedad presente. Se usó una configuración de tornillo como la indicada en Figura 1 para el procesamiento de extrusión reactiva. Las condiciones de procesamiento para la modificación con extrusión reactiva del almidón para formar copolímeros de injerto de aceite vegetal - almidón se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

ZONA	GRUPO	ACTUAL	°C
ZONA 1	15	56	°C
ZONA 2	95	99	°C
ZONA 3	125	131	°C
ZONA 4	145	147	°C
ZONA 5	150	157	°C
ZONA 6	155	161	°C
ZONA 7	155	155	°C
ZONA 8	155	147	°C
ZONA 9	150	93	°C
MATRIZ	145	145	°C
TEMPERATURA DEL FUNDIDO		164	°C
VELOCIDAD DEL MOTOR		120	RPM
PAR DE TORSIÓN		40-50	%
PRESIÓN		40-50	Pisa
VELOCIDAD DE ALIMENTADOR, CENTURY			%
VELOCIDAD DE ALIMENTADOR, M ₁ N ₁			%
VELOCIDAD DE ALIMENTADOR, EXT			%

El cordón extruido se recogió en bandejas de aluminio y se enfrió con aire.

antes de molerse en un polvo fino El copolimero de injerto de aceite vegetal – almidon se almaceno en un horno a 50°C para impedir el arrastre de humedad

[0051] Un proceso tipico de extrusion reactiva para producir copolimero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, en la presencia de modificadores opcionales tales como anhídrido maleico se describe a continuación El copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón (combinado previamente con 1% en peso de anhídrido maleico) se mezcló con Solka flocc (fibra a base de celulosa) en una relación 70 30 La mezcla se alimentó al puerto de alimentación de una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY (diámetro del tornillo 30 mm y relacion L/D 40) Se mantuvo abierto el puerto de ventilación para eliminar la humedad presente Se usó una configuración de tornillo como la indicada en Figura 1 para el procesamiento de extrusión reactiva Las condiciones de procesamiento para el proceso son similares a las descritas en la Tabla 1 El cordon extruido se secó con aire antes de empastillarse en linea El compuesto reforzado con biofibra se almacena en un horno a 75°C para impedir el arrastre de humedad

[0052] Alternativamente, los dos pasos anteriores del proceso pueden combinarse en una operación de un solo paso en donde el copolimero de injerto de aceite vegetal – almidón se elabora en la primera seccion de la extrusora (LD de 20) seguido por la adición corriente abajo de la biofibra para producir compuestos de copolimero de injerto de aceite vegetal – almidon reforzado con biofibra. El compuesto se moldeo por inyeccion para formar muestras de prueba, en forma de huesos para perros

[0053] Las condiciones de moldeo por inyección se muestran en la Tabla 2 para el proceso de dos pasos

TABLA 2

ZONA	GRUPO	ACTUAL	UNIDADE
ZONA 1	15	38	°C

ZONA 2	95	94	°C
ZONA 3	145	145	°C
ZONA 4	150	148	°C
ZONA 5	155	150	°C
ZONA 6	155	163	°C
ZONA 7	155	158	°C
ZONA 8	155	150	°C
ZONA 9	150	148	°C
MATRIZ	145	146	°C
TEMPERATURA DEL FUNDIDO		152	°C
VELOCIDAD DEL MOTOR		150	RPM
PAR DE TORSIÓN		15-20	%
PRESIÓN			Pisa
VELOCIDAD ALIMENTADOR, CENTURY			%
VELOCIDAD ALIMENTADOR, MINI			%
VELOCIDAD ALIMENTADOR, EXT			%

[0054] El copolímero de injerto de aceite vegetal – almidon se manufacturó por el proceso de extrusión del almidon con aceite de maiz en la presencia de glicerol como plastificante usando LUPEROX 101 como un iniciador de radical libre Se completaron las caracterizaciones basicas tales como análisis termico, Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) El copolimero de injerto de aceite vegetal – almidon reforzado con biofibra se manufacturó por procesamiento de extrusión reactiva, como se explica anteriormente, tanto en un proceso de un solo paso como de dos pasos El compuesto de biofibra se moldeó por inyección para formar barras de muestra de prueba como huesos para perros Se determinaron las propiedades mecanicas

[0055] El efecto de cambiar los parámetros tales como la concentración del aceite de maiz, el tipo del aceite, el tipo del plastificante y la concentracion, los perfiles de presión y temperatura, etc , sobre la reactividad y el procesamiento de copolimeros de injerto de aceite vegetal - almidon puede determinarse fácilmente Además, el cambio del tipo de biofibra o el contenido de adiccion de biofibra y la comparacion del procesamiento y las propiedades mecanicas del compuesto con plasticos

comerciales ("*commodity plastics*") a partir de una composición de moldeo se encuentran fácilmente dentro de las habilidades del arte. Finalmente, el procesamiento de extrusión reactiva de los copolímeros de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con biofibra, puede ampliarse a una escala industrial progresiva para la manufactura de artículos biodegradables para aplicaciones tales como tenedores, cuchillos, cucharas biodegradables, bases para bolas de golf y similares.

[0056] Los siguientes ejemplos experimentales demuestran específicamente la utilidad de la presente invención para formar productos biodegradables que contienen almidón, aceite vegetal, plastificante, iniciador, fibra y poliéster biodegradable.

[0057] Ejemplos de materiales elaborados de acuerdo con la presente invención en experimentos con compost confirman la biodegradabilidad.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

[0058] Una reacción de modificación del almidón se llevó a cabo en la siguiente forma:

[0059] 740 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc.) se mezcló con 71.5 gm de aceite de maíz (Corn Products, Inc.). Adicionalmente, 185.3 gm de glicerol se mezclaron con 3.2 gm de 2,5-bis (*tert*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (LUPEROX 101 (Aldrich)). Las dos mezclas se combinaron en una mezcladora durante 15 minutos y se extruyeron usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diámetro del tornillo de 30 mm una L/D de 40. El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusión se muestran en la Tabla 1. Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1. $DS = (162 \cdot W) / (100 \cdot M - (M-1) \cdot W)$, donde 162 representa el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa, W es el % en peso del sustituyente y M el peso molecular del sustituyente. En nuestro caso, W=7.18 y M=870 g/mol. Esto se traduce en un valor teórico DS de 0.014 (es decir, un mol de aceite

de maiz por 100 unidades de glucosa) El copolímero de injerto de aceite vegetal – almidon se extrajo durante 24 horas en un aparato Soxhlet usando disolvente diclorometano Se descubrió que el aceite de maiz, que reaccionó, era del 60% La FTIR que confirma la reactividad se muestra en Figura 2

Ejemplo 2

[0060] Una reacción de modificación del almidón, siguiendo el procedimiento como se explica en Ejemplo 1, se llevo a cabo en la siguiente forma

[0061] 740 gm de almidón de maiz granulado (Corn Products, Inc) se mezclo con 71.5 gm de aceite de maiz procesado con ester de ácido maleico (1 mol aceite de maiz procesado con éster de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Adicionalmente, 185.3 gm de glicerol se mezclaron con 3.2 gm de 2,5-bis (*tert*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (LUPEROX 101 (Aldrich) Las dos mezclas se combinaron en una mezcladora durante 15 minutos y se extruyeron usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diámetro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusion se muestran en Tabla 1 Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 $DS = (162 \cdot W) / (100 \cdot M - (M-1) \cdot W)$, donde 162 representa el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa, W es el % en peso del sustituyente y M el peso molecular del sustituyente En este caso, $W = 7.18$ y $M = 968$ (870 de CO + 98 de MA) Esto se traduce en un valor teórico DS de 0.012 (es decir, un mol de aceite de maiz por 100 unidades de glucosa) El copolímero de injerto de aceite vegetal – almidon se extrajo durante 24 horas en un aparato Soxhlet usando disolvente diclorometano Se descubrio que el aceite de maiz, procesado con éster de ácido maleico, que reaccionó, era del 52%

Ejemplo 3

[0062] Una reacción de modificación del almidón, siguiendo el procedimiento como se explica en Ejemplo 1 se llevó a cabo en la siguiente forma

[0063] 740 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc) se mezclaron con 74.7 gm de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico (1 mol de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Adicionalmente, se agregaron 185.3 gm de glicerol y la mezcla se amasó en un mezclador de cocina durante 15 minutos y se extruyó usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diámetro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusión se muestran en la Tabla 1 Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 $DS = (162 \cdot W) / (100 \cdot M - (M-1) \cdot W)$, donde 162 representa el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa, W es el % en peso del sustituyente y M el peso molecular del sustituyente En este caso, $W = 7.18$ y $M = 968$ (870 de CO + 98 de MA) Esto se traduce en un valor teórico DS de 0.012 (es decir, un mol de aceite de maíz por 100 unidades de glucosa) El copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón se extrajo durante 24 horas en un aparato Soxhlet usando disolvente diclorometano Se descubrió que el aceite de maíz, procesado con éster de ácido maleico, que reacciona, era del 58% La Espectroscopía FTIR confirmó la reactividad incluso en la ausencia de Luperox 101 como se muestra en Figura 3

Ejemplo 4

[0064] Una reacción de modificación del almidón, siguiendo el procedimiento como se explica en Ejemplo 1 se llevó a cabo en la siguiente forma

[0065] 770 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc) se mezclaron con 35 gm de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico (1 mol de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Adicionalmente, se agregaron 185.3

gm de glicerol y la mezcla se amasó en un mezclador de cocina durante 15 minutos y se extruyó usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diametro del tornillo de 30 mm y una LD de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusion se muestran en la Tabla 1 Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 $DS = 162 \cdot W / (100 \cdot M - (M-1) \cdot W)$, donde 162 representa el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa, W es el % en peso del sustituyente y M el peso molecular del sustituyente En este caso, $W = 7.18$ y $M = 968$ (870 de CO + 98 de MA) Esto se traduce en un valor teorico DS de 0.006 (es decir, un mol de aceite de maiz por 100 unidades de glucosa) El copolimero de injerto de aceite vegetal – almidón se extrajo durante 24 horas en un aparato Soxhlet usando disolvente diclorometano Se descubrió que el aceite de maíz, procesado con éster de ácido maleico, que reacciona, era del 82% Las imagenes ESEM del almidon puro y del copolímero de injerto de aceite vegetal – almidon se muestran en Figuras 4 y 5 respectivamente

EJEMPLO 5

[0066] Una reacción en un solo paso de un copolimero de injerto de aceite vegetal – almidon, reforzado con fibra, se llevó a cabo en la siguiente forma

[0067] 525 gm de almidón de maiz granulado (Corn Products, Inc) se mezclaron primeramente con 15.7 gm de anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company) y se mezclaron adicionalmente con 56 gm de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico (1 mol de aceite de maiz procesado con éster de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Adicionalmente, se agregaron 175 gm de glicerol mezclado con 1.05 gm Luperox 101, y la mezcla se amaso en un mezclador de cocina durante 15 minutos A esta mezcla se agregaron 300 gm de Kayocell (fibra de madera) y se amasó posteriormente durante 15 minutos Esta mezcla se extruyó usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo, CENTURY con

un diametro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusion se muestran en la Tabla 2 El puerto de ventilación se mantuvo abierto para retirar ácido maleico sin reaccionar y agua. Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 El cordón extruido se empastilló y se almaceno en un horno a 100°C La imagen ESEM de la mezcla muestra una excelente adhesion entre el almidón y la fibra, y se muestra en Figura 6 Las condiciones de moldeo por inyeccion se muestran en la Tabla 3

TABLA 3 Las condiciones de procesamiento de moldeo por inyeccion en la sintesis de muestras de huesos para perros de copolimeros de injerto de aceite vegetal – almidon, reforzado con fibra *Perfil de temperatura (Todas las temperaturas se dan en °F)*

Boquilla	Zona 1	Zona 2	Zona 3
380	370	360	340
380	372	364	341

Temperatura del aceite 104°F

Temperatura de la garganta de alimentación 120°F

Presión de conservación ("*hold pressure*") 800 psi

Presion de la masa compacta de material (paquete) 1400 psi

Condiciones del temporizador

Inyección alta 10 s

Paquete 3 s

Conservación 3 s

Enfriamiento 45 s

Retardo de la extrusora 16 s

Detención abierta ("*open dwell*") 1 s

Tamaño de disparo 1 in

Velocidad de disparo 0.3 in/s

Amortiguacion ("*cushion*") 0.25 in (pulgadas)

Posicion de transferencia 0.5 in (pulgadas)

Temperatura del molde 125°F

Las propiedades de tensión de los artículos moldeados por inyección se determinaron usando Equipo de Ensayo Mecánico INSTRON equipado con una celda de carga de 1 000 lbs. La velocidad de cruceta fue de 1 pulgada por minuto. Las muestras se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa durante 40 horas antes de ensayarse de acuerdo con el ensayo ASTM D-882. Las propiedades de tensión se muestran en Figura 8 y Figura 9.

Ejemplo 6

[0068] Una reacción, en un solo paso, de copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, se llevó a cabo en la siguiente forma:

[0069] 400 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc.) se mezclaron primero con 12 gm de anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company) y se mezclaron adicionalmente con 56 gm de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico (1 mol de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico). Adicionalmente, se agregaron 100 gm de glicerol mezclados con 0.8 gm de Luperox 101, y la mezcla se amasó en un mezclador de cocina durante 15 minutos. A esta mezcla se agregaron 300 gm de Kayocell (fibra de madera) y 200 gm de polímero de policaprolactona lineal (Dow Chemical (Midland, MI), TONE 787) y se amasó posteriormente durante 15 minutos. Esta mezcla se extruyó usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diámetro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40. El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusión se muestran en la Tabla 2. El puerto de ventilación se mantuvo abierto para retirar ácido maleico sin reaccionar y agua. Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1. El cordón extruido se empastilló y se almacenó en

[Handwritten signature]

un horno a 100°C La imagen ESEM de la mezcla se muestra en Figura 7
Las condiciones de moldeo por inyección se muestran en la Tabla 4

TABLA 4 Condiciones de procesamiento de moldeo por inyección en la síntesis de muestras de huesos para perros, elaboradas con copolímeros de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, que contienen poliéster o poliéster modificado

Perfil de temperatura (Todas las temperaturas se dan en °F)

Boquilla	Zona 1	Zona 2	Zona 3
370	360	350	340
369	359	353	341

Temperatura del aceite 110°F

Temperatura de la garganta de alimentación 126°F

Presión de conservación ("*hold pressure*") 900 psi

Presión de la masa compacta de material 1300 psi

Condiciones del temporizador

Inyección alta 10 s

Paquete 3 s

Conservación 2 s

Enfriamiento 70 s

Retardo de la extrusora 16 s

Detención abierta ("*open dwell*") 1 s

Tamaño de disparo 1 05 in

Velocidad de disparo 1 25 in/s

Amortiguación ("*cushion*") 0 25 in (pulgadas)

Posición de transferencia 0 5 in (pulgadas)

Temperatura del molde 70 °F

Las propiedades de tensión de los artículos moldeados por inyección se

determinaron usando Equipo de Ensayo Mecánico INSTRON equipado con una celda de carga de 1 000 lbs La velocidad de cruceta fue de 1 pulgada por minuto Las muestras se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa durante 40 horas antes de ensayarse de acuerdo con el ensayo ASTM D-882 Las propiedades de tension se muestran en Figura 8 y Figura 9

Ejemplo 7

[0070] Una reaccion, en un solo paso, de copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, se llevó a cabo en la siguiente forma

[0071] 400 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc) se mezclaron primero con 12 gm de anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company) y se mezclaron adicionalmente con 56 gm de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico (1 mol de aceite de maiz procesado con éster de acido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Se agregaron 100 gm de glicerol mezclados con 0.8 gm de LUPEROX 101 y la mezcla se amasó en un mezclador durante 15 minutos A esta mezcla se agregaron 300 gm de Kayocell (fibra de madera) y 200 gm de poliéster Eastman (EPE) (polibutilenos (adipato-co-tereftalato) obtenidos de Eastman Chemicals) y se amasaron posteriormente durante 15 minutos Esta mezcla se extruyo usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diametro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusion se muestran en la Tabla 2 El puerto de ventilación se mantuvo abierto para retirar acido maleico sin reaccionar y agua. Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 El cordón extruido se empastilló y se almaceno en un horno a 100°C Las condiciones de moldeo por inyección se muestran en la Tabla 4 Las propiedades de tensión de los artículos moldeados por inyeccion se determinaron usando Equipo de Ensayo Mecanico INSTRON equipado con una celda de carga de 1 000 lbs La velocidad de cruceta fue de 1 pulgada

por minuto Las muestras se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa durante 40 horas antes de ensayarse de acuerdo con el ensayo ASTM D-882 Las propiedades de tension se muestran en Figura 8 y Figura 9

EJEMPLO 8

[0072] Una reaccion, en un solo paso, de copolimero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, se llevo a cabo en la siguiente forma

[0073] 400 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc) se mezclaron primero con 12 gm de anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company) y se mezclaron adicionalmente con 56 gm de aceite de maiz procesado con ester de ácido maleico (1 mol de aceite de maiz procesado con ester de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Adicionalmente, se agregaron 100 gm de glicerol mezclado con 0.8 gm de LUPEROX 101 y la mezcla se amasó en un mezclador de cocina durante 15 minutos A esta mezcla se agregaron 300 gm de Kayocell (fibra de madera) y 400 gm de polimero policaprolactona lineal (Dow Chemical, TONE 787) obtenido de Eastman Chemicals, Rochester, NY) y se amaso adicionalmente durante 15 minutos Esta mezcla se extruyó usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diámetro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusión se muestran en la Tabla 2 El puerto de ventilacion se mantuvo abierto para retirar ácido maleico sin reaccionar y agua Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 El cordón extruido se empastillo y se almacenó en un horno a 100°C Las condiciones de moldeo por inyección se muestran en la Tabla 4 Las propiedades de tension de los articulos moldeados por inyección se determinaron usando Equipo de Ensayo Mecánico INSTRON equipado con una celda de carga de 1 000 lbs La velocidad de cruceta fue de 1 pulgada por minuto Las muestras se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa durante 40 horas antes de



MSU 4 1-726
5/05/2005



ensayarse de acuerdo con el ensayo ASTM D-882 Las propiedades de tensión se muestran en Figura 8 y Figura 9

EJEMPLO 9

[0074] Una reacción, en un solo paso, de copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra, se llevó a cabo en la siguiente forma

[0075] 1 810 gm de almidón de maíz granulado (Corn Products, Inc) se mezclaron primero con 54 3 gm de anhídrido maleico (Aldrich Chemical Company) y se mezclaron adicionalmente con 127 gm de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico (1 mol de aceite de maíz procesado con éster de ácido maleico contiene un mol de anhídrido maleico) Adicionalmente, se agregaron 603 gm de glicerol mezclado con 3 62 gm LUPEROX 101, y la mezcla se amasó en un mezclador de cocina durante 15 minutos A esta mezcla se agregaron 1 088 gm SOLKA FLOX (fibra de celulosa, obtenida de International Fiber Corporation) y se amasó posteriormente durante 16 minutos Esta mezcla se extruyó usando una extrusora co-rotatoria de doble tornillo CENTURY con un diametro del tornillo de 30 mm y una L/D de 40 El perfil de temperatura y las condiciones de procesamiento de extrusión se muestran en la Tabla 2 El puerto de ventilación se mantuvo abierto para retirar ácido maleico sin reaccionar y agua Se usaron las configuraciones del tornillo conformadas por elementos transportadores y amasadores, y mostradas en Figura 1 El cordón extruido se empastilló y se almaceno en un horno a 100°C Las condiciones de moldeo por inyección se muestran en la Tabla 5

TABLA 5 Las condiciones de procesamiento de moldeo por inyección en la síntesis de muestras de huesos para perros, elaboradas de copolímeros de injerto de aceite vegetal – almidón, reforzado con fibra de celulosa (SOLKA FLOC)

72

77

Perfil de temperatura (Todas las temperaturas se dan en °F)

Boquilla	Zona	Zona 2	Zona 3
380	370	360	340
376	373	366	341

Temperatura del aceite 110°F

Temperatura de la garganta de alimentación 126°F

Presión de conservación ("*hold pressure*") 800 psi

Presion de la masa compacta de material 1 400 psi

Condiciones del temporizador

Inyeccion alta 10 s

Paquete 3 s

Conservacion 3 s

Enfriamiento 45 s

Retardo de la extrusora 16 s

Detencion abierta ("*open dwell*") 2 s

Tamaño de disparo 1 in

Velocidad de disparo 0 7 in/s

Amortiguación ("*cushion*") 0 25 in (pulgadas)

Posición de transferencia 0 5 in (pulgadas)

Temperatura del molde 130 °F

Las propiedades de tensión de los artículos moldeados por inyección se determinaron usando Equipo de Ensayo Mecánico INSTRON equipado con una celda de carga de 1 000 lbs La velocidad de cruceta fue de 1 pulgada por minuto Las muestras se acondicionaron a 23°C y 50% de humedad relativa durante 40 horas antes de ensayarse de acuerdo con el ensayo ASTM D-882 Las propiedades de tensión se muestran en Figura 8 y Figura 9

[0076] Los ejemplos anteriores demuestran que la presente invención provee nuevos copolímeros de injerto a base de aceite vegetal – almidón y sus compuestos reforzados con fibra, que utilizan recursos agrícolas con una base biológica y que son biodegradables. Los materiales poliméricos elaborados de acuerdo con la presente invención son sostenibles y ecológicamente compatibles, lográndose estas características diseñando y construyendo materiales completamente biodegradables que son termoplásticos, pero que, no obstante, se descomponen bajo condiciones ambientales apropiadas en una manera similar a sus contrapartes lignocelulósicas.

[0077] Se tiene como finalidad que la anterior descripción sea tan solo ilustrativa de la presente invención y que la presente invención se limite únicamente por las siguientes reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICAMOS

- 1 Una composición de copolimero de injerto de aceite vegetal - almidón, biodegradable, que es una mezcla reactivamente combinada, que comprende un almidón granulado, un aceite vegetal o su derivado, que comprende un modificador reactivo con el almidon, y un plastificante hidroxilado**
- 2 La composicion de la Reivindicación 1, en donde el almidón granulado se selecciona del grupo conformado por almidon de maiz, almidón de papa, almidon de yuca, almidón de arroz, almidón de trigo, almidón de casabe y almidón de maiz con alto contenido de amilasa**
- 3 La composición de la Reivindicación 1, en donde el almidón en la mezcla es 5% a 90% en peso**
- 4 La composicion de la Reivindicación 1, en donde el almidón tiene un contenido de humedad de alrededor de 0 5% a 15% en peso del almidon**
- 5 La composición de la Reivindicacion 1, en donde el almidón está en una forma pulverizada**
- 6 La composicion de la Reivindicacion 1, en donde el almidón se modifica químicamente con el modificador**
- 7 La composicion de la Reivindicación 1, en donde el aceite vegetal es un derivado que es epoxilado, hidroxilado o procesado con éster de acido maleico**
- 8 La composición de la Reivindicación 1, en donde el aceite vegetal se selecciona del grupo conformado por aceite de maiz, aceite de soya, aceite de soya procesado con ester de ácido maleico y aceite de soya**

81

MSU 4 1-728
5/05/2005

80

epoxidado, y sus mezclas

- 9 La composición de la Reivindicacion 1, en donde el aceite vegetal es 1% a 10% en peso de la composicion
- 10 La composicion de la Reivindicación 1, en donde el plastificante es un alcohol polihidrico en una cantidad entre 10 a 40% en peso del peso total de la composición
- 11 La composición de la Reivindicacion 1, en donde se provee en la mezcla un iniciador peroxido de radical libre
- 12 La composición de la Reivindicación 11, en donde el iniciador de radical libre es 2,5-bis(*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (LUPEROX 101)
- 13 La composición de la Reivindicacion 11, en donde se provee en la mezcla un iniciador peróxido de radical libre en una cantidad entre alrededor de 0.01 a 3% del peso total de la composición
- 14 La composicion de la Reivindicación 1, que comprende ademas una fibra
- 15 La composición de la Reivindicacion 14, en donde la fibra se selecciona del grupo conformado por algodón, madera, lino, abaca, sisal, ramio, cáñamo y bagazo
- 16 La composicion de la Reivindicación 15, en donde la fibra tiene una relación de aspecto de por lo menos alrededor de 10:1
- 17 La composición de la Reivindicación 12, en donde la fibra esta presente en una cantidad entre alrededor de 3% a 80% en peso de la

- 25 El proceso de la Reivindicacion 22, en donde la mezcla comprende
ademas una fibra
- 26 El proceso de la Reivindicación 22, en donde el plastificante es un
alcohol polihídrico

EXTRACTO

Se produjo en una extrusora co-rotatoria de doble tornillo un novedoso copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón, en donde el aceite vegetal se hizo reaccionar en la estructura primaria del almidón usando iniciadores térmicos o de radical libre. El copolímero de injerto de aceite vegetal – almidón puede reforzarse además con biofibra, en la presencia de un modificador opcional tal como anhídrido maleico mediante procesamiento de extrusión reactiva, para formar compuestos apropiados para moldearse por inyección en artículos biodegradables.

84

Configuración del tomillo usado en la síntesis de copolímeros de injerto de aceite vegetal – almidón, mediante procesamiento de extrusión reactiva

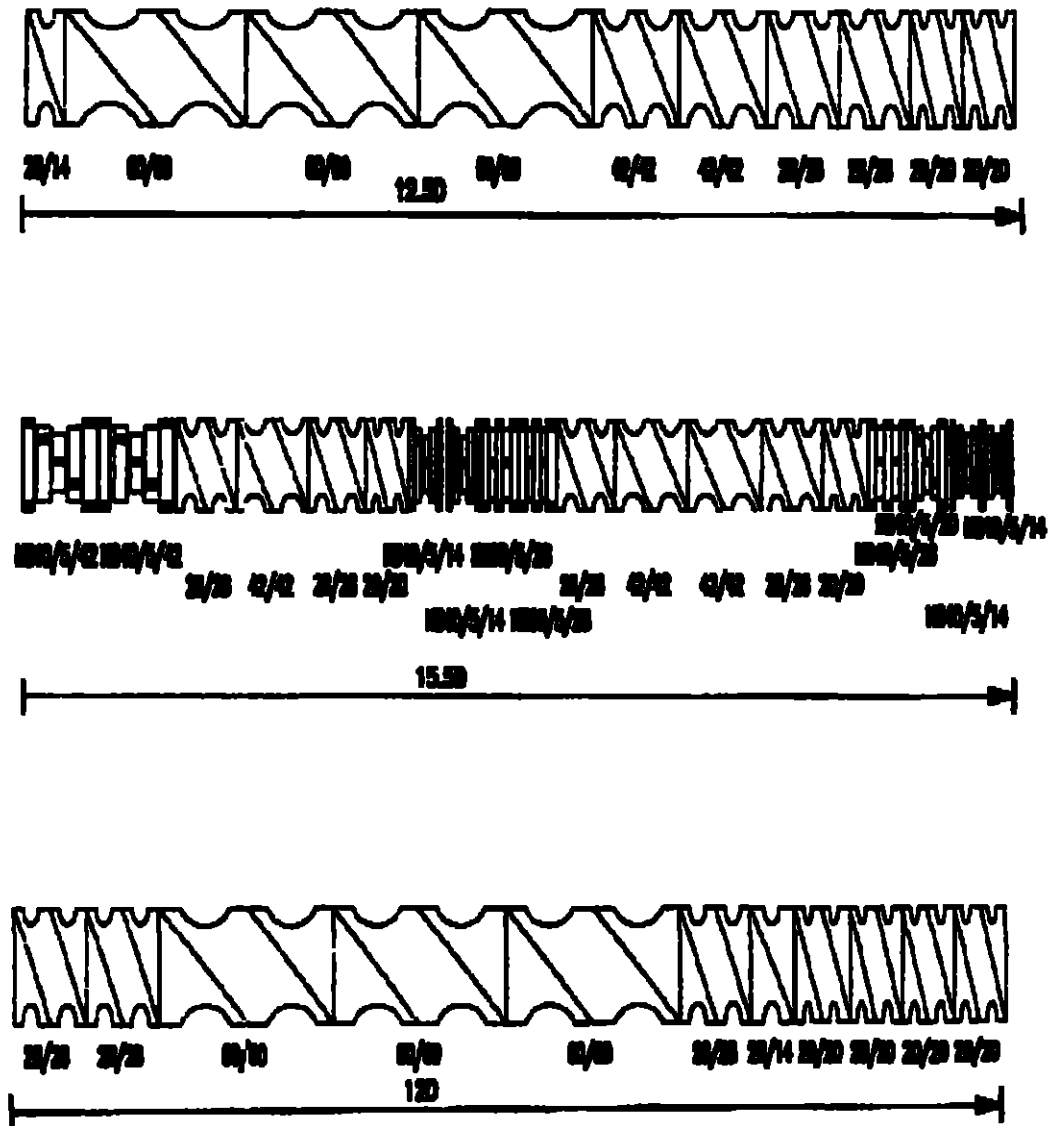
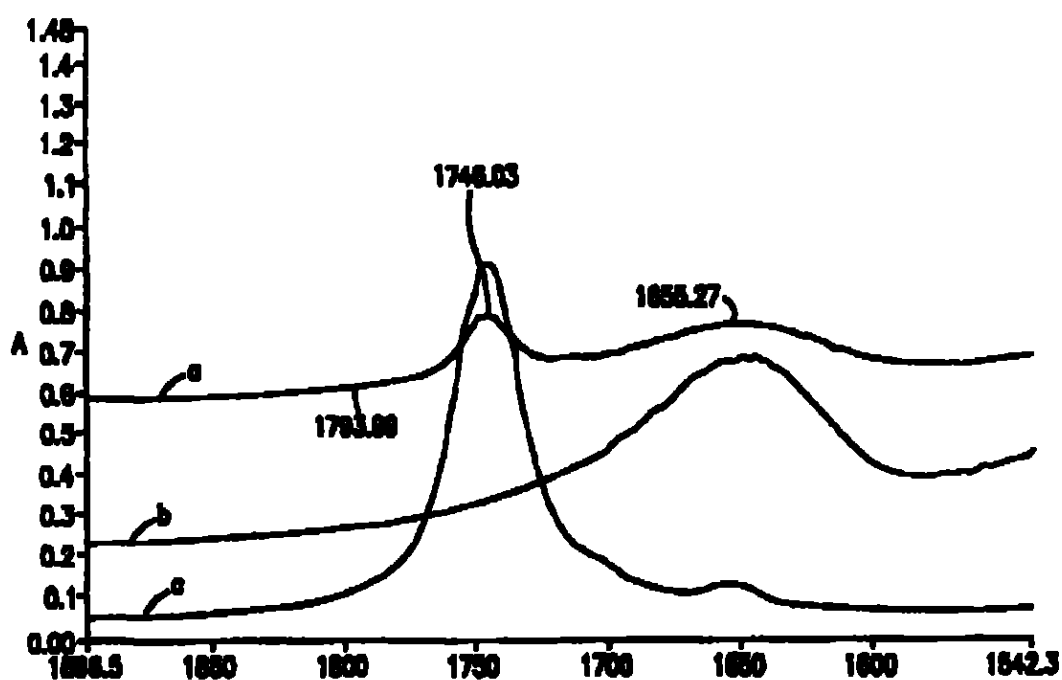


FIG. 1



- a Aceite de maíz reaccionado con almidón en la presencia de peróxido
- b Almidón perlado de plata ("silver pearl starch")
- c Aceite de maíz 100%

FIG. 2

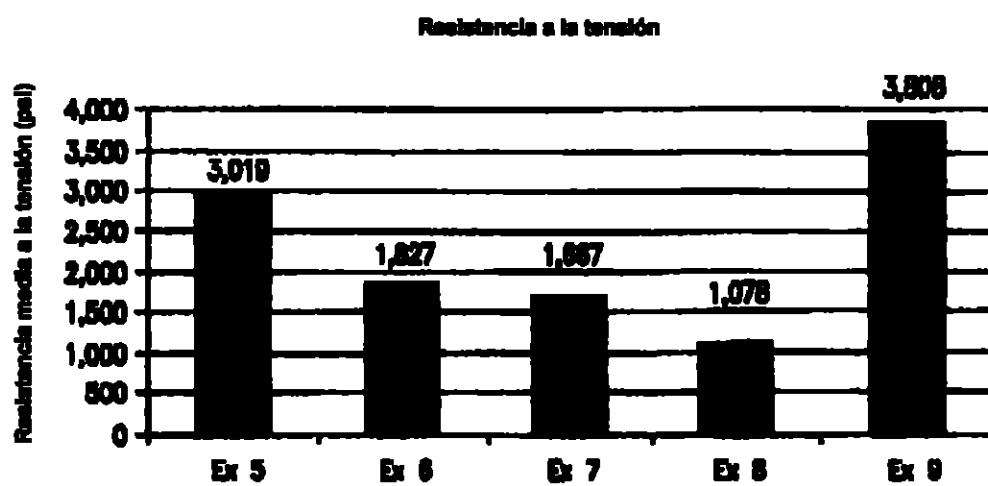


FIG. 8

2/8

87

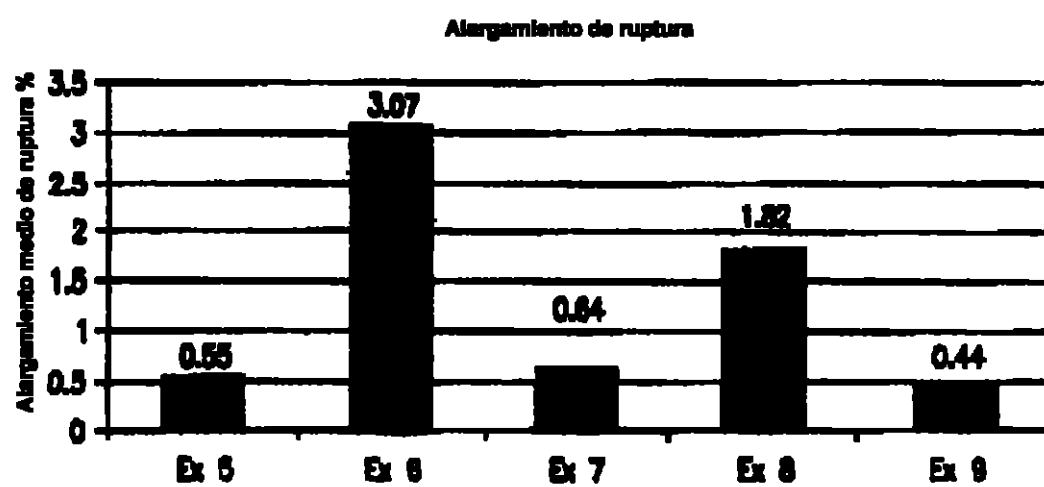


FIG. 9



41-726
RECEIVED
rtd 1 mgg 88

IAN C MCLEOD

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

FEBRUARY 10, 2006

PTAS



103112184A

IAN C MCLEOD
MCLEOD & MOYNE, P C
2190 COMMONS PARKWAY
OKEMOS, MICHIGAN 48864

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF
THE U S PATENT AND TRADEMARK OFFICE A COMPLETE MICROFILM COPY IS
AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER
REFERENCED BELOW

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE THE
INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA
PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM IF YOU SHOULD
FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY
CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350
PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO U S PATENT AND TRADEMARK OFFICE,
MAIL STOP ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P O BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313

RECORDATION DATE 10/26/2005

REEL/FRAME 017152/0430
NUMBER OF PAGES 5

BRIEF ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS)

ASSIGNOR

NARAYAN, RAMANI

DOC DATE 05/06/2005

ASSIGNOR

BALAKRISHNAN, SUNDER

DOC DATE 10/23/2005

ASSIGNOR

SHIN, BOO-YOUNG

DOC DATE 05/23/2005

ASSIGNEE

BOARD OF TRUSTEES OF MICHIGAN
STATE UNIVERSITY
238 ADMINISTRATION BUILDING
MICHIGAN STATE UNIVERSITY
EAST LANSING, MICHIGAN 48824

017152/0430 PAGE 2

SERIAL NUMBER 11124491

FILING DATE 05/06/2005

PATENT NUMBER

ISSUE DATE

TITLE STARCH-VEGETABLE OIL GRAFT COPOLYMERS AND THEIR BIOFIBER COMPOSITES,
AND A PROCESS FOR THEIR MANUFACTURE

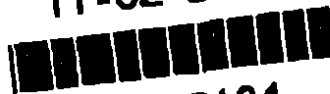
ALLYSON PURNELL, EXAMINER
ASSIGNMENT SERVICES BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

11-02-2005

Docket No. MSU 4.1-726

FORM PTO-1000 (Rev. 05-01)
 Case No. 0201-0207 (app. 05/01/2005)
 PCT/US/05

U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE
 Patent and Trademark Office



103112184

Tab settings: > > > >

To the Director of the United States Patent and Trademark Office: Please record the attached original documents or copy thereof

1 Name of conveying party(ies)

Ramani Narayan
 Sunder Balakrishnan
 Boo-Young Shin

Additional name(s) of conveying party(ies)

☐ Yes ☒ No

3. Nature of conveyance

☒ Assignment☐ Merger☐ Security Agreement☐ Change of Name☐ Other

R. Narayan 5/6/2005 S. Balakrishnan
 Execution Date 10/23/2005 B. Shin 5/23/05

2 Name and address of receiving party(ies):

Name: Board of Trustees of Michigan State University

Internal Address:

Street Address: 238 Administration Building

MICHIGAN STATE UNIVERSITY

City East Lansing State: MI ZIP: 48824

Additional name(s) & address(es) attached? ☐ Yes ☒ No

4. Application number(s) or patent number(s):

If this document is being filed together with a new application, the execution date of the application is

A. Patent Application No. (s)

11/124,491

B. Patent No. (s)

Additional numbers attached? ☐ Yes ☒ No

5 Name and address of party to whom correspondence concerning document should be mailed.

Name: Ian C. McLeod

Internal Address: McLeod & Moyas, P.C.

Street Address: 2190 Commons Parkway

City Okemos State: MI ZIP: 48864

6 Total number of applications and patents involved

1

7 Total fee (37 CFR 3.41).

\$ 40.00

☒ Enclosed - Any excess or insufficiency should be credited or debited to deposit account☐ Authorized to be charged to deposit account

8. Deposit account number

13-8610

(Attach duplicate copy of this page if paying by deposit account)

9. Statement and signature.

To the best of my knowledge and belief the foregoing information is true and correct and any attached copy is a true copy of the original document.

Ian C. McLeod

Name of Person Signing

Signature

10/26/2005

Date

Total number of pages including cover sheet, attachments, and document:

5

Mail documents to be recorded with required cover sheet information to:

Mail Stop Assignment/Registration Services

Director of the United States Patent and Trademark Office, P. O. Box 1480, Alexandria, VA 22313-1480

11/01/2005 15:00:00 00000015 11124491

01 FC:0021

40.00 \$

FINANCE SECTION
 705 DEC 21 AM 8:15
 RECEIVED - RECORDS

90

RECORDATION FORM COVER SHEET

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Patent and Trademark Office

PATENTS ONLY

Tab settings → → → ▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼

To the Director of the United States Patent and Trademark Office: Please record the attached original documents or copy thereof

1 Name of conveying party(ies)

Raman Narayan
Sunder Balakrishnan
Boo-Young Shin

Additional names(s) of conveying party(ies)

☐ Yes ☒ No

2 Name and address of receiving party(ies)

Name: Board of Trustees of Michigan State University

Internal Address. _____

Street Address. 238 Administration BuildingMICHIGAN STATE UNIVERSITYCity East Lansing State: MI ZIP: 48824Additional name(s) & address(es) attached? ☐ Yes ☒ No

3. Nature of conveyance

☒ Assignment☐ Merger☐ Security Agreement☐ Change of Name☐ Other _____R Narayan 5/6/2005 S Balakrishnan
Execution Date 10/23/2005 B. Shin 5/23/05

4 Application number(s) or patent numbers(s).

If this document is being filed together with a new application, the execution date of the application is. _____

A. Patent Application No (s)

11/124,491

B Patent No (s)

Additional numbers attached? ☐ Yes ☒ No

5. Name and address of party to whom correspondence concerning document should be mailed.

Name Ian C. McLeodInternal Address McLeod & Moyne, P.C.Street Address. 2190 Commons ParkwayCity Oakland State: MI ZIP: 48864

6 Total number of applications and patents involved

1

7 Total fee (37 CFR 3.41)

\$ 40.00☒ Enclosed - Any excess or insufficiency should be credited or debited to deposit account☐ Authorized to be charged to deposit account

8. Deposit account number

13-0610

(Attach duplicate copy of this page if paying by deposit account)

9 Statement and signature

To the best of my knowledge and belief, the foregoing information is true and correct and any attached copy is a true copy of the original document.

Ian C. McLeod

Name of Person Signing

Signature

10/26/2005

Date

Total number of pages including cover sheet, attachments and document: 5

Mail documents to be recorded with required cover sheet information to:
Mail Stop Assignment Recordation Services

Director of the United States Patent and Trademark Office, P.O. Box 1480, Alexandria, VA 22313-1480

a B Show
R. Narayan
10/26/05

ASSIGNMENT

WHEREAS, we, RAMANI NARAYAN, SUNDER BALAKRISHNAN and BOO-YOUNG SHIN, 4275 Conifer Circle, Okemos, Michigan 48864, 1636 Indian Way, Okemos, Michigan 48864, and Kyoungsan 712-749, Korea, respectively have invented certain new and useful improvements in STARCH-VEGETABLE OIL GRAFT COPOLYMERS AND THEIR BIOFIBER COMPOSITES, AND A PROCESS FOR THEIR MANUFACTURE for which an application for United States Letters Patent was filed on May 6, 2005 and assigned Serial No 11/124,491, and

WHEREAS, Board of Trustees, a constitutional Corporation of MICHIGAN STATE UNIVERSITY, (hereinafter referred to as Assignee) of East Lansing, State of Michigan is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention and in and to any Letters Patent that may be granted therefor in the United States and in any and all foreign countries

NOW, THEREFORE, in consideration of the sum of One Dollar (\$1 00) to us in hand paid, the receipt whereof is hereby acknowledged, and other valuable considerations, we the said RAMANI NARAYAN, SUNDER BALAKRISHNAN, AND BOO-YOUNG SHIN, have sold, assigned and transferred, and by these presents do sell, assign and transfer unto said Assignee the full and exclusive right to the said invention in the United States and its territorial possessions and in all foreign countries and the entire right, title and interest in and to any and all Letters Patent which may be granted therefor in the United States and its territorial possessions and in any and all foreign countries and in and to any and all divisions, reissues, continuations and extensions thereof

94 93

We hereby authorize and request the Patent and Trademark Office officials in the United States and any and all foreign countries to issue any and all of said Letters Patent, when granted, to said Assignee as the Assignee of our entire right, title and interest in and to the same for the sole use and behoof of the said Assignee, its successors and assigns

FURTHER, we agree that we will communicate to said Assignee or its representatives any facts known to us respecting said invention, and testify in any legal proceeding, sign all lawful papers, execute all divisional, continuation, substitution, renewal and reissue applications, execute all necessary assignment papers to cause any and all of said Letters Patent to be issued to said Assignee, make all rightful oaths and generally do everything possible to aid said Assignee, its successors and assigns, to obtain and enforce proper protection for said invention in the United States and in any and all foreign countries



IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand this 6th day of May, 2005
Signed in the Presence of

[Signature]

Ramani Narayan
Ramani Narayan

STATE OF MICHIGAN

ss

COUNTY OF INGHAM

On this 6th day of May, 2005, personally appeared before me the above named Ramani Narayan to me known and known to me to be the person, described in and who executed the foregoing instrument and acknowledged the same to be his free act and deed in and for the purposes set forth in said instrument

SEAL

Tammie L Taylor
Notary Public

My Commission Expires

TAMMIE L. TAYLOR
Notary Public Ingham County MI
My Commission Expires Oct. 27, 2008

IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my
hand this 23rd day of October, 2005

Signed in the Presence of

Darce L Raynor

Sunder Balakrishnan

STATE OF MICHIGAN

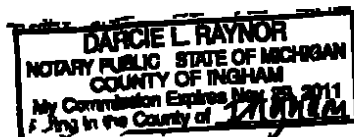
99

COUNTY OF INGHAM

On this 23rd day of OCTOBER, 2005,
personally appeared before me the above named Sunder
Balakrishnan to me known and known to me to be the
person described in and who executed the foregoing
instrument and acknowledged the same to be his free act
and deed in and for the purposes set forth in said
instrument

SEAL

Darce L Raynor
Notary Public
My Commission Expires Nov 29, 2011



IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my

hand this 23th day of May, 2005

Signed in the Presence of

Boo-Young Shin

Boo-Young Shin

CITY OF

99

COUNTRY OF

On this 23TH day of MAY, 2005,
personally appeared before me the above named Boo-Young
Shin to me known and known to me to be the person
described in and who executed the foregoing instrument
and acknowledged the same to be his free act and deed in
and for the purposes set forth in said instrument

SEAL

Boo-Young Shin
Notary Public

My Commission Expires YOUNGNAM LAW OFFICE
33-2 BUMED-DONG SUSUNG-GU DAEGU, KOREA
THIS OFFICE HAS BEEN AUTHORIZED BY THE MINISTER
OF JUSTICE, THE REPUBLIC OF KOREA, TO ACT AS
NOTARY PUBLIC SINCE SEP 27TH, 1993 UNDER LAW
NO 3594

9/6

95

등부 2005 년 제 1430 호

Registered No 2005 - 1430

인증

Notarial Certificate

위 양 토 중

Boo-Young Shun

에 기재된

personally appeared before me

신 부 영 은

and admitted his (her)

본직의 면전에서 위사서증서에 자기가
서명날인한 것임을 자인하였다

subscription to the attached

Assignment

2005 년 5 월 23 일이 사무소에서
위 인증한다

This is hereby attested on
this 23th day of May, 2005
at this office



공증인가 영남법무법인

대구광역시 수성구 범어동 33-2

YOUNGNAM LAW OFFICE

33-2 Bumed-dong susung-gu

DAEGU, KOREA

공증담당 변호사



Handwritten signature of Attorney at Law

Attorney - at - Law

Handwritten signature of Youngnam Law Office

This office has been
authorized by the Minister of
Justice, the Republic of
Korea, to act as Notary
Public since

sep 27th, 1993

under Law No 3594

공증인가 영남법무법인 전화 : 743-7584,7585



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad. 06-042813-00000-0000 Fec. 2008-05-05 10:20:38
Dep. 2020 NUECREACIONES
Tm 2 PATENTES Eje 1 REGDEPOSITO
Act 411 PRESENTACION Folios. 98

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL
TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	()	()
Dato de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()	()
Dato de la invención	()	()	()
Dato de los portantes	()	()	()
Contribución de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

DISEÑO INDUSTRIAL ()			
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()	()
Dato de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()	()
Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del artículo que incorpora el diseño	()	()	()
Contribución de Pago de las tasas establecidas	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

ESQUEMA DE TRAZADO ()			
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()	()
Dato de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()	()
Representación gráfica del Esquema Trazado	()	()	()
Contribución de Pago de las tasas establecidas	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

98
97

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
TORRES CARDOZO MARTIN E

REFERENCIA	Radicación No 6 42613
	Trámite 2
	Evento 1
	Actuación 430
	Oficio No 6300

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que

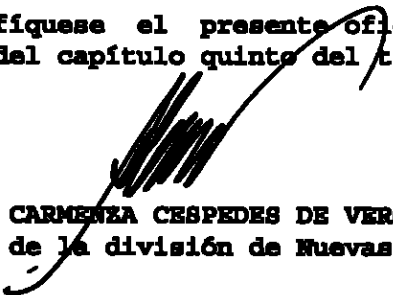
1 Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante

2 Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el(los) inventor(s) al(los) solicitante(s) o a su(s) causante(s) (art 26-k, Dec 486/2000)

3 Para efectos de la publicación en la gaceta se recomienda allegar el extracto diligenciado

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No 10 de 2001.


ALIX CARMEN CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 08 JUN 2006
adpal

Se recuerda al interesado que debe presentar, dentro de los dieciséis meses siguientes contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud cuya prioridad se invoca, copia de la misma certificada por la autoridad que la expidió

Continúa en la página siguiente

99
98

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

Radicación No 6 42613

y, en los casos en que haya lugar, la traducción simple del capítulo reivindicatorio El incumplimiento de éste plazo, acarreará la pérdida de la prioridad invocada