

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá,
Colombia, S.A.
Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869
Fax: (571) 6161889

2319/P

00-16906A
2000-03-08

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E.

S.

D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00016906 00000004

Folios: 97

Fecha (AMD): 2000-06-21 17:17:29

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Re: Expediente No. 00016906

Solicitud de patente a nombre de
HUMATRO CORPORATION

Yo, IGNACIO ESCOBAR URIBE, identificado como aparece al pie de mi firma, domiciliado en la carrera 11 A No. 94-76, of. 305-306, obrando como apoderado sustituto de la sociedad HUMATRO CORPORATION (según documento de sustitución de poder que acompaño al presente memorial), domiciliada en Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al auto No. 0669 del 21 de marzo de 2000, relacionado con el concepto técnico 447 del 17 de marzo de 2000, me permito manifestar lo siguiente:

1. SOLICITUD DIVISIONAL

De acuerdo con la objeción relacionada con las reivindicaciones 16 a 19 y 21 a 22 y en virtud de lo establecido en el artículo 20 de la Decisión 344 y 581 del Código de Comercio, manifiesto lo siguiente:

1.1. Fraccio la solicitud No. 00016906 relacionada con una patente para *COMPOSICIONES DE ALMIDON PROCESABLES POR FUSION*, que fue presentada el 8 de marzo de 2000 a nombre de Humatro Corporation.

Para el efecto acompaño la siguiente documentación:

- a) Solicitud correspondiente, junto con la descripción de la patente, el extracto para publicación, la tarjeta de archivo temático y la tarjeta de propietarios.
- b) Recibo de pago No. 35,230 correspondiente al valor de las tasas oficiales por la presentación de la solicitud divisional y la obtención del respectivo certificado.
- c) Ruego a ese despacho aceptar como copia certificada de la solicitud de patente sobre la cual se reivindica prioridad en este caso, la copia de la solicitud 09/264,401 que se presentó ante ese despacho el día 31 de mayo de 2000.
- d) Igualmente solicito a ese despacho tener en cuenta el poder que se está anexado al presente memorial para reconocerme personería para actuar en este caso.

1.2. Teniendo en cuenta lo establecido en el párrafo 2 del artículo 20 de la Decisión 344, ruego a ese despacho tener en cuenta que la solicitud

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá,
Colombia, S.A.
Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869
Fax: (571) 6161889

divisional que ahora presento, se beneficia de la fecha de presentación de la solicitud inicial, es decir el 8 de marzo de 2000.

- 1.3. Finalmente, me permito aclarar que la solicitud divisional no implica una ampliación de la divulgación contenida en la solicitud inicial.

2. SOLICITUD ORIGINAL No. 00016906

- 2.1. Acompaño al presente memorial copia auténtica del poder a mí otorgado por la sociedad *HUMATRO CORPORATION* y del certificado de existencia y representación de dicha sociedad así como la sustitución del mismo. De los documentos mencionados se acompaña la correspondiente traducción oficial.
- 2.2. Acompaño al presente memorial nuevo capítulo reivindicatorio en el cual se reflejan las correcciones hechas al mismo, basándose en las objeciones hechas por el examinador.

En relación con la objeción realizada por el examinador a la expresión “al menos” (relacionada con los “límites” establecidos), mi mandante desea señalar que ésta ha sido utilizada para definir el peso molecular promedio ponderado del polímero superior referido en las reivindicaciones 1, 11, 12 y 20. En el presente caso, no es necesario indicar un límite superior pues lo que realmente es importante en este asunto es que el polímero sea lo suficientemente grande. Una vez este límite haya sido excedido, no importa que tan grande este polímero pueda ser. En cuanto a las proporciones, es importante señalar que éstas están claramente definidas en la reivindicación 1.

En cuanto a la objeción realizada a la reivindicación 4, mi mandante desea manifestar que ésta si tiene una limitación válida sobre la generalidad de la reivindicación 1. Así pues, la reivindicación 1 especifica un límite inferior de 500,000 y la reivindicación 4 especifica un límite inferior preferido de 800,000 e, igualmente, indica un límite superior preferido pero no esencial.

En relación con la objeción realizada por el examinador al encabezado de la reivindicación 11, mi mandante desea manifestar que considera que dicho encabezado es adecuado toda vez que se desea que esta reivindicación se refiera a una composición dirigida a un producto obtenido por el proceso establecido (siendo la típica reivindicación de “producto por proceso”: product by process claim). La manera de producción puede tener algún efecto sobre la naturaleza del producto en algunos casos de forma tal que la limitación del proceso no hace que ésta reivindicación sea confusa o redundante.

Finalmente, en cuanto a la objeción realizada a la reivindicación 12, mi mandante desea señalar que la cantidad de aditivo está definida por el resultado que se tiene que obtener, básicamente una viscosidad extensional que es 10 veces mayor que un almidón que no tiene el polímero superior. Esto es fácil de probar y en una situación en la cual la

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS**A B O G A D O S**

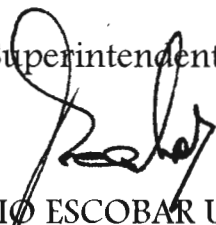
*Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá,
Colombia, S.A.
Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869
Fax: (571) 6161889*

viscosidad no depende únicamente de la cantidad de los componentes presentes sino también de su exacta naturaleza, es la única manera efectiva para definir las cantidades involucradas.

- 2.3. Acompañó nuevo extracto para la publicación con las debidas correcciones y tarjetas de archivo temático y de propietarios debidamente diligenciadas.
- 2.4. Acompañó los dibujos de acuerdo con lo establecido en el artículo 4-d del Decreto 117 de 1994.
- 2.5. Anexo al presente memorial las artes finales en tamaño 12 x 12 centímetros (por duplicado) y una copia en tamaño 6 x 6 centímetros de la figura característica.
- 2.6. La copia certificada de la solicitud extranjera base de la prioridad fue presentada ante ese despacho el día 31 de mayo de 2000.

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho. En caso de que la anterior respuesta no se adecue técnica o jurídicamente al requerimiento, solicito atentamente que ese despacho proceda de conformidad con lo indicado en la Circular Interna No. 001 del 13 de febrero de 1997 expedida por la Delegatura para la Propiedad Industrial de la Superintendencia de Industria y Comercio y que de conformidad con lo indicado en los artículos 3º, inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,


IGNACIO ESCOBAR URIBE
C.C. 2886770 de Bogotá
T.P. 12.772

**SOLICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION**

**Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA**

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social HUMATRO CORPORATION

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) _____

País de Domicilio ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Departamento o Estado NUEVA YORK

Dirección _____

Ciudad NUEVA YORK Teléfono _____

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre IGNACIO ESCOBAR URIBE

Dirección y Domicilio CRA. 11A No. 94-76, OFICINA 305

Ciudad SANTAFÉ DE BOGOTÁ Teléfono 6 162051/61

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es) 1. VALERIE ANN BAILEY; 2. LARRY NEIL MACKEY; 3. PAUL DENNIS TROKHAN.

Identificación _____

Dirección 1. FLORENCE, KENTUCKY, E.U.A.; 2. FAIRFIELD, OHIO, E.U.A;
3. HAMILTON, OHIO, E.U.A.

Ciudad * Según lo establecido en los artículos 4 ter del convenio de París, y 15 del C.C. los inventores renuncian expresamente al derecho de ser mencionados en la patente y, por lo tanto, solicitan que sus nombres no sean publicados en la Gaceta de Propiedad Industrial. Teléfono _____

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención FIBRA Y PELÍCULA QUE COMPRENDEN UN ALMIDÓN Y UN POLÍMERO SUPERIOR COMPATIBLE CON DICHO ALMIDÓN.

PRIORIDAD REIVINDICADA SÍ ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País ESTADOS UNIDOS DE AMERICA Fecha MARZO 8, 1999 (31) No. Solicitud 09/264401

Para publicar a los ☒ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C 07 2319/P.

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Proveer una fibra, caracterizada porque comprende:

- (a) desde 20 hasta 99.99% en peso de un almidon, en donde el almidon tiene un peso molecular promedio ponderado que varia desde 1,000 hasta 2,000, 000;
- (b) desde 0.001 hasta 10 % en peso de un polimero superior, en donde el polimero superior es substancialmente compatible con el almidon y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000; y

una pelicula, caracterizada porque comprende:

- a. desde 20 hasta 99.99 % un peso en peso de almidon, en donde el almidon tiene un peso molecular promedio ponderado que varia desde 1,000 hasta 2,000,000; y
- b. desde 0.001 hasta 10 % en peso de un polimero superior, en donde el polimero superior es substancialmente compatible con el almidon, y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	No.	☐
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	No.	☐
Recibo de la tasa respectiva	No. 35, 230	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación		☐
Si se reivindica prioridad Andina:		
Copia de la primera solicitud		☐
Traducción oficial		☐
Si se reivindica prioridad Unionista:		
Copia certificada de la primera solicitud:		☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud		
posterior		☐
Traducción simple		☐
Capitulo descriptivo		☒
Dibujos planos necesarios		☐
Capítulo reivindicatorio		☒
Tarjeta archivo propiedad según formato		☒
Tarjeta archivo temático según formato		☒
Extracto para publicación según formato		☒
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms		☐
Otros documentos Acompaño el poder con que obro en fotocopia debidamente traducida, legalizada y		
avalada		

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA
NOMBRE IGNACIO ESCOBAR URIBE

C.C. 2.886.770 de Bogotá.

T.P. No. 12772

2319



59

Industria y Comercio**SUPERINTENDENCIA**

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicacion : 00016906 00000004 Folios: 97
 Fecha (AMD): 2000-06-21 17:17:29
 Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 35,230
 FECHA : JUNIO 7 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

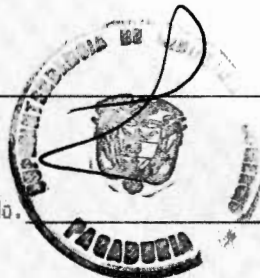
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Nº. PAGO	Vr. PAGO
ESCOBAR URIBE ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	999010	5,410,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 608,000.00
			TOTAL : \$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
 Conmutador: 334 12 21
 Fax: 281 31 25
 Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá, Colombia, S.A.
Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869
Fax: (571) 6161889

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

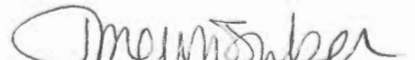
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

RE: Expediente No. 000169106
Solicitud de patente al nombre de HUMATHO Compaction

Yo, *JIMENA ESCOBAR URIBE*, domiciliada en Santafé de Bogotá, D.C., portadora de la tarjeta profesinal No. 68.228, atentamente digo a usted que sustituyo el poder con que obro al doctor *IGNACIO ESCOBAR URIBE*, domiciliado en Santafé de Bogotá, D.C. portador de la tarjeta profesional No. 12.772, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Señor Superintendente,


JIMENA ESCOBAR URIBE

C.C. 39.779.452 de Usaquén

T.P. 68.228

Acepto la sustitución


IGNACIO ESCOBAR URIBE

C.C. 2.886.770 de Bogotá

T.P. 12.772

DECLARACION DE PRESENTACION PERSONAL
Y RECONOCIMIENTO

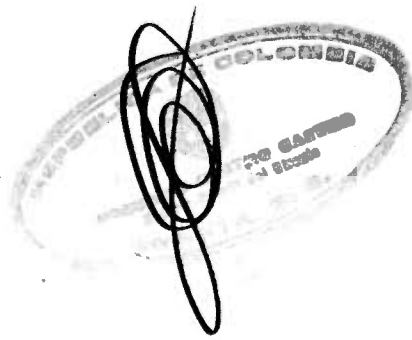
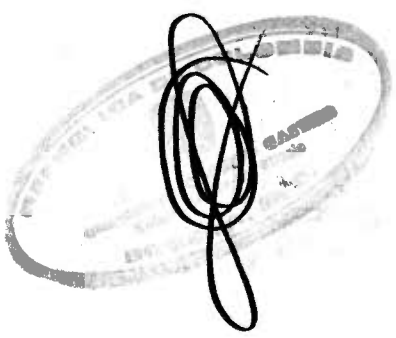
En la ciudad de Bogotá, D. C., a los 9 JUN 2000
GILBERTO CASTRO CASTRO Notario

Yrine Amenu Escobar

Identificación (número) de edad 39779452
Usaguen ID. 68228

Que la (s) firma (s) y sello (s) que se encuentran en el presente documento es (son) copia (s) de lo que es cierto el contenido del mismo.
La constancia firma (s)

Mauricio



A-7

COMPOSICIONES DE ALMIDON PROCESABLES POR FUSION

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a una nueva
composición de almidón que es substancialmente homogénea
y tiene características reológicas deseables de tal modo
que la misma sea procesable por fusión por equipo de
procesamiento termoplástico convencional. La presente
10 composición es particularmente adecuada para procesos
extensionales uniaxiales y biaxiales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Se sabe bien que las moléculas del almidón
vienen en dos formas: el polímero de amilosa
substancialmente lineal y el polímero de amilopectina
altamente ramificado. Estas dos formas del almidón tienen
propiedades muy diferentes, probablemente debido a la
20 facilidad de asociación de los grupos de hidróxilo entre
diferentes moléculas. La estructura molecular de la
amilosa es esencialmente lineal con dos a cinco
ramificaciones relativamente largas. El grado promedio de
polimerización de las ramificaciones es de
25 aproximadamente 350 unidades monoméricas. Bajo las

condiciones que proporcionan suficiente libertad de movimientos moleculares, principalmente por dilución con solventes adecuados, y en algunos casos, la dilución unida con calentamiento, las cadenas de amilosa lineales pueden ser orientadas en alineamientos preferentemente paralelos de tal modo que los grupos hidróxilos sobre una cadena estén en proximidad estrecha con aquellos sobre las cadenas adyacentes. El alineamiento de las moléculas de amilosa vecinas se cree que facilita la unión del hidrógeno intermolecular. En consecuencia las moléculas de amilosa forman agregados fuertes. En contraste, la estructura molecular de la amilopectina es altamente ramificada por medio de enlaces 1,6- α . El grado promedio de polimerización de las ramificaciones es de aproximadamente 25 unidades monoméricas. Debido a la estructura altamente ramificada, las moléculas de amilopectina no pueden moverse tan libremente y no se alinean y se asocian tan fácilmente.

Se han hecho intentos para procesar el almidón natural sobre equipo estándar y con la tecnología existente conocida en la industria del plástico. Puesto que el almidón natural generalmente tiene una estructura granular, el mismo necesita ser "desestructurado" y/o modificado antes de que el mismo pueda ser procesado por fusión de manera semejante a un material termoplástico.

Para la desestructuración, el almidón es calentado típicamente arriba de su temperatura de reblandecimiento y fusión bajo una condición presurizada. La fusión y el desorden de la estructura molecular de los gránulos del almidón se lleva a cabo y se obtiene un almidón desestructurado. Los agentes químicos o enzimáticos también pueden ser utilizados para desestructurar, oxidar, o derivar el almidón. Los almidones modificados han sido utilizados para hacer plásticos biodegradables, en donde el almidón modificado es combinado como un aditivo o el componente menor con los polímeros sintéticos o a base de petróleo. Sin embargo, cuando el almidón modificado es procesado por sí mismo o cuando el componente principal en una mezcla con otros materiales utilizando las técnicas de procesamiento termoplásticas convencionales, tales como el moldeo o extrusión, las partes terminadas tienden a tener una incidencia elevada de defectos. Además, el almidón modificado (solo o como el componente principal de una mezcla) se ha encontrado que tiene una extensibilidad en la fusión pobre; en consecuencia, el mismo no puede ser procesado exitosamente por los procesos extensionales uniaxiales o biaxiales en fibras, películas, espumas o semejantes.

Los intentos previos para producir fibras de almidón se refieren principalmente a procesos de hilatura

en fase húmeda. Por ejemplo, una suspensión coloidal del almidón/solvente puede ser extruida a partir de una hilera en un baño de coagulación. Este proceso está basado en la tendencia marcada de la amilosa a alinearse o formar agregados asociados fuertemente para proporcionar resistencia e integridad a la fibra final. Cualquier amilopectina presente es tolerada como una impureza que afecta adversamente el proceso de hilatura de la fibra y la resistencia del producto final. Puesto que se sabe bien que el almidón natural es rico en amilopectina, los enfoques más recientes incluyen el pretratamiento del almidón natural para obtener la porción rica en amilosa deseable para la hilatura de la fibra. Claramente este enfoque no es factible económicamente a una escala comercial puesto que una gran porción (es decir, la porción de amilopectina) del almidón es desechada. En desarrollos recientes, el almidón natural, típicamente de valor elevado en el contenido de amilopectina natural, puede ser hilado en fase húmeda en fibras. Sin embargo, las fibras hiladas en fase húmeda son burdas, teniendo típicamente diámetros de las fibras mayores que 50 micras. Adicionalmente, la gran cantidad del solvente utilizado en este proceso requiere un paso de secado adicional y un paso de recuperación o tratamiento del efluente. Algunas referencias para la

hilatura en fase húmeda de las fibras de almidón incluyen la Patente U.S. No. 4,139,699 expedida a Hernandez et al. el 13 de febrero de 1979; la Patente U.S. No. 4,853,168 expedida a Eden et al. el 1 de agosto de 1989; y la
5 Patente U.S. No. 4,234,480 expedida a Hernandez et al. el 6 de enero de 1981.

Las Patentes U.S. Nos. 5,516,815 y 5,316,578 de Buehler et al. se refieren a composiciones de almidón para fabricar fibras de almidón a partir de un proceso de
10 hilatura en fase húmeda. La composición de almidón fundida es extruida a través de una hilera para producir filamentos que tengan diámetros ligeramente agrandados con relación al diámetro de los orificios de la matriz sobre la hilera (es decir, un efecto de hinchamiento de
15 la matriz). Los filamentos son estirados subsiguientemente de manera descendente de manera mecánica o termomecánica por una unidad estiradora para reducir el diámetro de la fibra. La desventaja principal de la composición de fécula de Buehler et al. es que la
20 misma no utiliza los polímeros de peso molecular elevado, lo cual mejora la extensibilidad en la fusión de las composiciones de almidón. En consecuencia, la composición de almidón de Buehler et al podría no ser atenuada por la fusión exitosamente para producir fibras finas de 25
25 micras o de un diámetro menor.

Otras composiciones procesables termoplásticamente se describen en la Patente U.S. No. 4,900,361, expedida el 8 de agosto de 1989 de Sachetto et al.; la Patente U.S. No. 5,095,054, expedida el 10 de marzo de 1992 de Lay et al.; la Patente U.S. No. 5,736,586, expedida el 7 de abril de 1998 de Bastioli et al.; y la publicación PCT WO 98/40434 presentada por Hanna et al. publicada el 14 de marzo de 1997. Estas composiciones de almidón no contienen los polímeros de peso molecular elevado que son necesarios para lograr la viscosidad en la fusión y la extensibilidad en la fusión deseadas, las cuales son características críticas para la producción de las fibras finas, películas delgadas o espumas de pared delgada.

La técnica muestra una necesidad de una composición económica y procesable por fusión a partir de los almidones naturales. Tal composición de almidón procesable por fusión no debe requerir la evaporación de una gran cantidad de solventes o producir una gran cantidad de efluente durante la operación de procesamiento. Además, tal composición de almidón debe tener propiedades reológicas en la fusión adecuadas para su uso en el equipo de procesamiento de plástico convencional.

La técnica también muestra una necesidad de una composición de almidón adecuada para su uso en procesos extensionales uniaxiales o biaxiales para producir fibras, películas, hojas, espumas, artículos conformados, y semejantes de una manera económica y eficiente. Específicamente, la composición de almidón debe tener propiedades reológicas en la fusión para procesos extensionales uniaxiales o biaxiales en su fase de fusión de una manera continua, es decir, sin la cantidad excesiva de fractura en la fusión u otros defectos.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición de almidón que es procesable por fusión sobre equipo termoplástico convencional. Específicamente, la composición de almidón puede ser procesada exitosamente por medio de fuerzas extensionales uniaxiales o biaxiales para proporcionar un producto final con buena resistencia. Además, la composición de almidón tiene propiedades reológicas adecuadas para su uso en los procesos de atenuación en la fusión para lograr extensiones uniaxiales o biaxiales muy elevadas, las cuales generalmente no se pueden lograr por otros

procesos, incluyendo los procesos de alargamiento por medio de un chorro o mecánicos.

La presente invención se refiere a una composición de almidón que comprende almidón, un polímero
5 que es substancialmente compatible con el almidón y tiene un peso molecular suficientemente elevado para formar asociaciones o enredamientos efectivos con las moléculas de almidón vecinas, y preferentemente al menos un aditivo para mejorar el flujo en la fusión y la procesabilidad en
10 la fusión. Los polímeros que tienen un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000 son particularmente útiles aquí. El aditivo puede ser un plastificante de hidróxilo, un plastificante libre de hidróxilo, un diluyente, o mezclas de los mismos.

15 Las composiciones de almidón de la presente invención tienen la combinación de la resistencia del material fundido y las viscosidades del material fundido (de cizallamiento y extensional) en el intervalo deseado de tal modo que las composiciones sean adecuadas
20 únicamente para los procesos extensionales por fusión. La composición de almidón de la presente invención típicamente tiene una viscosidad durante el cizallamiento del material fundido en el intervalo de aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 40 Pa•s de modo que la
25 composición pueda ser mezclada, transportada o procesada

de otra manera sobre equipo de procesamiento convencional, incluyendo extrusores de tornillo, tanques de agitación, bombas, hileras, y semejantes. La composición de almidón de la presente invención típicamente tiene una viscosidad extensional en la fusión mejorada debido a la incorporación de los polímeros elevados o superiores.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

10

La Figura 1 muestra un montaje del reómetro del par de torsión que tiene una matriz de soplado del material fundido utilizada para producir las fibras finas de almidón de la presente invención.

15

La Figura 2 muestra un montaje del reómetro del par de torsión utilizado para producir una red de fibra de almidón por unión por hilado.

20

La Figura 3a es la Micrografía por Barrido Electrónico de las fibras finas de almidón de la presente invención, mostrada a una escala de 200 micras.

25

La Figura 3b es la Micrografía por Barrido Electrónico de las fibras finas de almidón de la presente invención, mostrada a una escala de 20 micras.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Cuando se utilice aquí, el término "que comprende" significa que los diversos componentes, ingredientes, o pasos, pueden ser empleados conjuntamente en la práctica de la presente invención. En consecuencia, el término "que comprende" abarca los términos más restrictivos "que consiste esencialmente de" y "que consiste de".

Cuando se utilice aquí, el término "agua unida" significa el agua encontrada naturalmente que está presente en el almidón y antes de que el almidón sea mezclado con otros componentes para hacer la composición de la presente invención. El término "agua libre" significa el agua que es agregada en la fabricación de la composición de la presente invención. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica podría reconocer que una vez que los componentes son mezclados en una composición, el agua ya no puede ser distinguida por su origen.

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones utilizadas aquí son en por ciento en peso de la composición, a menos que se especifique de otra manera.

25

17

Las Composiciones de Almidón

El almidón que está presente en forma natural generalmente es una mezcla de amilosa lineal y el
5 polímero de amilopectina ramificado de las unidades de la D-glucosa. La amilosa es un polímero substancialmente lineal de las unidades de D-glucosa unidas por enlaces (1,4)- α -D. La amilopectina es un polímero altamente ramificado de las unidades de D-glucosa unidas por
10 enlaces (1,4)- α -D y enlaces (1,6)- α -D en los puntos de ramificación. El almidón que está presente de manera natural contiene una cantidad relativamente elevada de amilopectina, por ejemplo, el almidón de maíz (64-80 % de amilopectina), el maíz ceroso (93-100% de amilopectina),
15 el arroz (83-84% de amilopectina), la papa (aproximadamente 78% de amilopectina), y el trigo (73-83% de amilopectina). Aunque todos los almidones son útiles aquí, la presente invención es practicada más comúnmente con almidones naturales con un contenido elevado de
20 amilopectina derivados de fuentes agrícolas, los cuales ofrecen las ventajas de ser abundantes en el suministro, fácilmente rellenables y económicos.

Son adecuados para su uso aquí muchos almidones no modificados que están presentes de manera natural y
25 almidones modificados, el almidón puede ser modificado

por procesos físicos, químicos, o biológicos, o combinaciones de los mismos. La selección del almidón modificado o no modificado para la presente invención puede depender del producto final deseado. También son
5 adecuadas para su uso aquí las mezclas de varios almidones, así como las mezclas de las fracciones de amilosa o amilopectina, que tienen un contenido de amilopectina en el intervalo deseado. El almidón o la mezcla de almidones útiles en la presente invención
10 típicamente tienen un contenido de amilopectina desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 100%, preferentemente desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 90%, más preferentemente desde aproximadamente 60% hasta aproximadamente 85% en peso del
15 almidón o las mezclas del mismo.

Los almidones que están presentes de manera natural pueden incluir, pero no están limitados a, almidón de maíz, almidón de papa, almidón de papa dulce, almidón de trigo, almidón de palma de sagú, almidón de
20 tapioca, almidón de arroz, almidón de soya, almidón de viburno, almidón de arnioca, almidón de helecho, almidón de loto, almidón de maíz ceroso, y almidón de maíz con un contenido elevado de amilosa. Los almidones que están presentes de manera natural particularmente, el almidón

de maíz y el almidón de trigo, son los polímeros de almidón preferidos debido a su economía y disponibilidad.

Las modificaciones físicas del almidón pueden ser modificaciones intramoleculares o intermoleculares.

- 5 Las modificaciones intramoleculares incluyen el peso molecular reducido y/o la distribución del peso molecular, los cambios en la conformación de la cadena polimérica, y semejantes. Las modificaciones intermoleculares incluyen la fusión y/o el desorden de
- 10 las moléculas del almidón, la reducción de la cristalinidad, el tamaño del cristalito, y el tamaño granular, y semejantes. Estas modificaciones físicas pueden ser logradas por la entrada de energía (tal como
- 15 ultrasónica, y semejantes), la presión, la humedad, el fraccionamiento, y combinaciones de los mismos.

- Las modificaciones químicas del almidón incluyen la hidrólisis ácida o alcalina y la escisión de la cadena oxidante para reducir el peso molecular y la
- 20 distribución del peso molecular. Los compuestos adecuados para la modificación química del almidón incluyen los ácidos orgánicos tales como el ácido cítrico, el ácido acético, el ácido glicólico, y el ácido adípico; los ácidos inorgánicos tales como el ácido clorhídrico, el
- 25 ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido

bórico, y sales parciales de ácidos polibásicos, por ejemplo KH_2PO_4 , NaHSO_4 ; los hidróxidos de metales del grupo Ia o IIa tales como el hidróxido de sodio, y el hidróxido de potasio; amoníaco; agentes oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo, persulfato de amonio, permanganato de potasio, bicarbonato de sodio, sales hipocloricas, y semejantes; y mezclas de los mismos. Los agentes químicos preferidos de la presente invención incluyen el persulfato de amonio, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, y las mezclas de los mismos.

Las modificaciones químicas también pueden incluir la derivación del almidón por la reacción de sus grupos OH con los óxidos de alquileo, y otras sustancias que forman éteres, ésteres, uretanos, carbamatos, o isocianatos. Los almidones de hidroxialquilo, acetilo, o carbamato o las mezclas de los mismos son almidones modificados químicamente preferidos. El grado de substitución del almidón modificado químicamente es de 0.05 a 3.0, preferentemente 0.05 a 0.2.

Las modificaciones biológicas del almidón incluyen la digestión bacteriana de los enlaces de carbohidratos, o la hidrólisis enzimática utilizando las

enzimas tales como la amilasa, amilopectasa, y semejantes.

El almidón tiene típicamente un contenido de agua unida de aproximadamente 5% a 16% en peso del almidón. Un contenido de agua de aproximadamente 8% hasta aproximadamente 12% en peso del almidón es preferido particularmente. El contenido de amilosa del almidón es típicamente desde 0% hasta aproximadamente 80%, preferentemente desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 35%, en peso del almidón.

El almidón no modificado, natural, generalmente tiene un peso molecular promedio muy elevado y una distribución de peso molecular amplia (por ejemplo el almidón de maíz natural tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 10,000,000 y una distribución de peso molecular mayor que 1000). El peso molecular promedio del almidón puede ser reducido al intervalo deseado de la presente invención por la escisión de la cadena (oxidante o enzimática), hidrólisis (catalizada con un ácido o un álcali), la degradación física/mecánica (por ejemplo, por medio de la entrada de energía termomecánica del equipo de procesamiento), o combinaciones de las mismas. Estas reacciones también reducen la distribución del peso molecular del almidón a menos de aproximadamente 600, preferentemente a menos de aproximadamente 300. El método

termomecánico y el método de oxidación ofrecen una ventaja adicional porque los mismos son capaces de ser llevados a cabo in situ del proceso de hilatura por fusión.

5 En una modalidad, el almidón natural es hidrolizado en la presencia del ácido, tal como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, para reducir el peso molecular y la distribución del peso molecular. En otra

10 incorporado en la composición de almidón que se puede hilar por fusión de tal modo que la reacción de escisión de la cadena se lleve a cabo substancialmente de manera simultánea con la combinación del almidón con los otros

15 de escisión de la cadena oxidante, adecuados para su uso aquí, incluyen el persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, sales de hipoclorato, permanganato de potasio, y mezclas de los mismos. Típicamente, el agente de escisión de la cadena es agregado en una cantidad

20 efectiva para reducir el peso molecular promedio ponderado del almidón al intervalo deseable. Por ejemplo, se encontró que para los procesos de atenuación en la fusión uniaxiales o biaxiales, el almidón debe tener un peso molecular promedio ponderado que varía desde

25 aproximadamente 1,000 hasta aproximadamente 2,000,000,

preferentemente desde aproximadamente 1,500 hasta aproximadamente 800,000, más preferentemente desde aproximadamente 2,000 hasta aproximadamente 500,000. Se encontró que las composiciones que tienen almidón modificado en el intervalo de peso molecular anterior, tienen una viscosidad en el cizallamiento del material fundido adecuada, y por consiguiente una procesabilidad del material fundido mejorada. La procesabilidad del material fundido mejorada es evidentes en menos interrupciones del proceso (por ejemplo, roturas reducidas, ciclos de moldeo, defectos, colgaduras) y una mejor apariencia superficial y propiedades de resistencia del producto.

Típicamente, la composición de aquí comprende desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 99.99 % en peso, preferentemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 95%, y más preferentemente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 85% en peso, de un almidón modificado y/o no modificado. El peso del almidón en la composición incluye el almidón y su contenido de agua unida que está presente de manera natural. Se sabe que el agua libre adicional puede ser incorporada como el solvente polar o el plastificante, y no está incluida en el peso del almidón.

Los polímeros de peso molecular elevado (llamados aquí posteriormente "polímeros superiores") los cuales son substancialmente compatibles con el almidón también son útiles aquí. El peso molecular de un polímero
5 adecuado debe ser lo suficientemente elevado para efectuar enredamientos y/o asociaciones con las moléculas del almidón. El polímero superior preferentemente tiene una estructura de la cadena substancialmente lineal, aunque una cadena lineal que tiene ramificaciones cortas
10 (C1-C3) o una cadena ramificada que tiene una a tres ramificaciones largas también son adecuadas para su uso aquí. Cuando se utilice aquí, el término "substancialmente compatible" significa cuando se calienta a una temperatura arriba de la temperatura de
15 reblandecimiento y/o de fusión de la composición, que el polímero superior es capaz de formar una mezcla substancialmente homogénea con el almidón (es decir, la composición parece transparente o translúcida a simple vista).

20 El parámetro de la solubilidad de Hildebrand (δ) puede ser utilizado para estimar la compatibilidad entre el almidón y el polímero. En general, la compatibilidad substancial entre los dos materiales puede ser esperada cuando sus parámetros de solubilidad son
25 similares. Se sabe que el agua tiene un valor de δ_{agua} de

48.0 MPa^{1/2}, el cual es el más elevado entre los solventes comunes, probablemente debido a la fuerte capacidad de unión del hidrógeno del agua. El almidón típicamente tiene un valor de $\delta_{\text{almidón}}$ similar a aquel de la celulosa (aproximadamente 34 MPa^{1/2}).
5

Sin que esté limitado por alguna teoría, se cree que los polímeros adecuados para su uso aquí preferentemente interactúan con las moléculas de almidón al nivel molecular para formar una mezcla
10 substancialmente compatible. Las interacciones varían desde las interacciones del tipo químico, fuertes, tales como la unión del hidrógeno entre el polímero y la fécula, hasta los enredamientos meramente físicos entre los mismos. Los polímeros útiles aquí son
15 preferentemente las moléculas de cadena substancialmente lineal, de peso molecular elevado. La estructura altamente ramificada de una molécula de amilopectina favorece que las ramificaciones interaccionen intramolecularmente, debido a la proximidad de las
20 ramificaciones dentro de una sola molécula. Por consiguiente, se cree que la molécula de amilopectina tiene interacciones/enredamientos pobres o inefectivos con otras moléculas de almidón, particularmente otras moléculas de amilopectina. La compatibilidad con el
25 almidón hace posible que los polímeros adecuados sean

mezclados íntimamente e interaccionen químicamente y/o se enreden físicamente con las moléculas de amilopectina ramificadas de tal modo que las moléculas de amilopectina se asocien entre sí por medio de los polímeros. El peso molecular elevado del polímero hace posible que el mismo interaccione/se enrede simultáneamente con varias moléculas de almidón. Es decir, los polímeros superiores funcionan como enlaces moleculares para las moléculas del almidón. La función de enlace de los polímeros superiores es particularmente importante para los almidones con cantidades elevadas de amilopectina. Los enredamientos y/o asociaciones entre el almidón y los polímeros mejora la extensibilidad en la fusión de la composición de almidón de tal modo que la composición sea adecuada para los procesos extensionales. En una modalidad, se encontró que la composición puede ser atenuada uniaxialmente en la fusión a una relación de estirado muy elevada (mayor que 1000).

Para formar efectivamente enredamientos y/o asociaciones con las moléculas de almidón, el polímero superior adecuado para su uso aquí debe tener un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000. Típicamente, el peso molecular promedio ponderado del polímero varía desde aproximadamente 500,000 hasta aproximadamente 25,000,000, preferentemente desde

aproximadamente 800,000 hasta aproximadamente 22,000,000, más preferentemente desde aproximadamente 1,000,000 hasta aproximadamente 20,000,000, y aún más preferentemente desde aproximadamente 2,000,000 hasta aproximadamente 15,000,000. Los polímeros de peso molecular elevado son preferidos debido a la capacidad para interaccionar simultáneamente con varias moléculas de almidón, por lo cual se incrementa la viscosidad en la fusión extensional y se reduce la fractura en la fusión.

Los polímeros superiores adecuados tienen una $\delta_{\text{polímero}}$ de tal modo que la diferencia entre $\delta_{\text{fécula}}$ y $\delta_{\text{polímero}}$ sea menor que aproximadamente $10 \text{ MPa}^{1/2}$, preferentemente menor que aproximadamente $5 \text{ MPa}^{1/2}$, y más preferentemente menor que aproximadamente $3 \text{ MPa}^{1/2}$. Los ejemplos no limitativos de los polímeros superiores adecuados incluyen la poliacrilamida y los derivados tales como la poliacrilamida modificada con carboxilo; polímeros y copolímeros acrílicos que incluyen el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico, y sus ésteres parciales; polímeros de vinilo que incluyen el alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilpirrolidona, acetato de vinilo polietileno, polietilenimina, y semejantes; poliamidas; óxidos de polialquileno tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, óxido de polietilenpropileno, y mezclas de los mismos. Los

copolímeros hechos de las mezclas de los monómeros seleccionados de cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente también son adecuados aquí. Otros polímeros superiores ejemplares incluyen polisacáridos solubles en
5 agua tales como alginatos, carragenanos, pectina y derivados, quitina y derivados, y semejantes; gomas tales como la goma de guar, la goma de xantano, agar, goma arábica, goma de caraya, goma de tragacanto, goma de algarroba, y gomas semejantes; derivados solubles en agua
10 de la celulosa, tales como alquilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, carboxialquilcelulosa, y semejantes; y las mezclas de los mismos.

Algunos polímeros (por ejemplo, el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico) generalmente no
15 están disponibles en el intervalo de peso molecular elevado (es decir, 500,000 o más elevado). Una cantidad pequeña de los agentes de reticulación puede ser agregada para crear polímeros ramificados de peso molecular elevado adecuados útiles aquí.

20 El polímero superior es agregado a la composición de la presente invención en una cantidad efectiva para reducir visiblemente la fractura en la fusión y la ruptura capilar de las fibras durante el proceso de hilatura de tal modo que las fibras
25 substancialmente continuas que tienen un diámetro

relativamente consiste puede ser hilado por fusión. Estos polímeros están presentes típicamente en el intervalo desde aproximadamente 0.001 hasta aproximadamente 10 % en peso, preferentemente desde aproximadamente 0.005 hasta 5 aproximadamente 5 % en peso, más preferentemente desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 1 % en peso, y aún más preferentemente desde aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 0.5 % en peso de la composición. Es sorprendente encontrar que a una concentración 10 relativamente baja, estos polímeros mejoran significativamente la extensibilidad en la fusión de la composición de almidón.

Las composiciones de almidón pueden incluir opcionalmente aditivos para mejorar el flujo en la fusión 15 y la procesabilidad en la fusión, particularmente la extensibilidad de la composición bajo las condiciones de procesamiento en la fusión. Los aditivos pueden funcionar como plastificantes y/o diluyentes para reducir la viscosidad en el cizallamiento del material fundido de la 20 composición de almidón. Los plastificantes son agregados a la composición de la presente invención en un cantidad efectiva para mejorar el flujo, y por consiguiente, la procesabilidad en la fusión. Los plastificantes también pueden mejorar la flexibilidad de los productos finales, 25 lo cual se cree que se debe a la reducción de la

temperatura de transición vítrea de la composición por el plastificante. Los plastificantes preferentemente deben ser substancialmente compatibles con los componentes poliméricos de la presente invención de modo que los

5 plastificantes pueden modificar efectivamente las propiedades de la composición. Cuando se utilice aquí, el término "substancialmente compatible" significa que cuando se calienta a una temperatura arriba de la temperatura de reblandecimiento y/o de fusión de la

10 composición, el plastificante es capaz de formar una mezcla substancialmente homogénea con el almidón (es decir, la composición parece transparente o translúcida a simple vista).

Son adecuados para su uso aquí como los

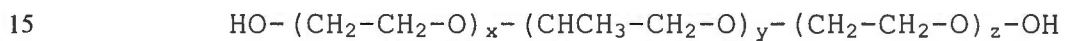
15 plastificantes de hidróxilo los compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo hidróxilo, preferentemente un poliol. Sin que este limitado por la teoría, se cree que los grupos hidróxilo de los plastificantes mejoran la compatibilidad formando enlaces de hidrógeno con el

20 material de la matriz de almidón. Los ejemplos no limitativos de los plastificantes de hidróxilo útiles incluyen los azúcares tales como la glucosa, sucrosa, fructosa, rafinosa, maltodextrosa, galactosa, xilosa, maltosa, lactosa, manosa, eritrosa, glicerol, y

25 pentaeritritol; los alcoholes de azúcar tales como el

eritritol, xilitol, maltitol, manitol y sorbitol; los polioles tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el butilenglicol, el hexantriol, y semejantes, y los polímeros de los mismos; y mezclas de los mismos.

También son útiles aquí como los plastificantes de hidróxilo los poloxómeros (copolímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno) y las poloxaminas (copolímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno de la etilendiamina). Los "poloxómeros" adecuados comprenden los copolímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno que tienen la siguiente estructura:



en donde x tiene un valor que varía desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40, y tiene un valor que varía desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50, y z tiene un valor que varía desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40, y preferentemente x y z tienen el mismo valor. Estos copolímeros están disponibles como Pluronic® de BASF Corp., Parsippany, NJ. Los poloxámeros y poloxaminas adecuados están disponibles como

Synperonic® de ICI Chemicals, Wilmington, DE, o como Tetronic® de BASF Corp., Parsippany, NJ.

También son adecuados para su uso aquí como plastificantes libres de hidróxilo otros compuestos orgánicos que forman enlaces de hidrógeno los cuales no tienen grupos de hidróxilo, incluyendo la urea y los derivados de urea; los anhídridos de los alcoholes de azúcar tales como el sorbitán; las proteínas animales tales como la gelatina las proteínas vegetales tales como la proteína de girasol, la proteína de soya, y la proteína de la semilla de algodón; y las mezclas de las mismas. La totalidad de los plastificantes pueden ser utilizados solos o como mezclas de los mismos.

Típicamente, el plastificante de hidróxilo comprende desde aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso, más preferentemente desde aproximadamente 2 % en peso hasta aproximadamente 60 % en peso, aún más preferentemente desde aproximadamente 3 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso de la composición de almidón. El plastificante libre de hidróxilo típicamente comprende desde aproximadamente 0.1 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso, preferentemente desde aproximadamente 2 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso, más preferentemente desde

aproximadamente 3 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso de la composición de almidón.

En una modalidad, una mezcla de los plastificantes con hidróxilo y sin hidróxilo es utilizada, en donde los plastificantes con hidróxilo son los azúcares, tales como la sucrosa, fructosa, y sorbitol, y los plastificantes libres de hidróxilo son la urea y los derivados de urea. Se encontró que la urea y sus derivados en la composición de almidón de la presente invención tienen una fuerte tendencia a cristalizarse, es decir, la cristalización de la urea y sus derivados ocurre aún bajo la condición de enfriamiento rápido tal como el soplado del material fundido, la unión por hilado, la extrusión por fusión, la hilatura en fase húmeda, y semejantes. Por lo tanto, la urea y los derivados de urea pueden ser utilizados como agentes de solidificación para modificar o controlar la velocidad de solidificación de la composición de almidón de la presente invención. En una modalidad preferida, una mezcla de la sucrosa y la urea es agregada a la composición de almidón/polímero en una cantidad efectiva para lograr la velocidad de solidificación y la procesabilidad en la fusión deseadas.

Los diluyentes tales como los solventes polares pueden ser agregados a las composiciones de almidón de la

presente invención para ajustar la viscosidad durante el cizallamiento del material fundido y para mejorar la capacidad de hilatura en la fusión de las composiciones de almidón. En general, la viscosidad durante el cizallamiento del material fundido disminuye de una manera no lineal cuando el contenido del diluyente es incrementado. Típicamente, el diluyente es agregado en una cantidad desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 60 % en peso, preferentemente desde aproximadamente 7 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso, más preferentemente desde aproximadamente 10 % en peso hasta aproximadamente 30 % en peso, de la composición total.

Son adecuados para su uso aquí como diluyentes los solventes polares que tienen un parámetro de solubilidad δ que varía desde aproximadamente 19 hasta aproximadamente 48 $\text{MPa}^{1/2}$, preferentemente desde aproximadamente 24 hasta aproximadamente 48 $\text{MPa}^{1/2}$, y más preferentemente desde aproximadamente 28 hasta aproximadamente 48 $\text{MPa}^{1/2}$. Los ejemplos no limitativos incluyen agua, alcoholes lineales o ramificados de C1-C18, DMSO (sulfóxido de dimetilo), formamida y derivados tales como la N-metil formamida, N-etil formamida, acetamida y derivados tales como la metil acetamida, Cellosolv® (un glicol alquil éter) y derivados, tales

como butil Cellosolv®, bencil Cellosolv®, acetato de Cellosolv® (todos los Cellosolv® y los derivados están disponibles de J. T. Baker, Phillipsburg, NJ), hidrazina, y amoníaco. También se sabe que el valor δ de una mezcla
5 de solventes puede ser determinado por el promedio del volumen de los valores de δ de los solventes individuales. Por lo tanto, los solventes mezclados que tienen valores de δ dentro del intervalo identificado anteriormente (es decir, desde aproximadamente 19 hasta
10 aproximadamente 48 MPa^{1/2}) también son adecuados para su uso aquí. Por ejemplo, un solvente mezclado de DMSO/agua que tiene una composición de 90/10 v/v podría tener un valor δ de aproximadamente 31.5; tal sistema de solventes mezclados es adecuado para su uso aquí.

15 Se encontró que los solventes polares capaces de formar una unión de hidrógeno son más efectivos en la reducción de la viscosidad en la fusión de la composición. Como tal, una cantidad inferior del solvente polar es suficiente para ajustar la viscosidad al
20 intervalo deseado para la hilatura por fusión. Utilizando una cantidad inferior del solvente polar, se proporciona una ventaja adicional de reducir la necesidad de un paso de evaporación durante o subsiguiente al paso de procesamiento en la fusión, lo cual conduce a ventajas en
25 cuanto al costo operativo tales como un consumo de

energía inferior y costos inferiores de recuperación de los solventes, así como costos inferiores para el cumplimiento de las regulaciones/medio ambiente.

La composición de almidón puede incluir
5 opcionalmente adyuvantes de procesamiento líquidos o volátiles los cuales funcionan principalmente como modificadores de la viscosidad de las composiciones de material fundido. El adyuvante de procesamiento es volatilizado substancialmente y removido durante la etapa
10 de procesamiento en la fusión de tal modo que solamente una cantidad de traza/residual permanece en el producto final. Por consiguiente, los mismos no afectan adversamente la resistencia, el módulo u otras propiedades del producto final. Los solventes polares
15 descritos anteriormente también pueden funcionar como adyuvantes de procesamiento volátiles. Otros ejemplos no limitativos incluyen los carbonatos tales como el bicarbonato de sodio.

Opcionalmente, otros ingredientes pueden ser
20 incorporados en la composición de almidón que se puede hilar para modificar la procesabilidad y/o para modificar las propiedades físicas tales como la elasticidad, resistencia a la tracción y el módulo del producto final. Los ejemplos no limitativos incluyen los agentes de
25 oxidación, agentes de reticulación, emulsificadores,

agentes tensioactivos, agentes de desunión, lubricantes, otros adyuvantes de procesamiento, abrillantadores ópticos, antioxidantes, retardantes de la flama, tintes, pigmentos, rellenos, proteínas y sus sales alcalinas, polímeros sintéticos biodegradables, ceras, polímeros termoplásticos sintéticos de punto de fusión bajo, resinas pegajosas, extendedores, resinas resistentes en fase húmeda y mezclas de los mismos. Estos ingredientes opcionales pueden estar presentes en cantidades que varían desde aproximadamente 0.1 % hasta aproximadamente 70 %, preferentemente desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 60%, más preferentemente desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 50%, y aún más preferentemente desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 50 %, en peso de la composición.

Los polímeros sintéticos biodegradables incluyen la policaprolactona; polihidroxialcanoatos incluyendo los polihidroxibutiratos, y los polihidroxivaleratos; polilactidas; y mezclas de los mismos.

Los compuestos lubricantes pueden ser agregados adicionalmente para mejorar las propiedades de flujo del material de almidón durante los procesos utilizados para producir la presente invención. Los compuestos lubricantes pueden incluir grasas animales o vegetales,

preferentemente en su forma hidrogenada, especialmente aquellas las cuales son sólidas a temperatura ambiente. Los materiales lubricantes adicionales incluyen monoglicéridos y diglicéridos y fosfátidos, especialmente
5 lecitina. Para la presente invención, un compuesto lubricante preferido incluye el mono-glicérido, el mono estearato de glicerol.

Los aditivos adicionales que incluyen partículas orgánicas tales como los óxidos de magnesio,
10 aluminio, silicio, y titanio, pueden ser agregados como rellenos o extendedores económicos. Adicionalmente, los aditivos tales como las sales inorgánicas, incluyendo las sales de metales alcalinos, las sales de metales alcalinotérreos, las sales de fosfato, etc., pueden ser
15 utilizadas.

Otros aditivos pueden ser deseables dependiendo del uso final particular del producto contemplado. Por ejemplo, en los productos tales como papel para baño, toallas desechables, toallas faciales y otros productos
20 similares, una resistencia en condiciones húmedas es un atributo deseable. Por consiguiente, frecuentemente es deseable agregar al polímero de almidón agentes reticulantes conocidos en la técnica como resinas de "resistencia en fase húmeda".

Una disertación general de los tipos de resinas que proporcionan resistencia en fase húmeda, utilizadas en la técnica del papel, puede ser encontrada en la monografía del TAPPI serie No. 29, Wet Strenght in Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New York, 1965). Las resinas de resistencia en fase húmeda más útiles han sido generalmente de carácter catiónico. Las resinas de poliamida-epiclorohidrina son resinas de resistencia en fase húmeda de poliamida amina-epiclorohidrina catiónicas las cuales se ha encontrado que van a ser de utilidad particular. Los tipos adecuados de tales resinas se describen en las Patentes U.S. Nos. 3,700,623, expedida el 24 de octubre de 1972, y 3,772,076, expedida el 13 de noviembre de 1973, ambas expedidas a Keim y ambas son incorporadas aquí para referencia. Una fuente comercial de una resina de poliamida-epiclorohidrina útiles es Hercules, Inc. de Wilmington, Delaware, la cual comercializa tales resinas bajo la marca Kymene®.

Las resinas de poliacrilamida glioxiladas también se ha encontrado que van a ser de utilidad como resinas resistentes en fase húmeda. Estas resinas se describen en las Patentes U.S. Nos. 3,556,932, expedida el 19 de enero de 1971, a Coscia, et al., y 3,556,933, expedida el 19 de enero de 1971, a Williams et al., ambas

patentes incorporadas aquí para referencia. Una fuente comercial de las resinas de poliacrilamida glioxiladas es Cytec Co. de Stanford, CT, la cual comercializa una de tales resinas bajo la marca Parez® 631 NC.

5 Se encontró que cuando un agente de reticulación adecuado tal como Parez® 631NC es agregado a la composición de almidón de la presente invención bajo condiciones ácidas. La composición se vuelve insoluble en agua. Es decir, la solubilidad en el agua de la
10 composición, como se prueba por el Método de Prueba descrito aquí posteriormente, es menor que el 30%, preferentemente menor que el 20%, más preferentemente menor que el 10% y aún más preferentemente menor que el 5%. Los productos tales como las fibras y películas
15 hechas de tal composición son también insolubles en el agua.

 Todavía otras resinas catiónicas solubles en agua que encuentran utilidad en esta invención son la urea formaldehído y la melamina formaldehído urea. Los
20 grupos funcionales más comunes de estas resinas polifuncionales son grupos que contienen nitrógeno tales como grupos amino y grupos metilol fijados al nitrógeno. Las resinas del tipo de la polietilenimina también pueden encontrar utilidad en la presente invención. Además, las
25 resinas resistentes temporalmente en fase húmeda tales

como Caldas® 10 (fabricada por Japan Carlit) y CoBond® 1000 (fabricada por National Starch and Chemical Company) pueden ser utilizadas en la presente invención.

5 Para la presente invención, un agente de reticulación adecuado es agregado a la composición en cantidades que varían desde aproximadamente 0.1% en peso hasta aproximadamente 10% en peso, más preferentemente desde aproximadamente 0.1% en peso hasta aproximadamente 3 % en peso.

10

La Reología de las Composiciones de Almidón

El comportamiento reológico de la composición de almidón es una consideración importante para la
15 selección de los materiales adecuados y los procesos/equipo de fabricación. Muchos factores contribuyen al comportamiento reológico de la composición de almidón, incluyendo la cantidad y el tipo de los componentes poliméricos utilizados, el peso molecular y
20 la distribución del peso molecular de los componentes, la cantidad y el tipo de los aditivos (por ejemplo, plastificantes, adyuvantes de procesamiento), las condiciones de procesamiento, tales como la temperatura, presión, velocidad de deformación, y la humedad relativa,
25 y en el caso de los materiales no Newtonianos, la

historia de la deformación (es decir, una dependencia de la historia del tiempo o esfuerzo).

La composición de almidón de la presente invención típicamente tiene un contenido de sólidos
5 elevado (es decir, una concentración arriba de una concentración crítica C^*) de tal modo que una red enredada fluctuante o dinámica es formada en donde las moléculas de almidón y los polímeros superiores llegar a estar asociados y disociados temporalmente. La asociación
10 puede ser en la forma de enredamientos físicos, fuerzas de van der Waals, o interacciones químicas tales como la unión del hidrógeno. La composición de almidón que tiene la estructura de la red enredada exhibe un comportamiento de flujo en la fusión típico de un fluido no Newtoniano.

15 La composición de almidón de la presente invención puede exhibir un comportamiento de endurecimiento por tensión, es decir, la viscosidad extensional se incrementa cuando se incrementa la deformación o tensión. Típicamente, un fluido Newtoniano
20 exhibe una relación lineal entre el esfuerzo/fuerza y la tensión. Es decir, no existe comportamiento de endurecimiento por tensión en un fluido Newtoniano. Por otra parte, un fluido no Newtoniano puede exhibir un incremento en la fuerza a una tensión más elevada (es
25 decir, un endurecimiento por tensión) mientras que

todavía exhibe una relación de tensión-fuerza lineal a una tensión más baja (es decir, semejante al Newtoniano).

La tensión experimentada por un elemento de fluido en un fluido no Newtoniano depende de su historia
5 cinemática, es decir

$$\varepsilon = \int_0^t \dot{\varepsilon}(t') dt'$$

10

Esta tensión dependiente de la historia o el tiempo es llamada la tensión de Hencky (ε_H). Para un alargamiento uniaxial homogéneo ideal, la tasa de tensión experimentada por cada elemento de fluido es igual a la
15 tensión impuesta por la tensión aplicada, tal como las tensiones aplicadas externamente por el instrumento, dispositivo o proceso. En tal caso ideal, la tensión de Hencky se correlaciona directamente con la deformación/alargamiento de la muestra

20

$$\varepsilon_H = \ln (L/L_0)$$

Tal respuesta de la tensión ideal al esfuerzo aplicado es observada más frecuentemente en los fluidos
25 Newtonianos.

La relación de Trouton (Tr) es utilizada frecuentemente para expresar el comportamiento del flujo extensional. La relación de Trouton es definida como la relación entre la viscosidad extensional (η_e) y la viscosidad en el cizallamiento (η_s),

$$Tr = \eta_e(\dot{\epsilon}, t) / \eta_s$$

en donde la viscosidad extensional η_e depende de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y del tiempo (t). Para un fluido Newtoniano, la relación de Trouton de la extensión uniaxial tiene un valor constante de 3. Para un fluido no Newtoniano, la viscosidad extensional depende de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y del tiempo (t).

La viscosidad en el cizallamiento (η_s) se relaciona con la procesabilidad en la fusión de la composición de almidón utilizando técnicas de procesamiento del polímero estándares, tales como la extrusión, el moldeo por soplado, el moldeo por compresión, el moldeo por inyección y semejantes. Una composición de almidón que tiene una viscosidad en el cizallamiento, medida de acuerdo con el Método de Prueba descrito aquí posteriormente, de menos de aproximadamente 30 Pa•s, preferentemente desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 10 Pa•s, más preferentemente desde

aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 Pa•s, es útil en los procesos de atenuación en la fusión. Algunas de las composiciones de almidón de aquí pueden tener una viscosidad en la fusión baja de tal modo que las mismas pueden ser mezcladas, transportadas, o procesadas de otras manera en el equipo de procesamiento de los polímeros tradicional utilizado típicamente para los fluidos viscosos, tales como un mezclador estacionario equipado con una bomba de dosificación e hilera. La viscosidad en el cizallamiento de la composición de almidón puede ser modificada efectivamente por el peso molecular y la distribución del peso molecular del almidón, el peso molecular del polímero superior, y la cantidad de los plastificantes y/o solventes utilizados. Se encontró que la reducción del peso molecular promedio del almidón es una manera efectiva para reducir la viscosidad en el cizallamiento de la composición.

Se sabe en general que la viscosidad en el cizallamiento de material fundido es una propiedad del material útil para evaluar la procesabilidad en la fusión del material en los procesos termoplásticos tradicionales tales como el moldeo por inyección o la extrusión. Para los termoplásticos de hilatura de fibras convencionales tales como las poliolefinas, poliamidas y poliésteres, existe una fuerte correlación entre la viscosidad en el

46
46

cizallamiento y la viscosidad extensional de estos materiales termoplásticos convencionales y las mezclas de los mismos. Es decir, la capacidad de hilatura del material puede ser determinada simplemente por la viscosidad en el cizallamiento del material fundido, aún cuando la capacidad de hilatura es una propiedad controlada principalmente por la viscosidad extensional en la fusión. La correlación es tan fuerte que la industria de las fibras ha confiado en la viscosidad en el cizallamiento del material fundido en la selección y formulación de los materiales que se pueden hilar en la fusión. La viscosidad extensional en la fusión raramente ha sido utilizada como una herramienta de selección industrial.

Por lo tanto es sorprendente encontrar que las composiciones de almidón de la presente invención no exhiben tal correlación entre las viscosidades extensional y el cizallamiento. Específicamente, cuando un polímero superior seleccionado de acuerdo con la presente invención es agregado a una composición de almidón, la viscosidad en el cizallamiento de la composición permanece relativamente sin cambio, o aún disminuye ligeramente. Basado en el deseo convencional, tal composición de almidón podría exhibir una procesabilidad en la fusión reducida y podría no ser

47
92

adecuada para los procesos extensionales en la fusión. Sin embargo, se encontró sorprendentemente que la composición de almidón de aquí muestra un incremento significativo en la viscosidad extensional cuando aún una
5 cantidad pequeña del polímero superior es agregada. En consecuencia, la composición de almidón de aquí se encontró que tiene una extensibilidad en la fusión mejorada y es adecuada para los procesos extensionales en la fusión (por ejemplo, el moldeo por soplado, la unión
10 del hilatura, el moldeo de una película por soplado, el moldeo de la espuma, y semejantes).

La viscosidad extensional o de alargamiento (η_e) se refiere a la extensibilidad en la fusión de la composición, y es particularmente importante para los
15 procesos extensionales tales como la fabricación de una fibra, película o espuma. La viscosidad extensional incluye tres tipos de deformación: viscosidad extensional uniaxial o simple, viscosidad extensional biaxial, y viscosidad extensional en el cizallamiento pura. La
20 viscosidad extensional uniaxial es importante para los procesos extensionales uniaxiales tales como la hilatura de la fibra, el soplado del material fundido, y la unión por hilatura. Las otras dos viscosidad extensionales son importantes para los procesos de formación o extensión
25 biaxial para la fabricación de películas, espumas, hojas

o láminas o partes. Se encontró que las propiedades de los polímeros superiores tienen un efecto significativo sobre la viscosidad extensional en la fusión. Los polímeros superiores útiles para el mejoramiento de la extensibilidad en la fusión de la composición de almidón de la presente invención son típicamente polímeros substancialmente lineales, de peso molecular elevado. Además, los polímeros superiores que son substancialmente compatibles con el almidón son muy efectivos en el mejoramiento de la extensibilidad en la fusión de la composición de almidón.

Se ha encontrado que las composiciones de almidón útiles para los procesos extensionales en la fusión típicamente tienen su viscosidad extensional incrementada por un factor de al menos 10 cuando un polímero superior seleccionado es agregado a la composición. Típicamente, las composiciones de almidón de la presente invención muestran un incremento en la viscosidad extensional de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 500, preferentemente de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 300, más preferentemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 100, cuando un polímero superior seleccionado es agregado.

También se ha encontrado que las composiciones procesables en la fusión de la presente invención

típicamente tienen una relación de Trouton de al menos aproximadamente 3. Típicamente, la relación de Trouton varía desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 5,000, preferentemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 1,000, más preferentemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 500, cuando se mide a 90 °C y 700 s⁻¹.

Cuando la composición de almidón de la presente composición es sometida a un proceso extensional uniaxial, una relación de estirado, expresada en (D_0^2/D^2) en donde D_0 es el diámetro del filamento antes del estirado y D es el diámetro de la fibra estirada, mayor que 1000 puede ser lograda fácilmente. La composición de almidón de la presente invención típicamente logra una relación de estirado desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 10,000, preferentemente mayor que aproximadamente 1,000, más preferentemente mayor que aproximadamente 3,000, y aún más preferentemente mayor que aproximadamente 5,000. Más específicamente, la composición de almidón de la presente invención tiene una extensibilidad en la fusión suficiente para que sea estirada en la fusión hasta fibras finas que tienen un diámetro promedio finito de menos de 50 micras, preferentemente menor que 25 micras, más preferentemente

menor que 15 micras, aún más preferentemente menos que 10 micras, y aún más preferentemente menor que 5 micras.

Cuando la composición de almidón de la presente invención se sometida a un proceso extensional biaxial, la extensibilidad en la fusión mejorada de la composición permite que la misma sea estirada en la fusión hasta películas que tienen un calibre promedio finito menor que 0.002 cm (0.8 milésimas de pulgada), preferentemente menor que 0.0015 cm (0.6 milésimas de pulgada), más preferentemente menor que 0.001 cm (0.4 milésimas de pulgada), aún más preferentemente menor que 0.0005 cm (0.2 milésimas de pulgada), y todavía aún más preferentemente menor que 0.00025 cm (0.1 milésimas de pulgada).

La composición de almidón de aquí es procesada en un estado que puede fluir, lo cual ocurre típicamente a una temperatura al menos igual a o más elevada que su temperatura de fusión. Por lo tanto, el intervalo de la temperatura de procesamiento es controlada por la temperatura de fusión de la composición de almidón, la cual es medida de acuerdo con el Método de Prueba descrito de manera detallada aquí. La temperatura de fusión de la composición de almidón de aquí varía desde aproximadamente 80 hasta 180 °C, preferentemente desde aproximadamente 85 hasta aproximadamente 160 °C, y más preferentemente desde aproximadamente 90 hasta

aproximadamente 140 °C. Se va a sobreentender que algunas composiciones de almidón pueden no exhibir un comportamiento en "la fusión" puro. Cuando se utilice aquí, el término "temperatura de fusión" significa la
5 temperatura o el intervalo de temperatura en o arriba del cual la composición se funde o reblandece.

Los procesos extensionales uniaxiales ejemplares adecuados para las composiciones de fécula incluyen la hilatura en la fusión, el soplado del
10 material fundido, y la unión por hilatura. Estos procesos son descritos con detalle en la Patentes U.S. No. 4,064,605, expedida el 27 de diciembre de 1977 a Akiyama et al.; Patente U.S. No. 4,418,026, expedida el 29 de noviembre de 1983 a Blackie et al.; Patente U.S. No.
15 4,855,179, expedida el 8 de agosto de 1989 a Bourland et al.; Patente U.S. No. 4,909,976, expedida el 20 de marzo de 1990 a Cuculo et al.; Patente U.S. No. 5,145,631, expedida el 8 de septiembre de 1992 a Jezic; Patente U.S. No. 5,516,815, expedida el 14 de mayo de 1996 a Buehler et al.; y la Patente U.S. No. 5,342,335, expedida el 30
20 de agosto de 1994 a Rhim et al.; la descripción de la totalidad de las cuales se incorpora aquí para referencia. Los productos resultantes pueden encontrar uso en los filtros para el aire, aceite y agua; filtros
25 limpiadores al vacío; filtros para hornos; máscaras para

la cara; filtros para el café, té o bolsas de café; materiales de aislamiento térmico y materiales para el aislamiento del sonido; materiales no tejidos para productos sanitarios de uso una sola vez tales como
5 pañales, toallas femeninas, y artículos de incontinencia; tejidos textiles biodegradables para absorción de la humedad mejorada y suavidad de uso tales como microfibras y tejidos a través de los cuales se puede respirar en una red estructurada, cargada electrostáticamente para
10 coleccionar y remover el polvo; refuerzos y redes para grados fuertes de papel, tales como papel para escribir, papel periódico, cartón corrugado, y rollos de papel para grados de tejido del papel tales como papel para el baño, toallas de papel, servilletas y toallas faciales; usos
15 médicos tales como colgaduras, vendas para heridas, vendajes, parches dérmicos y suturas autodisolventes; y usos dentales tales como seda dental, y cerdas para el cepillo de dientes. La red o rollo fibroso también puede incluir absorbentes de olores, repelentes de termitas, insecticidas, rodenticidas, y semejantes, para usos
20 específicos. El producto resultante absorbe el agua y el aceite y puede encontrar uso en la limpieza de derrames de agua o aceite, o la retención y liberación controlada del agua para aplicaciones agrícolas o de horticultura.
25 Las fibras de almidón resultantes también pueden ser

incorporadas en otros materiales tales como polvo del corte con sierra, pulpa de madera, plásticos, y concreto, para formar materiales compuestos, los cuales pueden ser utilizados como materiales de construcción tales como

5 paredes, vigas de soporte, tableros prensados, paredes secas y respaldos, y tejas para el techo; otros usos médicos tales como enyesaduras, tablillas, y depresores de la lengua; y en troncos para chimenea para propósitos de quemado y/o decorativos.

10 El comportamiento reológico en la fusión de la composición de almidón presente también la hace adecuada para su uso en procesos termoplásticos convencionales que involucran la extensión biaxial del material. Teniendo la viscosidad en el cizallamiento en la fusión y la

15 viscosidad extensional biaxial apropiadas, las composiciones de almidón de la presente invención pueden reducir substancialmente la presentación del desgarre, defectos superficiales, y otras rupturas o defectos que interrumpen los procesos continuos y producen productos

20 no satisfactorios. Estos procesos incluyen el moldeo por soplado, la extrusión de una película por soplado o la coextrusión, la formación al vacío, la formación a presión, el moldeo por compresión, el moldeo por transferencia y el moldeo por inyección. Los ejemplos no

25 limitativos de estos procesos se describen con detalle en

la Patente U.S. No. 5,405,564, expedida el 11 de abril de 1995 a Stepto et al.; Patente U.S. No. 5,468,444, expedida el 21 de noviembre de 1995 a Yazaki et al.; Patente U.S. No. 5,462,982, expedida el 31 de octubre de 1995 a Bastioli et al., la descripción de la totalidad de las cuales se incorpora aquí para referencia. Los artículos producidos por estos procesos incluyen hojas, películas, recubrimientos, laminados, tuberías, varillas, bolsas y artículos conformados (tales como botellas, recipientes). Los artículos pueden encontrar uso como bolsas tales como bolsas para compras, bolsas para víveres, y bolsas para desechos; bolsas para el almacenamiento de alimentos o para cocinar; recipientes utilizables en microondas para alimentos congelados; y usos farmacéuticos tales como cápsulas o recubrimientos para medicina. Las películas pueden ser substancialmente transparentes para su uso como envolturas de alimentos, envolturas contraíbles o envolturas con ventanas. Las películas también pueden ser procesadas adicionalmente para su uso como un portador biodegradable, económico, para otros materiales tales como semillas o fertilizantes. Los adhesivos pueden ser aplicados a las películas u hojas para otros usos tales como etiquetas.

Las composiciones de almidón de la presente invención también se pueden hacer en una estructura

55
55

espumosa por la remoción controlada de los componentes volátiles (por ejemplo, el agua, los solventes polares). Sin embargo, los agentes de formación de espuma o de expansión son incorporados generalmente para producir artículos que tienen una estructura interna porosa o con forma de espuma. Los agentes de formación de espuma o de expansión ejemplares incluyen el dióxido de carbono, el n-pentano, y las sales de carbonato tales como el bicarbonato de sodio, ya sea solo o en combinación con un ácido polimérico el cual tiene grupos de carboxilo laterales (por ejemplo, el ácido poliacrílico, el copolímero acrílico-etileno). Los ejemplos no limitativos de los procesos de formación y de espumado se describen en la Patente U.S. No. 5,288,765, expedida el 22 de febrero de 1994 a Bastioli et al.; Patente U.S. No. 5,496,895, expedida el 5 de marzo de 1996 a Chinnaswamy et al.; Patente U.S. No. 5,705,536, expedida el 6 de enero de 1998 a Tomka; y Patente U.S. No. 5,376,586, expedida el 7 de abril de 1998 a Bastioli et al., las descripciones de las cuales son incorporadas aquí para referencia. Los productos resultantes pueden encontrar uso en cajas de cartón para huevo; tazas de espuma para bebidas calientes; recipientes para comida rápida; platos y tazones para uso una sola vez tales como en fiestas o desayunos; materiales de empackado, ya sea de

relleno flojo o moldeados para conformarse al artículo
empacado (por ejemplo, un empaque para el embarque de una
computadora); materiales de aislamiento térmico; y
materiales para el aislamiento del ruido y a prueba del
5 sonido.

METODOS DE PRUEBA

A. VISCOSIDAD EN EL CIZALLAMIENTO

10

La viscosidad en el cizallamiento de la
composición es medida utilizando un viscosímetro
giratorio (Modelo DSR 500, fabricado por Rheometrics).
Una composición de la muestra precalentada es cargada en
15 la sección del barril del reómetro, y substancialmente
llena la sección del barril (se utilizan alrededor de 60
gramos de la muestra). El barril es mantenido a una
temperatura de prueba de 90 °C. Después de la carga, el
aire generalmente se burbujea a la superficie y crea
20 problemas para la corrida. Para muestras más viscosidad,
la compactación previo a la corrida de la prueba puede
ser utilizada para liberar a la muestra fundida del aire
atrapado. El viscosímetro está programado para graduar la
tensión aplicada desde 10 dinas/cm hasta 5000 dinas/cm.
25 La tensión experimentada por la muestra es medida por un

medidor de la tensión. La viscosidad aparente de la composición puede ser derivada de la misma. Luego el logaritmo (viscosidad en el cizallamiento aparente) es graficado contra el log (velocidad de cizallamiento) y la gráfica es ajustada por la ley de las potencias $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$, en donde K es una constante del material, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento. La viscosidad en el cizallamiento reportada de la composición de almidón de aquí es una extrapolación a la velocidad de cizallamiento de 700 s^{-1} utilizando la relación de la ley de potencias.

B VISCOSIDAD EXTENSIONAL

La viscosidad extensional es medida utilizando un reómetro capilar (Modelo Rheograph 2003, fabricado por Geotfert). Las mediciones son conducidas utilizando una matriz con orificios que tiene un diámetro D de 0.5 mm y una longitud L de 0.25 mm (es decir, $L/D = 0.5$). La matriz está fijada al extremo inferior de un barril, el cual es mantenido a una temperatura de prueba de 90°C . Una composición de muestra precalentada es cargada en la sección del barril del reómetro, y substancialmente llena la sección del barril. Después de la carga, el aire generalmente se burbujea a la superficie y crea problemas para la corrida. Para composiciones más viscosas, la

compactación previo a la corrida de prueba puede ser utilizada para liberar a la muestra fundida del aire atrapado. Un pistón está programado para empujar la muestra desde el barril a través de la matriz del orificio a una velocidad elegida. Cuando la muestra viaja desde el barril a través de la matriz con orificios, la muestra experimenta una caída de presión. Una viscosidad aparente puede ser obtenida de la caída de la presión y la velocidad de flujo de la muestra a través de la matriz con orificios. Frecuentemente son aplicadas correcciones a la viscosidad aparente siguiendo los procedimientos conocidos generalmente en la técnica. Un factor de corrección del cizallamiento y la ecuación de Cogswell son aplicados al cálculo de la viscosidad extensional. La viscosidad extensional corregida a 700 s^{-1} es reportada.

Se sabe que la viscosidad extensional puede ser medida utilizando una matriz con orificios y aplicando los factores de corrección, siguiendo el método descrito aquí. Más detalles de las mediciones de la viscosidad extensional se describen en S. H. Spielberg et al.; The Role of End-Effects On Measurements Of Extensional Viscosity In Filament Stretching Rheometers, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 64, 1996, p. 229-267, Bhattacharya, et al., Uniaxial Extensional Viscosity During Extrusion Cooking From Entrance Pressure Drop

Method, Journal of Food Science, Vol. 59, No. 1, p. 221-226; ambos son incorporados aquí para referencia. También se sabe que la viscosidad extensional puede ser medida utilizando una matriz hiperbólica o semihiperbólica. La descripción detallada de las mediciones de la viscosidad extensional utilizando una matriz semihiperbólica se describe en la Patente U.S. No. 5,357,784, expedida el 25 de octubre de 1994, a Collier, la descripción de la cual se incorpora aquí para referencia.

10

C. PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR

El peso molecular promedio ponderado (M_w) y la distribución del peso molecular (MWD) del almidón son determinados por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) utilizando una columna de lecho mezclado. Las partes del instrumento son como sigue:

	Bomba	Waters Modelo 600E
	Controlador del Sistema	Waters Modelo 600E
20	Automuestreador	Waters Modelo 717 Plus
	Columna	columna Mezclada A de 20 μ m con gel PL (el peso molecular del gel varía desde 1,000 hasta 40,000,000) que tiene una longitud de 600
25		

60
60

mm y un diámetro interno de
7.5 mm.

Detector

Refractómetro Diferencial

Waters Modelo 410

5 Programa de GPC

Programa Waters Millenium®

La columna es calibrada con estándares de dextrano que tienen pesos moleculares de 245,000; 350,000; 480,000; 805,000; y 2,285,000. Estos estándares de calibración de Dextrano están disponible de American Pilymer Standards Corp., Mentor, OH. Los estándares de calibración son preparados disolviendo los estándares en la fase móvil para fabricar una solución de aproximadamente 2 mg/ml. La solución se asienta toda la noche sin perturbación. Luego es agitada suavemente y filtrada a través de un filtro con jeringa (membrana de Nylon de 5 μ m, Spartan-25, disponible de VWR) utilizando una jeringa (5 ml, Norm-Ject, disponible de VWR).

La muestra de almidón es preparada fabricando primero una mezcla de almidón al 40 % en peso en agua del grifo, con el calor aplicado hasta que la mezcla se gelatiniza. Luego se agregan 1.55 gramos de la mezcla gelatinizada a 22 gramos de la fase móvil para hacer una solución de 3 mg/ml la cual es preparada agitando durante 5 minutos, colocando la mezcla en un horno a 105 °C

ST
61

durante una hora, removiendo la mezcla del horno, y enfriando a temperatura ambiente. La solución es filtrada utilizando la jeringa y el filtro con jeringa como se describió anteriormente.

5 La solución de la muestra o el estándar filtrado es tomada por el automuestreador para retirar con un chorro los materiales de prueba previos en un circuito de inyección de 100 μ l y se inyecta el material de prueba presente en la columna. La columna es mantenida
10 a 70 °C. La muestra eluida de la columna es medida contra el fondo de la fase móvil por un detector del índice de refracción diferencial mantenido a 50 °C y con un ajuste del intervalo de sensibilidad en 64. La fase móvil es DMSO con 0.1% p/v de LiBr disuelto en la misma. La
15 velocidad de flujo es fijada en 1.0 ml/min y en el modo isocrático (es decir, la fase móvil es constante durante la corrida). Cada estándar o muestra es corrida a través de la GPC tres veces y los resultados son promediados.

 El peso molecular promedio del polímero
20 superior es provisto por los proveedores del material.

D. PROPIEDADES TERMICAS

 Las propiedades térmicas de las presentes
25 composiciones de almidón son determinadas utilizando un

TA Instruments DSC-2910 el cual ha sido calibrado con un estándar de metal de indio, el cual tiene una temperatura de fusión (inicio) de 156.6 °C y un calor de fusión de 6.80 calorías por gramo, como se reporta en la literatura química. El procedimiento operativo del DSC estándar provisto por el Manual Operativo del fabricante es utilizado. Debido a la evolución de las sustancias volátiles (por ejemplo, el vapor de agua) desde la composición de almidón durante una medición de DSC, un caldero de volumen grande equipado con un sello de anillo en O es utilizado para prevenir el escape de las sustancias volátiles desde el caldero de la muestra. La muestra y una referencia inerte (típicamente un caldero vacío) son calentados a la misma velocidad en un medio ambiente controlado. Cuando ocurre un cambio de fase pseudo o real en la muestra, el instrumento de DSC mide el flujo de calor hacia o desde la muestra contra aquel de la referencia inerte. El instrumento es interconectado con una computadora para controlar los parámetros de prueba (es decir, la velocidad de calentamiento/enfriamiento), y para coleccionar, calcular y reportar los datos.

La muestra es pesada en un caldero y encerrada con un anillo en O y una tapa. Un tamaño de la muestra típico es de 25-65 miligramos. El caldero cerrado es

colocado en el instrumento y la computadora es programada para la medición térmica como sigue:

1. equilibrar a 0 °C;
2. mantener durante 2 minutos a 0 °C;
- 5 3. calentar a 10 °C/min hasta 120 °C;
4. mantener durante 2 minutos a 120 °C;
5. enfriar a 10 °C/min hasta 30 °C;
6. equilibrar la temperatura ambiental durante 24 horas, el caldero de la muestra puede ser removido
- 10 del instrumento de DSC y colocado en un medio ambiente controlado a 30 °C en esta duración;
7. regresar el caldero de la muestra al instrumento de DSC y equilibrar a 0 °C;
8. mantener durante 2 minutos;
- 15 9. calentar a 10 °C/min hasta 120 °C;
10. mantener durante 2 minutos a 120 °C;
11. enfriar a 10 °C/min hasta 30 °C y equilibrar; y
12. remover la muestra utilizada.

20 La computadora calcula y reporta los resultados del análisis térmico como el flujo del calor diferencial (ΔH) contra la temperatura o el tiempo. Típicamente el flujo de calor diferencial es normalizado y reportado en una base en peso (es decir, cal/mg). En donde la muestra

25 exhibe una pseudo transición de la fase, tal como una

64
a

transición vítrea, una diferencial de la gráfica de ΔH contra el tiempo/temperatura puede ser empleada para determinar más fácilmente una temperatura de transición vítrea.

5

E. SOLUBILIDAD EN EL AGUA

Una composición de la muestra se hace mezclando los componentes con calor y agitación hasta que se forma una mezcla substancialmente homogénea. La composición del material fundido es vaciada en una película delgada por el rociado sobre una hoja de Teflon® y se enfría a la temperatura ambiental. La película es secada entonces completamente (es decir, sin agua en la película/composición) en un horno a 100 °C. La película seca es equilibrada entonces a la temperatura ambiente. La película equilibrada es molida en píldoras pequeñas.

Para determinar el % de los sólidos en la muestra, 2 a 4 gramos de la muestra molida son colocados en un caldero metálico prepesado y el peso total del caldero y de la muestra es registrado. El caldera y la muestra pesados son colocados en un horno a 100 °C durante 2 horas, y luego se recibe y se pesa inmediatamente. El % de los sólidos es calculado como sigue:

65 69

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(\text{peso seco de la muestra molida} + \text{y el caldero} - \text{peso del caldero})}{(\text{primer peso de la muestra molida} + \text{y el caldero} - \text{peso del caldero})} \times 100$$

Para determinar la solubilidad de la composición de la muestra, se pesan 10 gramos de la muestra molida en un vaso de laboratorio de 250 ml. Se agrega agua desionizada para hacer un peso total de 100 gramos. Se mezcla la muestra y el agua sobre una placa de agitación durante 5 minutos. Después de la agitación, se vierten al menos 2 ml de la muestra agitada en un tubo centrífugo. Se centrifuga 1 hora a 20,000 gravedades a 10 °C. Se toma el sobrenadante de la muestra centrifugada y se lee el índice de refracción. El % de la solubilidad de la muestra es calculado como sigue:

$$\% \text{ Sólidos Solubles} = \frac{(\# \text{ Índice de Refracción})}{\% \text{ Sólidos}} \times 100$$

F. CALIBRE

Previo a la prueba, la muestra de la película es acondicionada a una humedad relativa del 48% - 50% y a

65 66

una temperatura de 22 °C a 24 °C hasta que un contenido de la humedad de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 16% es logrado. El contenido de humedad es determinado por TGA (Análisis Termo Gravimétrico). Para el Análisis

5 Termo Gravimétrico, se utiliza un analizador Termogravimétrico TGA2950 de alta resolución de TA Instruments. Aproximadamente 20 mg de la muestra son pesados en un caldero de TGA. Siguiendo las instrucciones del fabricante, la muestra y el caldero son insertados en

10 la unidad y la temperatura es incrementada a una velocidad de 10 °C/minuto a 250 °C. El % de humedad en la muestra es determinado utilizando la pérdida de peso y el peso inicial como sigue:

$$15 \quad \% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso Inicial} - \text{Peso a } 250 \text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{Peso Inicial}} * 100$$

Las muestras preacondicionadas son cortadas hasta un tamaño más grande que el tamaño de la base

20 utilizada para medir el calibre. La base que va a ser utilizada es un círculo con un área de 20.25 cm² (3.14 pulgadas cuadradas).

La muestra es colocada sobre una superficie plana horizontal y confinada entre la superficie plana y

25 una base de carga que tiene una superficie de carga

67
04

horizontal, en donde la superficie de carga de la base de carga tiene un área superficial circular de aproximadamente 20.25 cm² (3.14 pulgadas cuadradas) y aplica una presión de confinación de aproximadamente 15 g/cm cuadrado (0.21 psi) a la muestra. El calibre es el hueco resultante entre la superficie plana y la superficie de carga de la base de carga. Tales mediciones pueden ser obtenidas sobre un Probador del Grosor Electrónico VIR Modelo II disponible de Thwing-albert, Philadelphia, Pa. La medición del calibre es repetida y registrada al menos cinco veces. Los resultados se reportan en milésimas de pulgada.

La suma de las lecturas registras de las pruebas del calibre es dividida entre el número de lecturas registradas. El resultado es reportado en milésimas de pulgada.

EJEMPLOS

Los materiales utilizados en los Ejemplos son como sigue:

Crystal Gum® es un almidón modificado que tiene un peso molecular promedio ponderado de 100,000; Nadex® es un almidón modificado que tiene un peso molecular promedio ponderado de 2,000; e Instant-N Oil® es un

18/68

almidón modificado que tiene un peso molecular promedio ponderado de 800,000; todos están disponibles de National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ.

5 Superfloc® A-130 es una poliacrilamida carboxilada que tiene un peso molecular promedio ponderado de 12,000,000 hasta 14,000,000 y está disponible de Cytec Co., Stamford, CT.

10 Las poliacrilamidas no iónicas PAM-a y PAM-b que tienen un peso molecular promedio ponderado de 15,000,000, y 5,000,000 hasta 6,000,000, respectivamente, están disponibles de Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY.

15 La polietilenimina que tiene un peso molecular promedio ponderado de 750,000 está disponible de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

Parez® 631 NC es una poliacrilamida glioxilada de peso molecular bajo, y Parez® 802 es una resina de urea glioxilada de peso molecular bajo, ambos están disponibles de Cytec Co., Stamford, CT.

20 Pluronic® F87 es un poloxómero no iónico, disponible de BASF Corp., Parsippany, NJ.

La urea, la sucrosa y el glioxal (en una solución al 40 % en agua) están disponibles de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

ST 9

EJEMPLO 1

Una composición procesable en la fusión, de la invención, es preparada mezclando 45 % en peso de almidón (Crystal Gum), 40.5 % en peso de urea, 4.5 % en peso de sucrosa, y 9.8 % en peso de agua, y se agita manualmente para formar una pasta aguada. La poliacrilamida (PAM, Mw 15,000,000) se disuelve en agua para formar una solución acuosa de PAM. Una alícuota de la solución de polímero/agua es agregada a la pasta aguada. El agua en la pasta aguada es evaporada entonces hasta que el porcentaje en peso de la poliacrilamida en la mezcla final es del 0.2 % en peso.

La composición tiene una viscosidad en el cizallamiento de 0.65 Pa•s y una viscosidad extensional de 1863.2 Pa•s, a 700 s^{-1} y 90°C .

EJEMPLO COMPARATIVO 1b

Una composición de almidón comparativa es preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 excepto que no se agrega poliacrilamida a la composición. La composición tiene una viscosidad en el cizallamiento de 1.35 Pa•s y una viscosidad extensional de 43.02 Pa•s, a 700 s^{-1} y 90°C . El Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1b demuestran

que la adición de una cantidad pequeña del polímero superior disminuye la viscosidad en el cizallamiento ligeramente e incrementa significativamente la viscosidad extensional.

5

EJEMPLO 2

Una composición procesable en la fusión, de la invención, es preparada mezclando 50 % en peso de almidón (Crystal Gum), 30 % en peso de urea, 1.5 % en peso de sucrosa, y 18.5 % en peso de agua, y se agita manualmente para formar una pasta aguada. La poliacrilamida (Superfloc A-130, Mw 12-14,000,000) se disuelve en agua para formar una solución acuosa de PAM. Una alícuota de la solución de polímero/agua es agregada a la pasta aguada. El agua en la pasta aguada es evaporada entonces hasta que el porcentaje en peso de la poliacrilamida en la mezcla final es del 0.003 % en peso.

La composición tiene una viscosidad en el cizallamiento de 1.12 Pa•s y una viscosidad extensional de 46.0 Pa•s, a 700 s^{-1} y 90°C .

25

7A
7HEJEMPLO COMPARATIVO 2b

Una composición de almidón comparativa es preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 excepto que no se
5 agrega poliacrilamida a la composición. La composición tiene una viscosidad en el cizallamiento de 1.23 Pa•s y una viscosidad extensional de 0.69 Pa•s, a 700 s⁻¹ y 90 °C. El Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2b demuestran que la adición de una cantidad pequeña del polímero
10 superior disminuye la viscosidad en el cizallamiento ligeramente e incrementa significativamente la viscosidad extensional.

EJEMPLO 3

15

Un reómetro del par de torsión que tiene una matriz para el soplado del material fundido es utilizado para procesar la composición del Ejemplo 1. El reómetro del par de torsión es ilustrado en la Figura 1. El
20 montaje del reómetro del par de torsión 100 incluye una unidad de impulso 110 (Modelo Rheocord 90 disponible de Haake GmbH), un barril 120 repartido en cuatro zonas de temperatura 122, 124, 126 y 128, una abertura de alimentación 121, y un montaje de matriz de hilatura por
25 fusión 130. Los elementos de tornillos gemelos 160

(modelo TW100, de Haake GmbH) están fijados a la unidad de impulso 110 y colocados dentro del barril 120. Un montaje de matriz para soplado del material fundido de 15.24 cm (6 pulgadas) de ancho (disponible de JM Laboratories, Dawsonville, GA) está conectado al extremo del barril por medio de una bomba 140. El montaje de la matriz tiene una placa de hileras la cual tiene 52 orificios por pulgada lineal y un diámetro del orificio de 0.0381 cm (0.015"), rodeado por un pasadizo para el aire 152 de 0.0508 cm (0.02"), desde el cual una corriente de aire 150 a alta velocidad choca con los filamentos extruidos justo debajo de la placa de hileras. La corriente de aire tiene el efecto de soplar simultáneamente los filamentos apartándose de las hileras y atenuando los filamentos.

La composición es preparada (como se describió en el Ejemplo 1) 45 % en peso de almidón (Crystal Gum), 0.2 % en peso de poliacrilamida (PAM-a), 40.5 % en peso de urea, 4.5 % en peso de sucrosa, y 9.8 % en peso de agua. La mezcla es alimentada por gravedad por medio de la abertura de alimentación 121 hacia un reómetro del par de torsión. El montaje del reómetro del par de torsión y la matriz se fijan o ajustan como sigue:

73
73

Temperatura del Barril

	Zona 122	70 °C
	Zona 124	90 °C
	Zona 126	90 °C
5	Zona 128	90 °C
	Par de Torsión	100 rpm
	Temperatura de la Matriz	126.7 °C
	Temperatura del aire	126.7 °C
	Presión del Aire	2.46 kg/cm ²
10	Bomba	40 rpm

La mezcla es transportada desde el extrusor a través de la bomba hacia la matriz de soplado del material fundido. Los filamentos atenuados resultantes (o las fibras finas) de la invención tienen diámetros de la fibra que varían desde 8 hasta 40 micras.

Nótese que el por ciento en peso del almidón en la composición procesable por fusión incluye el peso del almidón y el peso del agua unida (la cual es en promedio de aproximadamente 8 % en peso del almidón). Se va a sobreentender que las composiciones como se prepararon son utilizadas para los procesos extensionales uniaxial y biaxial. Sin embargo, la mayoría del agua es perdida durante el proceso de fusión, y la fibra de almidón resultante, la película o producto semejante contiene una cantidad pequeña o nada de agua libre. El producto

74
74

resultante contiene algo de agua unida (posiblemente por la absorción de la humedad desde el medio ambiente). Por lo tanto, la composición del producto resultante puede ser expresada más apropiadamente por sus componentes sólidos, calculados sobre una base de sólidos secos. Por ejemplo, para el cálculo, sobre una base de sólidos secos, la composición de la fibra hecha de acuerdo con el Ejemplo 3, se podrían tomar el 9.8 % en peso del agua libre de la composición total y el 8 % en peso del agua unida desde el almidón, luego normalizar el contenido de sólidos restante hasta el 100 %. Por consiguiente, la composición de la fibra del Ejemplo 3 calculada sobre una base de sólidos secos podría ser de 47.8 % en peso de los sólidos del almidón (sin agua unida), 0.23 % en peso de poliacrilamida, 46.8 % en peso de urea y 5.2 % en peso de sucrosa.

EJEMPLO 4

La composición del Ejemplo 2 es soplada por fusión en las fibras finas de la invención. La Figura 3a son las Micrografías con Barrido Electrónico de las fibras de almidón finas hechas a partir de la composición del Ejemplo 2 utilizando el proceso descrito en el Ejemplo 3, mostrado a una escala de 200 micras. La Figura

3b son las Micrografías con Barrido Electrónico de las mismas fibras de almidón mostradas a una escala de 20 micras. Ambas Figuras muestran que las fibras de almidón del Ejemplo 4 tienen un diámetro de la fibra bastante
5 consistente de aproximadamente 5 micras.

EJEMPLO 5

Quince gramos de almidón (Crystal Gum, Mw=100,000) y quince gramos del agua libre son mezclados conjuntamente a 80 °C con agitación manual hasta que la mezcla llega a ser substancialmente homogénea o se gelatiniza. Un polímero superior (PAM-a, Mw=15,000,000) es disuelto en agua libre para formar una solución acuosa de PAM de concentración conocida. Se agrega una alícuota de la solución de agua/polímero a la mezcla de almidón/agua de tal modo que la mezcla total contiene 0.006 gramos del PAM-a. Luego la mezcla total es calentada para evaporar el agua hasta que el peso de la
10 mezcla final (fécula, PAM-a y agua) es igual a 30 gramos. Esta mezcla se muestra subjetivamente que tiene una extensibilidad en la fusión adecuada para el estirado de las fibras.
15
20
25

EJEMPLOS 6-8

Las mezclas del almidón (Crystal Gum), el polímero superior y el agua son preparadas de la misma manera que en el Ejemplo 5. Las composiciones finales de estas mezclas se muestran en seguida.

		Mw	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
10	Almidón Crystal Gum	100,000 % peso	49.99	49.99	46.92
	Poli-Superfloc	12-14,000,000 % peso	0.02		
	acrilamida A-130				
	PAM-b	5-6,000,000 % peso		0.02	
	Poli-etilenimina	750,000 % peso			6.17
15	Agua	% peso	49.99	49.99	46.91

Estas composiciones de la invención se muestra subjetivamente que tienen una extensibilidad en la fusión adecuada para estirar las fibras.

Ejemplos 9-11

Las siguientes composiciones son preparadas de la misma manera que en el Ejemplo 1.

		Mw	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	
	Almidón	Crystal Gum	100,000 % peso	41.54	20.77	20.77
		Nadex	2,000 % peso		20.77	
5		Instant-n Oil	800,000 % peso			20.77
	Poliacrilamida	PAM-a	15,000,000 % peso	0.08	0.08	0.08
	Urea		% peso	6.23	6.23	6.23
	Sucrosa		% peso	6.23	6.23	6.23
	Parez 631 NC		% peso	1.04	1.04	1.04
10	Agua		% peso	44.88	44.88	44.88

Estas composiciones de la invención se espera que tengan una extensibilidad en la fusión adecuada para estirar las fibras. Y en donde el agua ha sido ajustada a aproximadamente un pH de 2, las fibras resultantes se espera que tengan una solubilidad en el agua de menos del 30%, con base en el método de prueba descrito aquí.

20 EJEMPLO 12

Una composición procesable por fusión es preparada mezclando 45 % en peso de almidón (Crystal Gum), 0.2 % en peso de poliacrilamida (PAM-a), 40.5 % en peso de urea, 4.5 % en peso de sucrosa, y 9.8 % en peso

de agua para formar una pasta aguada. La composición es
soplada por fusión en fibras finas utilizando un reómetro
del par de torsión como se muestra en la Figura 1 de la
mera descrita en el Ejemplo 3, excepto que la mezcla es
5 alimentada-dosificada en el reómetro del par de torsión.
El reómetro del par de torsión y el montaje de la matriz
son ajustados como sigue:

Temperatura del Barril

	Zona 122	70 °C
10	Zona 124	90 °C
	Zona 126	90 °C
	Zona 128	90 °C
	Par de Torsión	140 rpm
	Velocidad de Alimentación	16 g/min
15	Temperatura de la Matriz	137.8 °C
	Temperatura del aire	137.8 °C
	Presión del Aire	3.52 kg/cm ²
	Bomba	40 rpm

20 Los filamentos (o fibras finas) atenuados
resultantes de la invención tienen diámetros de la fibra
que varían desde 10 hasta 30 micras. Las fibras se dejan
depositar expuestas al aire sobre una tejido para la
formación de papel como se describe en la Patente U.S.
25 No. 4,637,859, con los tejidos de las Patente U.S. Nos.

5,857,498, 5,672,248, 5,211,815 y 5,098,519, todas incorporadas aquí para referencia, que también se juzga que van a ser adecuados para este propósito.

5 EJEMPLO 13

El rollo de papel continuo resultante del proceso de deposición expuesto al aire del Ejemplo 12 es probado para verificar la absorbencia del aceite. Una
10 gota de un aceite para motor disponible comercialmente (SAE grado 20, por designación de la Society of Automobile Engineers) es colocada sobre el rollo de papel continuo y sobre una toalla de papel disponible comercialmente, de manera respectiva, para comparación de
15 la absorbencia del aceite. El rollo continuo muestra una absorbencia del aceite mejorada sobre aquella de la toalla de papel comercial en los siguientes aspectos: (1) el rollo continuo absorbe el aceite más rápido que la toalla de papel comercial, como se muestra por un tiempo
20 de residencia más corto sobre la superficie del rollo continuo; y (2) después de 30 segundos, el rollo continuo tiene un tamaño de la mancha de aproximadamente 1.5 a 2 veces más grande en su diámetro que aquella de la toalla de papel comercial.

EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra que la composición de almidón de la presente invención puede hacerse en materiales de construcción, por ejemplo, cartón prensado. Una composición procesable por fusión es preparada mezclando 60 % en peso de almidón (Crystal Gum), 0.1 % en peso de poliacrilamida (SP2), 2 % en peso de urea, 2 % en peso de sucrosa, 1.5 % en peso de Parez 631 NC y 34.4 % en peso de agua (ajustada a un pH de 2 con el ácido sulfúrico) para formar una pasta aguada. La pasta aguada es alimentada a un reómetro del par de torsión (Modelo Rheocord 90) como se ilustra en la Figura 1 y se opera bajo las condiciones que se describen en el Ejemplo 12 anterior, excepto que una matriz capilar única (que tiene un diámetro de 1 mm y una temperatura de 90 °C) es utilizada en lugar de una matriz de hilatura por fusión. El hilo extruido es convertido en polvo con polvo provocado por una sierra o madera mientras que todavía está húmedo y pegajoso. Los hilos con el polvo son comprimidos conjuntamente para formar un trozo. El trozo es secado a 40 °C en un horno con aire a presión durante dos horas para librarse del agua residual de la composición de almidón. El producto final es un trozo de

47.8 % en peso de polvo provocado por una sierra y 52.2 % en peso de la composición de almidón seca.

EJEMPLO 15

5

Este ejemplo ilustra que la presente invención puede ser incorporada en los materiales estructurales como refuerzos. Aunque este ejemplo utiliza las fibras hechas de una composición sin polímeros superiores. Se cree que cuando una composición de la presente invención es utilizada, el producto podría mostrar funcionamientos equivalentes o mejores.

Una muestra de cemento comparativa se prepara como sigue: 5 partes del cemento Quikrete Anchoring disponible comercialmente se mezclan con 1.5 partes de agua del grifo limpia hasta que se obtiene una consistencia de jarabe espeso. Dentro del intervalo de 5 minutos del mezclado, el cemento se introdujo en moldes cilíndricos para obtener una muestra de dimensión constante para evaluación. Moldes de pared delgada de 10.16 cm (5") de longitud y 0.58 cm (0.23") de diámetro interno (es decir, pajas disponibles comercialmente) son rellenos empujando la mezcla de cemento pastosa hacia arriba desde el fondo. Este método de llenado elimina la inclusión del aire en la muestra terminada. A las

muestras se les permite curarse durante 5 días previo a la evaluación. El molde es marcado cuidadosamente sobre la superficie externa para no dañar la muestra interna, luego el molde es separado por desprendimiento para recuperar la muestra comparativa (Ejemplo 15b).

Una composición procesable por fusión es preparada mezclando 45 % en peso de almidón (Durabond®, disponible de National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ), 15 % en peso de urea, 15 % en peso de sorbitol, y 25 % en peso del agua para formar una suspensión. La suspensión es alimentada a un reómetro del par de torsión (Modelo Rheocord 90) como se ilustra en la Figura 1 y se opera bajo la condición que se describió en el Ejemplo 14 anterior. Las fibras son de aproximadamente 0.00508 cm (0.02") de diámetro y son cortadas a una longitud de 2.54 cm (1") para su uso aquí. Los hilos semejantes a espagueti, delgados, extruidos, son incorporados en el cemento como sigue: 5 partes del cemento Quikrete Anchoring disponible comercialmente se mezclan con 1.5 partes de agua del grifo limpia y 0.5% (sobre una base de peso seco) de fibras de almidón. La cantidad adicional del agua agregada aquí es requerida para lograr una consistencia comparable con la muestra comparativa anterior. Los moldes de la muestra son

llenados y las muestras (Ejemplo 15) son curadas y recuperadas de la misma manera que anteriormente.

Las muestras son evaluadas subjetivamente por doblado manual hasta que se rompen. Las muestras del
5 Ejemplo 15 se juzgó subjetivamente que van a ser ligeramente más débiles que las del Ejemplo Comparativo 15b. Las muestras del Ejemplo 15 tiene una densidad aparente de 1.46 g/pulgada lineal mientras que las muestras del Ejemplo Comparativo 15b tienen una densidad
10 aparente de 1.48 g/pulgada lineal. Por lo tanto, se demostró que el Ejemplo 15 ofrece los beneficios de un peso ligero y un costo inferior (sobre una base de Volumen).

15 EJEMPLO 16

Este ejemplo ilustra que la composición de la presente invención se puede hacer proféticamente en un material de liberación controlada del agua cuando se
20 mezcla con tierra para macetas. La liberación controlada del agua es útil para plantas hortícolas y agrícolas las cuales medran en un medio ambiente de humedad relativamente baja y/o con suministro de agua poco frecuente. Una composición procesable por fusión es
25 preparada mezclando 50 % en peso de almidón (Durabond®,

disponible de National Starch and Chemicals Corp.,
Bridgewater, NJ), 0.1 % en peso de poliacrilamida (SP2®),
15 % en peso de urea, 15 % en peso de sorbitol, 1.5 % en
peso de Parex® y 18.4 % en peso de agua para formar una
5 suspensión. La suspensión es alimentada a un reómetro del
par de torsión (Modelo Rheocord 90) como se ilustra en la
Figura 1 y se opera bajo la condición que se describió en
el Ejemplo 14 anterior. Los hilos semejantes al
espagueti, delgados, extruidos, se permite que se sequen
10 antes del mezclado con la tierra para las macetas. La
relación del hilo a base de almidón con la tierra para
las macetas depende de los requerimientos de varios tipos
de plantas. En general, 10 % en peso de los hilos a base
de almidón en la tierra para las macetas muestran
15 resultados de retención/liberación de agua
satisfactorios.

Los ejemplos 17-19 utilizan películas hechas de
las composiciones sin el beneficio de los polímeros
superiores. Se cree que cuando una composición de la
20 presente invención es utilizada en cada uno de estos
ejemplos, el producto resultante podría mostrar mejoras
benéficas en las propiedades, por ejemplo, un calibre
reducido, una flexibilidad más grande.

EJEMPLO 17

Este ejemplo ilustra que las composiciones de la invención se pueden hacer en películas delgadas, utilizando un extrusor de tornillos gemelos co-giratorio Werner & Pfleiderer ZSK-30 con una relación L/D de 40. La configuración del tornillo consiste de cuatro secciones de amasado y cinco secciones de transporte. El barril extrusor consistió de una zona de alimentación sin calentar seguido por siete zonas calientes, las cuales son designadas consecutivamente como las Zonas A, B, 1, 2, 3, 4 y 5. El barril es controlado con respecto al perfil de la temperatura resumido posteriormente, y la velocidad de los tornillos es fijada en 150 rpm.

15

Zona	A	B	1	2	3	4	5
Temperatura	50	50	50	95	95	95	95
°C							

20

Una composición procesable por fusión es preparada dosificando los materiales sólidos en el extrusor con un alimentador volumétrico K2V-T20 (disponible de K-Tron Inc., Pitman, NJ) y dosificar el material líquido en la Zona 1 del extrusor con una mini bomba (disponible de Milton-Roy, Ivyland, PA). Los

25

componentes son: 44 % en peso de almidón (Durabond® A, disponible de National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ), 18 % en peso de urea, 18 % en peso de sucrosa, y 20 % en peso de agua. La mezcla es transportada desde el extrusor hacia una bomba de engranes Zenith B-9000 hacia una matriz de la película plana, de anchura de 15.24 cm (seis pulgadas) (disponible de Killion Extruders, Cedar Grove, NJ) a una velocidad de flujo de 33 cm³/min, en donde la bomba de engranes es mantenida a 96 °C, la matriz de la película es mantenida a 94 °C y la abertura de la matriz es ajustada a 0.0381 cm (15 milésimas de pulgada). La película resultante es extruida sobre un rodillo de enfriamiento de 30.48 cm (12 pulgadas) (disponible de Killion Extruders) el cual es mantenido a 37 °C. La película es enrollada entonces sobre un núcleo de papel a una velocidad de 1.524 m por minuto (5 pies por minuto). La película resultante es de aproximadamente 0.00254 cm (1 milésima de pulgada) de grosor, ligeramente pegajosa al tacto, y exhibe una flexibilidad excelente (es decir, la misma puede ser doblada repetidamente a un ángulo de 180 grados sin ruptura o formación de un pliegue inmóvil).

EJEMPLO 18

Este ejemplo ilustra que la película del Ejemplo 17 se puede hacer en un portador de semillas para aplicaciones agrícolas. La película portadora de semillas hecha de acuerdo con este ejemplo proporciona un material económico que puede ser depositado para cubrir y sembrar un área grande de manera efectiva. El material retiene el agua para facilitar la germinación de las semillas, y el material es biodegradable de tal modo que no se requieren ninguna recuperación ni desecho. La película del Ejemplo 17 es colocada sobre un papel liberable por un solo lado y se rocía con semillas de césped disponibles de Midwestern Supply u otros almacenes de suministro de jardín. Otra hoja de papel liberable por un solo lado es colocada sobre la parte superior de las semillas. El montaje es colocado entre placas de aluminio de 0.635 cm (0.25 pulgadas) y se inserta en una prensa caliente de Carver de 15.24 cm por 15.24 cm (6 pulgadas por 6 pulgadas) que es precalentada a 207 °C. El montaje es equilibrado bajo presión de contacto/baja durante un minuto, luego se incrementa la presión hasta una presión máxima de 2724 kilogramos (6000 libras). El montaje es mantenido bajo la presión máxima durante un minuto y se despresuriza rápidamente. El montaje es retirado de la

prensa y se enfría a temperatura ambiente. Los materiales compuestos de la película resultantes muestran buena cohesión entre la película y las semillas de tal modo que los materiales compuestos de la película puedan ser
5 manejados sin pérdida de las semillas.

EJEMPLO 19

Este ejemplo ilustra que las películas del
10 Ejemplo 17 son fusionables de tal modo que las películas se pueden hacer en bolsas/sacos substancialmente transparentes útiles como bolsas para el almacenamiento de alimentos, sellables, bolsas para compras, bolsas para víveres, bolsas para desechos, y semejantes. Dos piezas
15 de películas de 10.16 cm por 10.16 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas) son depositadas con una pieza de papel liberable interpuesta entre ellas. El papel liberable debe ser más pequeño que las películas de modo que al menos tres bordes de las películas estén en contacto
20 directo entre sí. Un sellador de impulsos Vertrod (Modelo 24LAB-SP) es utilizado para sellar los tres lados de las películas depositadas. El sellador es fijado al 50 % de voltaje, 4.22 kg/cm² (60 psi) de presión, un tiempo de residencia de seis segundos (un segundo encendido y cinco
25 segundos desconectado), durante un tiempo de sellado

total de un minuto. Las bolsas resultantes muestran sellos soldados, uniformes, sobre los tres lados. El cuarto lado puede ser sellado opcionalmente para formar una bolsa completamente sellada.

5

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra las composiciones de almidón insolubles en agua de la presente invención. Una
10 composición es preparada mezclando 50 % en peso de almidón (Crystal Gum), un aditivo de reticulación (el tipo y la cantidad del aditivo de reticulación se muestran en la Tabla posterior) y el resto de agua la cual ha sido ajustada a un pH de 2 utilizando ácido
15 sulfúrico. En donde el glioxal (en solución al 40% en agua) sea utilizado, no existe necesidad de ajustar el pH del agua. La composición y la muestra de prueba son preparadas de acuerdo con el Método de Prueba para la Solubilidad en el Agua descrito aquí anteriormente. Los
20 resultados se muestran en la Tabla que se da en seguida:

25

90
90

Solubilidad

	<u>% de Aditivo</u>	<u>Parez 631</u>	<u>Glioxal</u>	<u>Parez 802</u>
	0.00%	37%	37%	37%
5	0.12%		16%	
	0.20%		10%	
	0.25%	28%		48%
	0.32%		11%	
	0.40%		7%	
10	0.50%	16%		16%
	0.75%	14%		9%
	1.00%	14%		6%
	1.50%	11%		4%

15 Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente (y cualesquiera patentes las cuales sean expedidas sobre la misma, así como cualesquiera solicitudes de patente extranjeras publicadas correspondiente), y las publicaciones

20 mencionadas a través de toda esta descripción, con incorporadas aquí para referencia. Sin embargo, no se admite expresamente que cualquier de los documentos incorporados aquí para referencia enseñe o describa la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra, caracterizada porque comprende:
 - (a) desde 20 hasta 99.99% en peso de un almidón, en donde el almidón tiene un peso molecular promedio ponderado que varía desde 1,000 hasta 2,000, 000;
 - (b) desde 0.001 hasta 10 % en peso de un polímero superior, en donde el polímero superior es substancialmente compatible con el almidón y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000.
2. La fibra de conformidad con la reivindicación 2, caracterizada porque el diámetro promedio de la fibra es menor que 50 micras.
3. Una película, caracterizada porque comprende:
 - a. desde 20 hasta 99.99 % un peso en peso de almidón, en donde el almidón tiene un peso molecular promedio ponderado que varía desde 1,000 hasta 2,000,000; y
 - b. desde 0.001 hasta 10 % en peso de un polímero superior, en donde el polímero superior es substancialmente compatible con el almidón, y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000.
4. La película de conformidad con la reivindicación 3, caracterizada porque la película tiene un grosor menor que 0.002 cm (0.8 milésimas de pulgada).
5. La fibra de conformidad con la reivindicación 1 que comprende además poliacrilamidas glioxiladas.
6. La película de conformidad con la reivindicación 3 que comprende además poliacrilamidas glioxiladas.

La presente invención se refiere a una composición de almidón que comprende almidón, un polímero que es substancialmente compatible con el almidón y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000 de tal modo que el polímero forme enredamientos o asociaciones efectivas con las moléculas de almidón vecinas, y preferentemente al menos un aditivo para mejorar el flujo en la fusión y la procesabilidad en la fusión. El aditivo puede ser un plastificante de hidróxilo, un plastificante libre de hidróxilo, un diluyente, o mezclas de los mismos. La composición es procesable por fusión sobre un equipo termoplástico convencional. La composición es adecuada especialmente para procesos extensionales uniaxiales y biaxiales para fabricar fibras, películas, espumas y productos semejantes.

9A 97

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION**

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

(21) No. SOLICITUD:

(51) INT. CL.: C 07

(22) FECHA DE
PRESENTACIÓN:

(71) SOLICITANTE: HUMATRO CORPORATION
domiciliada en New York, E.U.A.

(30) PRIORIDAD: SÍ

(31) No. DE SOLICITUD: 09/264401

(72) INVENTORES: VALERIE ANN BAILEY (Florence,
Kentucky, E.U.A.); LARRY NEIL MACKEY (Fairfield,
Ohio, E.U.A.); PAUL DENNIS TROKHAN (Hamilton,
Ohio, E.U.A).

(32) FECHA DE
PRESENTACIÓN: Marzo 8, 1999

* Según lo establecido en los artículos 4 ter del convenio de París, y
15 del C. C. los inventores renuncian expresamente al derecho de
ser mencionados en la patente y, por lo tanto, solicitan que sus
nombres no sean publicados en la Gaceta de Propiedad Industrial.

(33) PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.

(74) APODERADO: IGNACIO ESCOBAR URIBE

(54) TÍTULO: FIBRA Y PELÍCULA QUE COMPRENDE UN ALMIDÓN Y UN POLÍMERO SUPERIOR
COMPATIBLE CON DICHO ALMIDÓN Y PROCESO PARA SU PREPARACIÓN.

(57) RESUMEN:

La presente invención se relaciona con una fibra, caracterizada porque comprende:

- (a) desde 20 hasta 99.99% en peso de un almidón, en donde el almidón tiene un peso molecular promedio ponderado que varía desde 1,000 hasta 2,000, 000;
- (b) desde 0.001 hasta 10 % en peso de un polímero superior, en donde el polímero superior es substancialmente compatible con el almidón y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000; y

una película, caracterizada porque comprende:

- a. desde 20 hasta 99.99 % un peso en peso de almidón, en donde el almidón tiene un peso molecular promedio ponderado que varía desde 1,000 hasta 2,000,000; y
- b. desde 0.001 hasta 10 % en peso de un polímero superior, en donde el polímero superior es substancialmente compatible con el almidón, y tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 500,000.

1. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 98

Radicación No **00-16906A**

Concepto Técnico no **1863** Clasificación Internacional de Patentes: **C 08 L 3/02**

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|--|--|
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] | NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] | NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] | NO ☒] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☐] | NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] | NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

Según concepto 1876 sobre el expediente 00-16906, del cual surgió la solicitud divisional en estudio, la prioridad no coincide con la materia reivindicada.

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-09-10

2020
Bogotá, D. C.

Doctor
IGNACIO ESCOBAR URIBE
Apoderado

REFERENCIA:

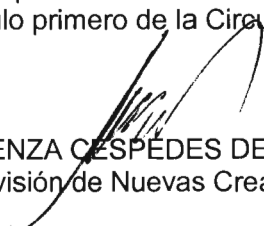
Radicación	00-16906 A
Trámite	002
Evento	001
Actuación	430
Oficio No.	15207
Folios	001

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:

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

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, en concordancia con el artículo 85 de la misma decisión, 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 CARMENZA CESPÉDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 31.01.2020

100
97

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RADICACION: 00 16906 A

EDICTO No.

00002682

**LA SECRETARIA GENERAL AD - HOC
HACE SABER:**

Que esta Superintendencia profirió la Resolución No. 3052 de 31 ENE. 2003. Que el contenido de la parte resolutive es como sigue: El Superintendente de Industria y Comercio, en ejercicio de sus facultades legales y CONSIDERANDO....

RESUELVE

ARTICULO PRIMERO: Declarar Abandonada la solicitud de privilegio de patente de invención contenida en el expediente de la referencia.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución al doctor Ignacio Escobar Uribe, o a quien haga sus veces, en su calidad de apoderado de Humatro Corporation., entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición interpuesto ante el Superintendente de Industria y Comercio, al momento de la notificación o dentro de los 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO (E),


CARLOS GERMÁN CAYCEDO ESPINEL

Para notificar a los interesados, se fija el presente EDICTO en lugar visible al público en la SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, por el término de (10) diez días hábiles contados a partir de las 8:30 a.m. de hoy.

Secretaría General Ad - Hoc

26 FEB. 2003

11 MAR. 2003

Este edicto se desfija hoy _____ a las cinco (5:00 p.m.)

Secretaría General Ad - Hoc