



00-01691

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organizacion CSA Ltda

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

CD

00-16913

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Estructura Absorbente, Flexible que comprende
Fibras de Almidon

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL D61 L 15/28

71. SOLICITANTE Humatis Corporation

DOMICILIO Nueva York, Estados Unidos de America

74. APODERADO Jimena Escobar Uribe

22. BOGOTÁ, D. C., Marzo 8 del 2000



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

1. EXPEDIENTE No. 00-16913

4. TITULO ESTRUCTURA ABSORBENTE, FLEXIBLE QUE COMPRENDE FIBRAS DE ALMIDON.

1. CLASIFICACION INTERNACIONAL A G I L 15/28

1. SOLICITANTE HUMATRO CORPORATION

DOMICILIO NUEVA YORK, NUEVA YORK, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

1. APODERADO JIMENA ESCOBAR URIBE

2. SANTAFE DE BOGOTA, D.C. Marzo 8 DEL 2000

20208

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



**LICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION**

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 88016913 88388888 Folios: 155
Fecha (AMD): 2008-03-08 16:35:29
Tracite : 882 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2028 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social HUMATRO CORPORATION

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) _____

Pais de Domicilio ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Departamento o Estado NUEVA YORK

Dirección _____

Ciudad NUEVA YORK Teléfono _____

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre JIMENA 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. LARRY NEIL MACKEY 2. JAMES DANIEL MILLER II 3. MARK RYAN
RICHARDS 4. JOHN GERALD MICHAEL 5. DAVID WILLIAM CABELL
6. VALERIE ANN BAILEY.

Identificación _____

Dirección 1. FAIRFIELD, OHIO, E.U.A.; 2. CINCINNATI, OHIO, E.U.A. 3. MIDDLETOWN
OHIO, E.U.A.; 4. CINCINNATI, OHIO, E.U.A. 5. CINCINNATI, OHIO, E.U.A. 6.
FLORENCE, KENTUCKY, E.U.A.

Ciudad _____

* Según lo establecido en los artículos 4 ter del convenio de paris, y 15 del C.C. los in-
ventores 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.

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención ESTRUCTURA ABSORBENTE, FLEXIBLE QUE COMPRENDE FIBRAS DE ALMIDÓN.

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

(33) Pais ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA 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

CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

A61L15/28

2320/P

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

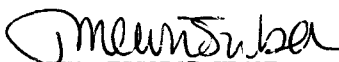
Proveer una estructura absorbente, flexible que comprende fibras de almidón. El almidón que se presenta de manera natural en la presencia de agua, plastificantes y otros aditivos se extruyen en forma fundida y se une por hilado para formar estructuras flexibles, absorbentes, de baja densidad. Las estructuras exhiben propiedades que corresponden a aquellas de los productos de papel de consumidor tal como toallas de papel, papel de baño, pañuelos faciales, servilletas, toallitas húmedas y similares.

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. 15,526	☒
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	☐
Capítulo 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	☐

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

FIRMA
NOMBRE


JIMENA ESCOBAR URIBE

C.C. 39.779.452 de Usaquén

T.P. No. 68.228

2320



2

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00016913 00000000

Folios: 155

Fecha (AMD): 2000-03-08 16:35:29

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 15,526
FECHA : MARZO 3 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
ESCOBAR URIBE ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	2247185	10,962,000.00

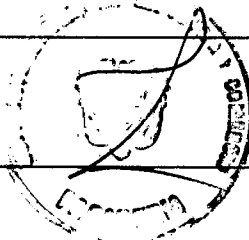
***** CONCEPTO *****

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

ESTRUCTURA ABSORBENTE, FLEXIBLE QUE COMPRENDE
FIBRAS DE ALMIDÓN.

ESTRUCTURA ABSORBENTE, FLEXIBLE QUE COMPRENDE FIBRAS
DE ALMIDÓN

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a almidón
seudo-termoplástico extruido en la forma de fibras.
El almidón se puede extruir y soplar fundido o unir
por hilado para formar estructuras de baja densidad,
fibrosas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es bien conocido que las moléculas de
almidón pueden venir en dos formas. El polímero de
amilosa sustancialmente lineal y el polímero de
15 amilopectina altamente ramificado. Estas dos formas
de almidón tienen propiedades muy diferentes,
probablemente debido a la facilidad de asociación
de los grupos hidroxilo entre diferentes moléculas.
La estructura molecular de la amilosa es
20 esencialmente lineal de dos a cinco ramificaciones
relativamente prolongadas. El grado promedio de
polimerización de las ramificaciones es de
aproximadamente 350 unidades monoméricas. Bajo
condiciones que proporcionan suficiente libertad de
25 movimientos moleculares, principalmente por dilución

con solventes adecuados, y en algunos casos, dilución acoplada con calentamiento, las cadenas lineales de amilosa se pueden orientar en alineaciones preferencialmente paralelas tal que los grupos hidroxilos en una cadena están en proximidad cercana con aquellos en las cadenas adyacentes. La alineación de las moléculas vecinas de amilosa se cree que facilita la unión intramolecular por hidrógeno. En consecuencia, las moléculas de amilosa forman agregados fuertes. En contraste, la estructura molecular de la amilopectina es altamente ramificada vía los enlaces de 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 en equipo normal y la tecnología existente conocida en la industria de los plásticos. Puesto que el almidón natural tiene en general una estructura granular, necesita ser "desestructurado" y/o modificado antes de que se pueda procesar en estado fundido como un material termoplástico. Para la desestructuración, el almidón se calienta

típicamente por arriba de su temperatura de
ablandamiento y de fusión con una condición
presurizada. La fusión y desordenamiento de la
estructura molecular del gránulo del almidón toma
5 lugar y se obtiene un almidón desestructurado. Los
agentes químicos o enzimáticos también se pueden
usar para desestructurar, oxidar, o derivatizar el
almidón. Se han usado almidones modificados para
hacer plásticos biodegradables, en donde el almidón
10 modificado se mezcla como un aditivo o el componente
menor con los polímeros sintéticos o basados en
petróleo. Sin embargo, cuando el almidón modificado
se procesa por si mismo o como el componente
principal en una mezcla con otros materiales usando
15 técnicas convencionales de procesamiento de
termoplásticos, tal como moldeo o extrusión, las
partes terminadas tienden a tener una alta
incidencia de defectos. Además, el almidón
modificado (solo como el componente principal de una
20 mezcla) se ha encontrado que tiene una pobre
capacidad de extensión en estado fundido. En
consecuencia, no se puede procesar exitosamente por
los procesos de extensión uniaxial o biaxial en
fibras, películas, espumas o similares.

25 Los intentos previos para producir fibras

de almidón se relacionan principalmente a procesos de hilado en húmedo. Por ejemplo, se puede extruir una suspensión coloidal de almidón/solvente a partir de un aparato para hilar en un baño de coagulación no cuajado. Este proceso depende de la tendencia marcada de la amilosa al alinearse y formar agregados fuertemente asociados para proporcionar fuerza e integridad a la fibra final. Cualquier amilopectina presente se tolera como una impureza que afecta de manera adversa el proceso de hilado de la fibra y la fuerza del producto final. Puesto que es bien conocido que el almidón natural es rico en amilopectina, planteamientos anteriores incluyen el pre-tratamiento del almidón natural para obtener la porción rica en amilosa, deseable para el hilado de fibras. Claramente este planteamiento no es económicamente factible en una escala comercial puesto que se descarta una gran porción (es decir, la porción de amilopectina) del almidón. En desarrollos más recientes, el almidón natural, típicamente con alto contenido de amilopectina al natural, se puede hilar en húmedo en fibras. Sin embargo, las fibras hiladas en húmedo son gruesas, típicamente que tienen diámetros de fibra de más de 50 micras. Adicionalmente, la gran cantidad de

solvente usado en este proceso requiere un paso de
secado adicional y un paso de recuperación o
tratamiento del efluente. Algunas referencias para
el hilado en húmedo de las fibras de almidón
5 incluyen la Patente de los Estados Unidos Número
4,139,699 emitida a Hernández et al, el 13 de
Febrero de 1979; la Patente de los Estados Unidos
Número 4,853,168 emitida a Eden et al, el 1 de
agosto de 1989; y la Patente de los Estados Unidos
10 Número 4,234,480 emitida a Hernández et al el 6 de
Enero de 1981.

Las Patentes de los Estados Unidos Números
5,516,815 y 5,316,578 de Buehler et al, se
relacionan a composiciones de almidón para hacer
15 fibras de almidón a partir de un proceso de hilado
en estado fundido. La composición de almidón en
estado fundido se extruye a través de un aparato
para hilar, para producir filamentos que tienen
diámetros ligeramente mayores con relación al
20 diámetro de los orificios del dado en el aparato
para hilar (es decir, un efecto de inflamamiento del
dado). Los filamentos se hacen bajar
subsecuentemente de manera mecánica o termomecánica
por una unidad de arrastre para reducir el diámetro
25 de la fibra. La desventaja principal de la

composición de almidón de Buehler et al es que no
usa polímeros de alto peso molecular, lo que mejora
la capacidad de extensión en estado fundido de las
composiciones de almidón. En consecuencia, la
5 composición de almidón de Buehler et al no se puede
atenuar de manera exitosa en estado fundido para
producir fibras finas de 25 micras o menos de
diámetro.

Se describen otras composiciones de
10 almidón, termoplásticamente procesables en la
Patente de los Estados Unidos Número 4,900,361
emitida el 8 de agosto de 1989 a Sachetto et al.;
Patente de los Estados Unidos Número 5,095,054,
emitida el 10 de marzo de 1992 a Lay et al.; Patente
15 de los Estados Unidos Número 5,736,586 emitida el 7
de abril de 1998 a 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
20 de alto peso molecular que son necesarios para
lograr la viscosidad en estado fundido, deseada y la
capacidad de extinción en estado fundido, que son
características típicas del material para producir
fibras finas, películas delgadas o espumas de pared
25 delgada.

Las tramas fibrosas de celulosa, tal como
papel son bien conocidas en la técnica. Las tramas
fibrosas de baja densidad son de uso común hoy en
productos tal como toallas de papel, papel de baño,
5 pañuelos faciales, servilletas, pañuelos húmedos y
similares. La gran demanda de estos productos de
papel ha creado una necesidad por mejoras en los
productos y en los métodos de su fabricación.

Hay varios intereses bien conocidos con
10 respecto a la industria papeleras que requiere que
los fabricantes papeleros compensen los costos de la
maquinaria y recursos con el costo total de
distribuir los productos papeleros a los
consumidores. Por ejemplo, popularidad de los
15 productos papeleros ha creado una demanda creciente
de fibras celulósicas basadas en madera dando por
resultado un rápido agotamiento de árboles debido a
la deforestación.

Además, durante las operaciones
20 convencionales de fabricación de papel, las fibras
celulósicas de madera se re-convierten en pulpa, se
baten o se refinan para lograr un nivel de
hidratación de fibra a fin de formar una suspensión
espesa de pulpa, acuosa. Los procesos para la
25 fabricación de productos de papel para el uso en

pañuelos, toallas y productos sanitarios comprenden en general la preparación de la suspensión espesa acuosa y luego la remoción subsecuente del agua de la suspensión espesa mientras que se rearregla contemporáneamente las fibras en la misma para formar una trama de papel. Subsecuente al desaguado, la trama se procesa en una forma de rollo o lámina seca y se convierte eventualmente en un paquete del consumidor. Se deben emplear varios tipos de maquinaria para ayudar en el proceso de desaguado y convertir las operaciones que requieren una inversión significativa de capital.

Adicionalmente, la operación convencional de fabricación de papel comprende la incorporación de aditivos en la pulpa a fin de lograr propiedades finales específicas. Por ejemplo, los aditivos tal como resinas de resistencia, agentes tensioactivos de desunión, agentes suavizantes, pigmentos, celosías, microesferas sintéticas, retardantes del fuego, tintes, perfumes, etc, se emplean frecuentemente en la fabricación de papel. La retención eficiente de estos aditivos en el extremo húmedo del proceso papelerero presenta dificultad al fabricante puesto que esa porción que no se detiene crea no solo una pérdida económica sino también

problemas de contaminación significativos, si llegan a ser parte de un efluente de planta. También se pueden adicionar aditivos a la trama de papel subsecuentes al desaguado vía los procesos de revestimiento o saturación comúnmente conocidos en la técnica. Esos procesos requieren usualmente que se consuma energía calorífica en exceso para resecar el papel después del revestimiento. Además, en algunos casos, los sistemas de revestimiento se requieren para estar basados en solvente lo que incrementa los costos de capital y requiere la recuperación de materiales volátiles para satisfacer los requerimientos reguladores.

Se han empleado en la fabricación de papel varias fibras naturales diferentes de celulosa, así como una variedad de fibras sintéticas. Sin embargo, Estos reemplazos han fallado en proporcionar un sustituto comercialmente aceptable para la celulosa debido a su alto costo, pobres propiedades de unión incompatibilidades químicas, y dificultades de manejo en los sistemas de fabricación de papel. Se han sugerido fibras de almidón como un sustituto para la celulosa en varios aspectos del proceso de fabricación del papel, sin embargo, los intentos comerciales para usar estas

fibras no han sido exitosos. Como resultado, los productos de papel aún se están fabricando casi exclusivamente de ingredientes celulósicos basados en madera.

5 El almidón es el carbohidrato de planta que tiene una estructura análoga a la celulosa. En tanto que la celulosa es un polímero de monómeros de D-glucano conectados vía enlaces 1,4- β , el almidón es un polímero de monómeros de D-glucosa conectados
10 vía principalmente enlaces 1,4- α . Debido a que el almidón está disponible vía recursos agrícolas, es barato y abundante. En tanto que el almidón se ha incorporado en varios aspectos del proceso de fabricación de papel, los intentos para usar fibras
15 de almidón como el reemplazo de las fibras celulósicas en los procesos comerciales de fabricación de papel, no ha sido exitoso.

 En consecuencia, existe una necesidad por una composición barata y procesable en estado
20 fundido a partir de almidones naturales. Esta composición de almidón procesable en estado fundido no debe requerir la evaporación de una gran cantidad de solventes o producir una gran cantidad de efluente durante la operación de procesamiento.
25 Adicionalmente, esta composición de almidón debe

tener propiedades reológicas en estado fundido adecuadas para el uso en el equipo convencional de procesamiento de plásticos.

5 También, existe una necesidad por una composición de almidón adecuada para el uso en procesos de extensión uniaxial o biaxial para producir fibras, películas, láminas, espumas, artículos formados, y similares de una manera económica y eficiente. De manera específica, la
10 composición de almidón debe tener propiedades reológicas en estado fundido adecuadas para los procesos de extensión uniaxial o biaxial en su fase fundida o de una manera sustancialmente continua, es decir, sin una cantidad excesiva de fractura en
15 estado fundido u otros defectos.

Además, existe una necesidad por una estructura flexible de baja densidad que comprenda fibras de almidón que utilizan extrusión y técnicas de hilado de fibra. De manera particular, una
20 estructura flexible de baja densidad que comprenda fibras de almidón, en donde la estructura tiene resistencia a la tracción mejorada, suavidad, y propiedades de absorbencia con relación a las estructuras de fibra de pulpa celulósica y
25 similares, mientras que mantenga la

biodegradabilidad y capacidad de lavado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una
5 estructura flexible, absorbente que comprende fibras
de almidón. El almidón que se presenta de manera
natural en la presencia de agua, plastificantes y
otros aditivos se extruye en estado fundido y se
hila en fibras para formar una estructura flexible,
10 absorbente, que tiene una densidad aparente que
varía desde 0.02 g/cm³ a 0.20 g/cm³ y un peso base
que varía desde 10 g/cm² a 450 g/cm².

Las fibras de almidón que constituyen la
estructura pueden tener un tamaño que varía desde
15 aproximadamente 0.01 decitex a aproximadamente 135
decitex. En una modalidad preferida, las fibras
pueden tener un tamaño que varía desde
aproximadamente 0.02 decitex hasta aproximadamente
30 decitex, y de manera más preferente que varía
20 desde aproximadamente 0.02 hasta aproximadamente 5
decitex. Además, las fibras que constituyen la
estructura de la presente invención pueden tener
una temperatura de transición vítrea que varía desde
aproximadamente -30°C hasta aproximadamente 150°C,
25 en forma más preferente desde aproximadamente -30°C

hasta aproximadamente 100°C, y de manera más preferente desde aproximadamente -30°C hasta aproximadamente 25°C.

5 Las propiedades físicas de ejemplo de la estructura flexible de la presente invención incluyen resistencia a la tracción en seco y resistencia a la tracción en húmedo. La resistencia a la tracción en seco de la estructura, que se mide como una resistencia a la tracción intermedia
10 promedio, geométrica, puede variar desde aproximadamente 10 g/cm a aproximadamente 1200 g/cm, de manera más preferente desde aproximadamente 30 g/cm hasta aproximadamente 600 g/cm y de manera más preferente desde aproximadamente 40 g/cm hasta
15 aproximadamente 475 g/cm. La resistencia a la tracción en húmedo de la estructura, que también se mide como una resistencia a la tracción, promedio, geométrica, puede variar desde aproximadamente 2 g/cm hasta aproximadamente 400 g/cm, y de manera más
20 preferente desde aproximadamente 2 g/cm hasta aproximadamente 200 g/cm.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se llegarán a

entender mejor con respecto a la siguiente descripción, reivindicaciones anexas, y dibujos anexas, donde:

5 la Figura 1a ilustra un montaje de reómetro de par de fuerzas usado para producir fibras de almidón.

10 La Figura 1b ilustra los elementos de tornillos gemelos unidos a la unidad de impulso y colocados dentro del barril del montaje de reómetro de par de fuerzas ilustrado en la Figura 1a.

La Figura 1c muestra un montaje de reómetro de par de fuerzas que tiene un dado de soplado en estado fundido usado para producir fibras de almidón finas de la presente invención.

15 La Figura 2a ilustra un montaje de extrusor de tornillos gemelos, con desfogue.

La Figura 2b ilustra la configuración del elemento de mezclado y tornillo para el montaje de extrusión representado en la Figura 2a.

20 La Figura 3a ilustra un montaje de extrusor de tornillos gemelos no con desfogue.

La Figura 3b ilustra la configuración del elemento de mezclado y tornillo para el montaje de extrusión representado en la Figura 3a.

25 La Figura 4 ilustra un aparato para hilar y

una unidad de arrastre usados para el hilado de fibras fundidas de almidón pseudo-termoplásticas.

La Figura 5 ilustra el soporte y cubierta de muestra usados para determinar la absorbancia de las estructuras de fibra de almidón.

La Figura 6 ilustra la sección transversal de los armazones para la muestra de soporte y cubierta ilustrada en la Figura 5.

La Figura 7a es las Micrografías Electrónicas de Exploración de las fibras de almidón finas de la presente invención mostradas en una escala de 200 micras.

La Figura 7b es las Micrografías Electrónicas de Exploración de las fibras de almidón finas de la presente invención mostradas en una escala de 20 micras.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Definiciones

Como se usa en la presente, los siguientes términos tendrán los siguientes significados:

La composición pseudo-termoplástica se propone para denotar materiales que por la influencia de temperaturas elevadas se pueden suavizar a un grado tal como para que se-pongan en

un estado fluido, y en esta condición se puede formar conforme se desee. Los materiales termoplásticos se pueden formar bajo influencia simultánea de calor y presión. Las composiciones pseudo-termoplásticas difieren de las composiciones termoplásticas; ya que la suavización o licuefacción del pseudo plástico se provoca por ablandadores o suavizantes o solventes presentes sin que sea imposible ponerlos a ninguna temperatura o presión en una condición suave fluida necesaria para formarse puesto que los pseudo-termoplásticos no se funden como tales. La influencia del contenido de agua en la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión en almidón, se pueden medir por la calorimetría de exploración diferencial como se describe por Zeleznak y Hoseny "Cereal Chemistry", Vol. 64, No. 2, pp. 121-124, 1987.

El material fundido pseudo-termoplástico es un material pseudo-termoplástico en estado fluido.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es la temperatura a la cual cambia el material desde una condición viscosa o tipo caucho a una condición dura o relativamente quebradiza.

El peso base es el peso (en gramos) por área unitaria (metros cuadrados) de una muestra

reportada en gramos por metro cuadrado.

El calibrador es el espesor macroscópico de una muestra medida como se describe posteriormente.

La densidad aparente es el peso base de la muestra dividido por el calibrador con las conversiones unitarias apropiadas incorporadas en la presente. La densidad aparente usada en la presente tiene las unidades de gramos/centímetros cúbicos (g/cm^3).

La dirección de la maquina, designada MD, es la dirección paralela al flujo de la estructura de fibra de almidón a través del equipo de fabricación del producto.

La dirección transversal a la máquina, designada CD, es la dirección perpendicular a la dirección de la máquina en el mismo plano de la estructura de fibras de almidón.

La resistencia a la tracción, en seco, promedio, geométrica (GMDT) es la raíz cuadrada del producto de las resistencias a la tracción en seco en la dirección de la máquina y en la dirección transversal a la máquina (en gramos/cm). El valor de GMDT se reporta en gramos/cm.

La resistencia a la tracción, en húmedo, promedio, geométrica (GMWT) es la raíz cuadrada del

producto de las resistencias a la tracción en húmedo, en la dirección de la máquina y en la dirección transversal a la máquina (en gramos/cm). El valor de GMWT se reporta en gramos/cm.

5 La estructura es un arreglo de una o más partes que forman una sustancia o cuerpo.

 La absorbancia es la capacidad del material para tomar fluidos por varios medios incluyendo capilaridad, acción osmótica, acción química o
10 solvente y retener estos fluidos.

 La flexibilidad indica la capacidad de ser deformada bajo una carga dada sin que se rompa y con o sin regresar por sí mismo a su forma anterior.

 Una fibra es un objeto delgado que tiene un
15 eje principal que es muy largo en comparación a los dos ejes ortogonales y que tiene una relación de aspecto de al menos 4/1, de manera preferente al menos 10/1.

 Las decitex, dtex es una unidad de medida
20 para una fibra expresada en $\frac{\text{gramos}}{10,000 \text{ metros}}$

 La capacidad de lavado se determina por la resistencia a la tracción en húmedo, decaída, promedio, geométrica (GMDWT) (definida
25 posteriormente). Una estructura lavable tiene una

tracción en húmedo decaída, promedio, geométrica de al menos aproximadamente 20 g/cm y en forma más preferente de menos de aproximadamente 10 g/cm.

5 El término "agua unida" significa el agua encontrada que se presenta de manera natural en el almidón y antes del mezclado del almidón con otros componentes para ser la composición de la presente invención. El término "agua libre" significa el agua que se adiciona al hacer la composición de la
10 presente invención. Una persona experta en la técnica reconocerá que una vez que se mezcla los componentes en una composición, el agua no se puede distinguir por más tiempo por su origen.

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

La especificación contiene una descripción detallada de (1) materiales de ejemplo de la
20 presente invención (2) procesos de ejemplo para producir la presente invención, (3) propiedades de material de la presente invención, y (4) procedimientos analíticos para medir las propiedades de la presente invención.

25

(1) Materiales de Ejemplo

Para la presente invención se mezcla con agua un polímero de almidón, plastificantes y otros aditivos y se extruyen en estado fundido para producir fibras. Las técnicas de soplado y fundido o unido por ligado, estándares, se usan para producir estructuras de fibras de almidón. Estas estructuras pueden ser absorbentes y flexibles. Esas estructuras se pueden usar como sustitutos para productos de papel, tal como, toallas de papel, servilletas, papeles de baño, pañuelos faciales, mantelitos individuales y toallas húmedas. Otros usos incluyen, pero no se limitan a, absorbentes de aceite, portadores de semilla, agentes de relleno para concreto, tabla prensada, y otros materiales de construcción, auxiliares de humectación liberados con el tiempo para plantas de casa, y películas delgadas.

Las fibras de almidón de la presente invención pueden ser útiles para formar estructuras fibrosas y también para formar materiales absorbentes, como se describe con anterioridad. Los materiales fibrosos/estructuras absorbentes que comprenden las fibras de almidón de la presente invención pueden tener desde una cantidad traza

hasta un cien por ciento (100 %) de fibras de almidón, o una mezcla de fibras de almidón y otras fibras adecuadas. Otras fibras adecuadas para la mezcla incluyen fibras de celulosa, fibras
5 sintéticas, y una combinación de las, mismas.

Los polímeros de almidón pueden incluir cualquier almidón que se presente de forma natural (no modificado), almidón físicamente modificado, almidón químicamente modificado, almidón
10 biológicamente modificado o combinaciones de los mismos.

El almidón que se presenta de manera natural es en general una mezcla de amilosa lineal y polímero de amilopectina ramificado de unidades de
15 D-glucosa. La amilosa es un polímero sustancialmente lineal de unidades de D-glucosa unidos por enlaces (1,4)- α -D. La amilopectina es un polímero altamente ramificado de unidades de D-glucosa unidas por enlaces (1,4)- α -D y enlaces
20 (1,6)- α -D en los puntos de ramificación. El almidón que se presenta de manera natural contiene típicamente amilopectina relativamente alta, por ejemplo, almidón de maíz (64-80 % de amilopectina), maíz ceroso, (93-100 % de amilopectina), arroz (83-
25 84 % de amilopectina), patata (aproximadamente 78 %

de amilopectina) y trigo (73-83 % de amilopectina). Aunque todos estos almidones son útiles en la presente, la presente invención se practica de manera más común con almidones naturales con alto contenido de amilopectina, derivados a partir de recursos agrícolas, que ofrece las ventajas de ser abundantes en suministro, fácilmente renovables y de precio barato.

Los almidones que se presentan de manera natural, adecuados, pueden incluir, pero no limitarse a, almidón de maíz, almidón de patata, almidón de camote, almidón de trigo, almidón de palma de sago, almidón de tapioca, almidón de arroz, almidón de soya, almidón raíz de flecha, almidón de helecho, almidón de loto, almidón de maíz cerosa, almidón de maíz con alto contenido de amilosa y polvo de amilosa comercial. Los almidones que se presentan de manera natural, particularmente, el almidón de maíz y el almidón de trigo, son los polímeros de almidón preferido para la elección, debido a su economía y disponibilidad.

El almidón físicamente modificado se forma al cambiar la estructura dimensional. Las modificaciones físicas del almidón pueden ser modificaciones intramoleculares o intermoleculares.

Las modificaciones intramoleculares incluyen distribución reducida de peso molecular, y/o reducción de peso molecular, cambios en la conformación del polímero, y similares. Las

5 modificaciones intermoleculares incluyen fusión y/o desordenamiento de las moléculas de almidón, reducción en la cristalinidad, tamaño del cristalito, tamaño granular y similares. Estas modificaciones físicas se pueden lograr al

10 introducir energía (tal como térmica, mecánica, termomecánica, electromagnética, ultrasónica, y similares), presión, humedad, fraccionamiento y combinaciones de los mismos. El almidón físicamente modificado puede incluir α -almidón, almidón

15 fraccionado, almidón tratado con humedad y calor.

Las modificaciones químicas del almidón incluyen típicamente hidrólisis ácida o alcalina y escisión de cadena, oxidativa para reducir el peso molecular y la distribución de peso molecular. Los

20 compuestos adecuados para la modificación químicas del almidón incluyen ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido acético, ácido glicólico, y ácido adípico; ácidos inorgánicos tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido

25 fosfórico, ácidos bórico, y sales parciales de

ácidos polibásicos, por ejemplo, KH_2PO_4 , NaHSO_4 ; hidróxidos de metales del grupo Ia o IIa tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio; amoniaco, agentes oxidantes tal como peróxido de hidrógeno, 5 peróxido de benzoilo, persulfato de amonio, permanganato de potasio, bicarbonato de sodio, sales hipoclorínicas, y similares; y mezclas de los mismos. Los agentes químicos preferidos de la presente invención incluyen persulfato de amonio, ácido 10 sulfúrico, ácido clorhídrico, y mezclas de los mismos.

El almidón químicamente modificado se puede formar por reacción de subgrupos OH con óxidos de alquileo, y otras sustancias formadoras de éster, 15 éter, uretano, carbamato o isocianato. Los almidones de hidroxialquilo, acetilo, carbamato o mezclas de los mismos son almidones preferidos químicamente modificados. El grado de sustitución del almidón químicamente modificado es 0.05 a 3.0, de manera 20 preferente de 0.05 a 0.2.

Las modificaciones biológicas del almidón incluyen digestión bacteriana de los enlaces de carbohidratos, o hidrólisis enzimática usando 25 enzimas tal como amilasa, amilopeptasa, y similares.

El almidón tiene de manera deseable un

contenido de agua unida de aproximadamente 5 % a 16 % en peso del almidón. Un contenido de agua de 8 % a 12 % en peso de almidón es particularmente preferido. El contenido de amilosa del almidón es de 0 % a 80 % en peso del almidón, de manera preferente de 20 % a 30 % en peso del almidón.

El almidón no modificado, natural tiene en general un peso molecular promedio, muy alto y una distribución amplia de peso molecular (por ejemplo, almidón de maíz natural tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 60,000,000 millones y una distribución de peso molecular de más de 1000). El peso molecular promedio del almidón se puede reducir al intervalo deseado para la presente invención por la escisión de las cadenas (oxidativa o enzimática), hidrólisis (catalizada con ácido o álcali), degradación física/mecánica (por ejemplo, vía la entrada de energía termomecánica del equipo de procesamiento) o combinaciones de los mismos. Estas reacciones también reducen la distribución de peso molecular del almidón a menos de aproximadamente 600, de manera más preferente a menos de aproximadamente 300. El método termomecánico del método de oxidación ofrecen una ventaja adicional, llevar a cabo in situ el proceso

de hilado en fusión.

En una modalidad, el almidón natural se hidroliza en la presencia de ácidos, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, para reducir el peso molecular y la distribución del peso molecular. En otra modalidad, se puede incorporar un agente de escisión de cadena en la composición de almidón hilable en estado fundido, tal que la reacción de escisión de cadena tome lugar de una manera sustancialmente concurrente con el mezclado del almidón con otros componentes. Los ejemplos son limitantes de los agentes de escisión de cadena, oxidativos adecuados para el uso en la presente incluyen persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, sales hipoclorínicas, permanganato de potasio y mezclas de los mismos. Típicamente, el agente de escisión de cadena se adiciona en una cantidad efectiva para reducir el peso molecular promedio en peso del almidón al intervalo deseado. Por ejemplo, se encuentra que para los procesos de atenuación en estado fundido, uniaxiales o biaxiales, el almidón debe tener un peso molecular promedio en peso que varía desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 2,000,000, de manera preferente desde aproximadamente 1500 hasta

aproximadamente 800,000, de manera más preferente desde aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 500,000. Se encuentra que las composiciones que tiene almidón modificado en el intervalo de peso molecular anterior, tienen una viscosidad de corte en estado fundido, adecuada, y de esta manera, una capacidad de procesamiento en estado fundido, mejorada. La capacidad mejorada de procesamiento en estado fundido es evidente en menos interrupciones del proceso (por ejemplo, ruptura reducida, inyecciones, defectos, colgajos) y mejor apariencia superficial y propiedades de resistencia del producto.

Típicamente, la composición en la presente comprende desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 99.99 % en peso, de manera preferente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 95 % en peso, y en forma más preferente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 85 % en peso de almidón no modificado y/o modificado. El peso del almidón en la composición incluye almidón y su contenido de agua unida, que se presenta de manera natural. Se conoce que se puede incorporar agua libre, adicional como el componente polar o plastificante, y no se

incluye en el peso del almidón.

Los polímeros de alto peso molecular (posteriormente "polímeros altos") que son sustancialmente compatibles con el almidón también son útiles en la presente. El peso molecular de un polímero adecuado debe ser suficientemente alto para efectuar los enmarañamientos y/o asociaciones con las moléculas de almidón. El polímero alto tiene preferente una estructura de cadena sustancialmente lineal. Aunque una cadena lineal que tiene ramificaciones cortas (C1-C3) o una cadena ramificada que tiene de una a tres ramificaciones largas también son adecuados para el uso en la presente. Como se usa en la presente, el término "sustancialmente compatible" significa que cuando se calienta una temperatura por arriba de la temperatura de ablandamiento y/o fusión de la composición, el polímero alto es capaz de formarse en una mezcla sustancialmente homogénea con el almidón (es decir, la composición parece transparente o translúcida a los ojos desnudos.

El parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ) se puede usar para estimar la compatibilidad entre el almidón y el polímero. En general, la compatibilidad sustancial entre los dos materiales

se puede esperar cuando sus parámetros de solubilidad son similares. Se conoce que el agua tiene un valor de δ_{agua} de $48.0 \text{ MPa}^{1/2}$, que es lo más alto entre los solventes comunes, probablemente debido a la fuerte capacidad de unión por hidrógeno del agua. El almidón típico tiene un valor de $\delta_{\text{almidón}}$ similar a aquel de la celulosa (aproximadamente $344 \text{ MPa}^{1/2}$).

Sin que se una por teoría, se cree que el polímero adecuado para el uso en la presente interactúe de manera preferente con las moléculas de almidón a, nivel molecular a fin de formar una mezcla sustancialmente compatible. Las interacciones de tipo químico, fuertes tal como unión por hidrógeno entre el polímero y el almidón, a solo enmarañamientos físicos entre ellos. Los polímeros útiles en la presente son moléculas de cadena sustancialmente lineal, de manera preferente de alto peso molecular. La estructura altamente ramificada de una molécula de amilopectina favorece las ramificaciones para interactuar intramolecularmente, debido a la proximidad de las ramificaciones dentro de una molécula individual. De esta manera, se cree que la molécula de amilopectina tiene pobre o inefectivos enmarañamiento/interacciones con otras

moléculas de almidón, particularmente otras moléculas de amilopectina. La compatibilidad con el almidón permite que se mezclen íntimamente polímeros adecuados e interactúen químicamente y/o se enmarañen físicamente con las moléculas de amilopectina ramificada tal que las moléculas de amilopectina se asocian con otras, vía los polímeros. El alto peso molecular del polímero permite que interactúe/se enmarañe de manera simultánea con varias moléculas de almidón. Esto es, los polímeros altos funcionan como enlaces moleculares para las moléculas de almidón. La función de enlace de los polímeros altos es particularmente importante para almidones con alto contenido de amilopectina. Los enmarañamientos y/o asociaciones entre el almidón y los polímeros mejoran la capacidad de extensión en estado fundido de la composición de almidón, tal que la composición es adecuada para los procesos de tensión. En una modalidad, se encuentra que la composición se puede atenuar en estado fundido de manera uniaxial a una relación de arrastre muy alta (mayor de 1000).

A fin de formar de manera efectiva enmarañamientos y/o asociaciones con las moléculas de almidón, el polímero alto adecuado para el uso en

la presente debe tener un peso molecular promedio en peso de al menos 500,000. Típicamente, el peso molecular promedio en peso del polímero varía desde aproximadamente 500,000 hasta aproximadamente 25,000,000, de manera más preferente desde aproximadamente 800,000 hasta aproximadamente 22,000,000, de manera más preferente desde aproximadamente 1,000,000 hasta aproximadamente 20,000,000, y de manera más preferente desde aproximadamente 2,000,000, hasta aproximadamente 15,000,000. Los polímeros de alto peso molecular se prefieren debido a su capacidad para interactuar simultáneamente con varias moléculas de almidón, incrementando de este modo la viscosidad de extensión en estado fundido y reduciendo la fractura en estado fundido.

Los polímeros altos adecuados tienen una $\delta_{\text{polímero}}$ tal que la diferencia entre $\delta_{\text{almidón}}$ y $\delta_{\text{polímero}}$ es menos de aproximadamente $10 \text{ MPa}^{1/2}$, de manera más preferente menos de aproximadamente $5 \text{ MPa}^{1/2}$, en forma más preferente menos de aproximadamente $3 \text{ MPa}^{1/2}$. Los ejemplos no limitantes de polímeros altos adecuados incluyen poliacrilamida y derivados tal como poliacrilamida modificada con carboxilo, polímeros acrílicos y copolímeros incluyendo ácido

poliacrílico, ácido polimetacrílico, y sus ésteres
parciales; polímeros de vinilo incluyendo alcohol
polivinílico, acetato de polivinilo,
polivinilpirrolidona, acetato de polietilenvinilo,
5 polietilenimina, y similares; poliamidas; óxidos de
polialquileno tal como óxido de polietileno, óxido
de polipropileno, óxido de polietilenpropileno, y
mezclas de los mismos. Los copolímeros hechos a
partir de mezclas de monómeros seleccionados a
10 partir de cualquiera de los polímeros mencionados
con anterioridad también son adecuados en la
presente. Otros polímeros altos de ejemplo incluyen
polisacáridos solubles en agua tal como alginatos,
carrageninas, pectina y derivados, quitina y
15 derivados y similares; gomas tal como goma de guar,
goma de xantano, agar, goma arábica, goma de
karaya, goma de tragacanto, goma de acacia, y gomas
similares; derivados solubles en agua de celulosa,
tal como alquilcelulosa, hidroxialquilcelulosa,
20 carboximetilcelulosa, y similares; y mezclas de los
mismos.

Algunos polímeros (por ejemplo, ácido
poliacrílico, ácido polimetacrílico) en general no
están disponibles en el intervalo de alto peso
25 molecular (es decir, 500,000 o más). Se puede

adicionar una pequeña cantidad de agentes de reticulación para crear polímeros ramificados de peso molecular adecuadamente alto, útiles en la presente.

5 El polímero alto se adiciona a la composición de la presente invención en una cantidad efectiva para reducir visiblemente la fractura en estado fundido y la ruptura capilar de las fibras durante el proceso de hilado tal que las fibras
10 sustancialmente continuas que tienen un diámetro relativamente consistente se puedan hilar en estado fundido. Los polímeros están presentes típicamente en el intervalo desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 10 % en peso, de manera preferente
15 entre aproximadamente 0.03 hasta aproximadamente 1 % en peso, en forma más preferente desde aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 0.5 % en peso de la composición. Es sorprendente encontrar que a una concentración relativamente baja, estos
20 polímeros mejoren significativamente la capacidad de extensión en estado fundido de la composición de almidón.

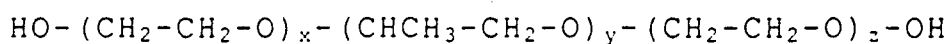
Las composiciones de almidón pueden incluir de manera opcional aditivos para mejorar el flujo en
25 estado fundido y la capacidad de procesamiento en

estado fundido, particularmente la capacidad de extensión de la composición bajo las condiciones de procesamiento en estado fundido. Los aditivos pueden funcionar como plastificantes y/o diluyentes para reducir la viscosidad de corte en estado fundido de la composición de almidón. Los plastificantes se adicionan a la composición de la presente invención en una cantidad efectiva para mejorar el flujo, por lo tanto, la capacidad de procesamiento en estado fundido. Los plastificantes también pueden mejorar la flexibilidad de los productos finales, que se cree que es debida a la disminución de la temperatura de transición vítrea de la composición, por el plastificante. Los plastificantes deben ser de manera preferente sustancialmente compatibles con los componentes poliméricos de la presente invención, de modo que los plastificantes pueden modificar de manera efectiva las propiedades de la composición. Como se usa en la presente, el término "sustancialmente compatible" significa que cuando se calienta a una temperatura por arriba de la temperatura de ablandamiento y/o fusión de la composición, el plastificante es capaz de formar una mezcla sustancialmente homogénea con el almidón (es decir,

la composición parece transparente o translúcida al ojo desnudo).

Se adiciona típicamente un plastificante al primero de almidón a fin de disminuir la temperatura de transición vítrea de las fibras de almidón, mejorando de este modo la flexibilidad de las fibras. Además, la presencia del plastificante disminuye la viscosidad en estado fundido que a su vez facilita el proceso de extrusión en estado fundido. El plastificante ventajosamente es un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo hidroxilo, preferentemente un poliol. Sin que se una por teoría, se cree que los grupos hidroxilo de los plastificantes mejora la compatibilidad al formar enlaces de hidrógeno con el material de matriz de almidón. Los ejemplos no limitantes de plastificantes de hidroxilo útiles incluyen azúcares tal como glucosa, sucrosa, fructuosa, rafinosa, maltodextrosa, galactosa, xilosa, maltosa, lactosa, manosa-eritrosa, glicerol y pentaeritritol; alcoholes de azúcar tal como eritritol, xilitol, malitol, manitol y sorbitol; polioles tal como etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, hexanotriol, y similares, y polímeros de los mismos; y mezclas de los mismos. -

También útiles en la presente son los plastificantes de hidroxilo tal como poloxómeros (copolímeros de bloque de polioxietilen/polioxipropileno) y poloxiaminas (copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno de etilen-diamina). Los "poloxómeros" adecuados comprenden copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno que tienen la siguiente estructura:



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 de manera preferente x y z tienen el mismo valor. Estos copolímeros están disponibles como Pluronic^R a partir de BASF Corp. Parsippany, NJ. Los poloxámeros y las poloxiaminas adecuadas están disponibles como Synperocin^R a partir de ICI Chemicals, Wilmington, DE, o como Tetronic^R de BASF Corp., Parsippany, NJ.

También adecuado para el uso en la presente

como los plastificantes libres de hidroxilo están
otros compuestos orgánicos formadores de unión de
hidrógeno que no tienen grupo hidroxilo, incluyendo
urea y derivados de urea; anhídridos de alcoholes de
5 azúcar tal como sorbitán; proteínas animales tal
como gelatina; proteínas vegetales tal como proteína
de girasol, proteínas de soya, proteínas de semilla
de algodón; y mezclas de los mismos. Todos los
plastificantes se pueden usar solos o en mezclas de
10 los mismos.

Típicamente, el plastificante de hidroxilo
comprende desde aproximadamente 5 % en peso has
aproximadamente 70 % en peso, en una forma más
preferente desde aproximadamente 15 % en peso hasta
15 aproximadamente 60 % en peso, en forma más
preferente desde aproximadamente 30 % en peso hasta
aproximadamente 40 % en peso de la composición de
almidón. El plastificante libre de hidroxilo
comprende típicamente desde aproximadamente 0.1 % en
20 peso hasta aproximadamente 70 % en peso, en forma
preferente desde aproximadamente 5 % en peso hasta
aproximadamente 65 % en peso, en forma más
preferente desde aproximadamente 20 % en peso hasta
aproximadamente 60 % en peso de la composición de
25 almidón.

En una modalidad, se usa una mezcla de plastificantes de hidroxilo y libre de hidroxilo, en donde el plastificante de hidroxilo son azúcares, tal como sacarosa, fructuosa y sorbitol, y los

5 plastificantes libres de hidroxilo son urea y derivados de urea. Se encuentra que la urea y sus derivados en la composición de almidón de la presente invención tienen una fuerte tendencia a cristalizarse, esto es, la cristalización de urea y

10 sus derivados ocurre aún bajo condiciones de enfriamiento rápido tal como soplado en estado fundido, unido por hilado, extrusión en estado fundido, hilado en húmedo, y similares. Por lo tanto, la urea y los derivados de urea se pueden

15 usar 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, se adiciona una mezcla de sacarosa y urea a la composición de almidón/polímero

20 en una cantidad efectiva para lograr la capacidad de procesamiento en estado fundido, deseada y la velocidad de enfriamiento.

Se pueden adicionar diluyentes a las composiciones de almidón de la presente invención

25 para ajustar la viscosidad de corte en estado

fundido y para mejorar la capacidad de hilado en estado fundido de las composiciones de almidón. En general, la viscosidad de corte en estado fundido disminuye de una manera no lineal conforme se incrementa el contenido del solvente polar. Típicamente, el solvente polar se adiciona a una cantidad desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso, en forma preferente desde aproximadamente 7 % en peso hasta aproximadamente 30 % en peso, en forma más preferente desde aproximadamente 10 % en peso hasta aproximadamente 20 % en peso, de la composición total.

Adecuados para el uso en la presente son los solventes polares que tienen un parámetro de solubilidad δ que varía desde aproximadamente 19 hasta aproximadamente 48 $\text{MPa}^{1/2}$, de manera más preferente desde aproximadamente 24 hasta aproximadamente 48 $\text{MPa}^{1/2}$, y de manera más preferente desde aproximadamente 28 hasta aproximadamente 48 $\text{MPa}^{1/2}$. Los ejemplos no limitantes incluyen agua, alcoholes lineales y ramificados de 1 a 18 átomos de carbono, DMSO (sulfóxido de dimetilo), formamida y derivados tal como N-metil-formamida, N-acetil-formamida; acetamida y derivados tal como metil-

acetamida, Cellosolv^R, (un éter etílico de glico) y derivados, tal como Cellosolv^R de butilo, Cellosolv^R de acetato (todos los Cellosolv^R y derivados están disponibles de J. T. Baker, Phillipsburg, NJ),
5 hidracina y amoniaco. También se conoce que el valor de δ de una mezcla de solvente se puede determinar por el promedio en volumen de los valores δ de los solventes individuales. Por lo tanto, los solventes mezclados que tienen valores δ dentro del
10 intervalo identificado con anterioridad (es decir, desde aproximadamente 19 hasta aproximadamente 48 MPa^{1/2}) también son adecuados para el uso en la presente. Por ejemplo, un solvente mezclado de DMSO/agua que tiene una composición de 90/10 v/v
15 tendrá un valor de δ de aproximadamente 28.5; éste sistema de solventes mezclados es adecuado para el uso en la presente.

Se encuentra que los solventes polares capaces de formar unión por hidrógeno son más
20 efectivos en la disminución de la viscosidad en estado fundido de la composición. Como tales, una cantidad menor del solvente polar es suficiente para ajustar la viscosidad al intervalo deseado para el hilado en estado fundido. Usando una cantidad menor
25 del solvente polar se proporciona una ventaja

adicional de reducir la necesidad del paso de evaporación durante o subsecuente al paso de procesamiento en estado fundido, que da por resultado ventajas de costo de operación tal como en el consumo de energía, y menores costos de recuperación de solventes, así como menores costos para el acatamiento ambiental/regulatorio.

La composición de almidón puede incluir opcionalmente auxiliares de procesamiento líquidos o volátiles que funcionan principalmente como modificadores de viscosidad de las composiciones en estado fundido. La ayuda del procesamiento se volatiliza sustancialmente y se remueve durante la etapa de procesamiento en estado fundido tal que solo permanece en una cantidad residual/traza en el producto final. De esta manera, no afecta de manera adversa la resistencia, módulo u otras propiedades del producto final. Los solventes polares descritos con anterioridad también funcionan como auxiliares de procesamiento, volátiles. Otros ejemplos no limitantes incluyen carbonatos tal como bicarbonato de sodio.

De manera opcional, se pueden incorporar otros ingredientes en la composición de almidón hilable para modificar la procesabilidad y/o para

modificar las propiedades físicas tal como elasticidad, resistencia a la tracción y módulo del producto final. Los ejemplos no limitantes incluyen agentes de reticulación, emulsionantes, agentes tensioactivos, lubricantes, u otras ayudas de procesamiento, abrillantadores ópticos, antioxidantes, retardantes de la flama tintes, pigmentos agentes de relleno, proteínas y sus sales alcalinas, polímeros sintéticos biodegradables, ceras, polímeros termoplásticos sintéticos de bajo punto de fusión, resinas de pegajosidad, extendedores de cadena, y mezclas de los mismos. Estos ingredientes opcionales pueden estar presentes en cantidades que varían de 0.1 % a 70 % en peso de la composición.

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

Otros aditivos se incluyen típicamente con el polímero de almidón como una ayuda de procesamiento y para modificar propiedades físicas tal como elasticidad, resistencia a la tracción en seco, resistencia en húmedo de las fibras extruidas.

Los aditivos están presentes de manera típica en cantidades que varían desde 0.1 % a 70 % en peso en una base no de volátiles. Los aditivos preferidos son urea, derivados de urea, agentes de reticulación, emulsionantes, agentes tensioactivos, lubricantes, proteínas y sus sales alcalinas, polímeros sintéticos biodegradables, ceras, polímeros termoplásticos sintéticos de bajo punto de fusión, resinas de pegajosidad, extendedores de cadena y mezclas de los mismos. Los polímeros sintéticos biodegradables, preferidos incluyen policaprolactona, polihidroxitiratos, polihidroxitiratos, poliláctidos, y mezclas de los mismos. Otros aditivos preferidos y propiedades asociadas incluyen abrillantadores ópticos, antioxidantes, retardantes de la flama, tintes, pigmentos y agentes de relleno. Para la presente invención, un aditivo preferido es la urea en cantidades que varían desde 20 % a 60 % en peso.

Los extendedores de cadena adecuados para el uso en la presente incluyen gelatina, proteínas vegetales tal como proteína de girasol, proteínas de soya, proteínas de semillas de algodón, y polisacáridos solubles en agua; tal como alginatos, carragahens, goma de guar, goma arábiga y gomas

relacionadas, peptina, derivados de celulosa solubles en agua, tal como alquilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc. También, los polímeros sintéticos solubles en agua, tal como ácidos poliacrílicos, ésteres de ácido poliacrílico, polivinilacetatos, polivinilalcoholes, polivinilpirrolidona, etc., se pueden usar.

Los compuestos lubricantes se pueden adicionar adicionalmente para mejorar las propiedades de flujo del material de almidón durante los procesos usados para producir la presente invención. Los compuestos lubricantes pueden incluir grasa animales o vegetales, preferentemente en su forma hidrogenada, especialmente aquellos que son sólidos a temperatura ambiente. Los materiales lubricantes adicionales incluyen monoglicéridos y diglicéridos y fosfátidos, especialmente lecitina. Para la presente invención, un compuesto lubricante preferido incluye el monoglicérido, monoestearato de glicerol.

Se pueden adicionar aditivos adicionales incluyendo agentes de relleno inorgánicos tal como los óxidos de magnesio, aluminio, silicio y titanio como agentes de relleno baratos, o ayudas de procesamiento. Adicionalmente, se pueden usar sales

inorgánicas, incluyendo sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de fosfato, etc, como ayuda de procesamiento.

Otros aditivos pueden ser deseables dependiendo del uso final particular del producto contemplado. Por ejemplo, en productos tal como papel de baño, toallas desechables, pañuelos faciales y otros productos similares, la resistencia en húmedo es un atributo deseable. De esta manera, frecuentemente es deseable adicionar al polímetro de almidón agentes de reticulación conocidos en la técnica como resinas de "resistencia en húmedo".

Una disertación general de los tipos de resinas de resistencia en húmedo utilizadas en la técnica del papel se puede encontrar en la monografía de la TAPPI Número de serie 29, Wet Strength in Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New York, 1965). Las resinas de resistencia en húmedo más útiles han sido en general de carácter catiónico. Las resinas de poliamida-epiclorhidrina son resinas de resistencia en húmedo de poliamina catiónica, amina-epiclorhidrina que se han encontrado que son de utilidad particular. Los tipos adecuados de estas resinas se describen en la

Patente de los Estados Unidos Número 3,700,623, emitida el 24 de Octubre de 1972 y Número 3,772,076 emitida el 13 de Noviembre de 1973, ambas emitidas a Keim y ambas que se incorporan en la presente como
5 referencia. Una fuente comercial de una resina útil de poliamida-epiclorhidrina es Hercules Inc de Wilmington, Delaware, que comercializa estas resinas bajo la marca Kymene^R.

También, se ha encontrado que las resinas
10 de poliacrilamida glioxiladas son de utilidad como resinas de resistencia en húmedo. Estas resinas se describen en las Patentes de los Estados Unidos Número 3,556,932, emitida el 19 de Enero de 1971, a Coscia, et al., y 3,556,933, emitida el 19 de Enero
15 de 1971 a Williams et al, ambas patentes que se incorporan en la presente como referencia. Una fuente comercial de resinas de poliacrilamida oxiladas es Cytec Co. de Stanford, CT, que comercializa esta resina bajo la marca Parez^R 631,
20 NC.

Se encontró que cuando se adiciona una agente de reticulación adecuado tal como Parez^R a la composición de almidón de la presente invención bajo condiciones ácidas, la composición se vuelve
25 insoluble en agua. Esto es, la solubilidad en agua

de la composición como se prueba por el método de prueba descrito posteriormente en la presente, es menos de 30 %, en forma más preferente menos de 20 %, en forma más preferente menos de 10 % y en la
5 forma más preferente menos de 5 %. Los productos tal como fibras y películas hechas de esta composición también son insolubles en agua.

Aún otras resinas catiónicas solubles en agua que encuentran utilidad en esta invención son
10 resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído. Los grupos funcionales más comunes de estas resinas polifuncionales son grupos que contienen nitrógeno tal como grupos amino y grupos metilol unidos a nitrógeno. Las resinas tipo
15 polietilenimina también pueden encontrar utilidad en la presente invención. Además, las resinas de resistencia en húmedo, temporal tal como Caldas^R 10 (fabricada por Japan Carlit) y CoBond^R 1000 (fabricada por National Starch and Chemical Company)
20 se pueden usar en la presente invención.

Para la presente invención, se adiciona un agente de reticulación adecuado a la composición en cantidades que varían desde aproximadamente 0.1 % en peso hasta aproximadamente 10 % en peso, en forma
25 más preferente desde aproximadamente 0.1 % en peso

hasta aproximadamente 3 % en peso.

La Reología de las Composiciones de Almidón

El comportamiento reológico de la
5 composición de almidón es una consideración
importante para seleccionar materiales adecuados y
equipo/procesos de fabricación. Muchos factores
contribuyen al comportamiento reológico de la
composición de almidón, incluyendo la cantidad y el
10 tipo de componentes poliméricos usados, el peso
molecular y la distribución de peso molecular de los
componentes, la cantidad y tipo de aditivos (por
ejemplo, plastificantes, ayudas de procesamiento),
las condiciones de procesamiento tal como
15 temperatura, presión, velocidad de deformación, y
unidad relativa, y en el caso de materiales no
Newtonianos, la historia de deformación (es decir,
una dependencia de la historia de tiempo o
esfuerzo).

20 La composición de almidón de la presente
invención tiene típicamente un alto contenido de
sólidos (es decir, una concentración por arriba de
una concentración crítica C^*) tal que se forma una
red enmarañada fructuante o dinámica en donde las
25 moléculas de almidón y los polímeros altos-se llegan

a asociar y disociar temporalmente. La asociación puede estar en la forma de enmarañamientos físicos, fuerzas de van der Waals, o interacciones químicas tal como unión por hidrógeno. La composición de almidón que tiene la estructura de red enmarañada exhibe un comportamiento de flujo en estado fundido típico de un fluido no Newtoniano.

La composición de almidón de la presente invención puede exhibir un comportamiento de dureza por tensión, esto es, la viscosidad de extensión se incrementa conforme se incrementa la tensión o deformación. Típicamente, un fluido Newtoniano exhibe una relación lineal entre el esfuerzo/fuerza y tensión. Esto es, no hay comportamiento de endurecimiento por tensión en un fluido Newtoniano. En otra parte, un fluido no Newtoniano puede exhibir un incremento en la fuerza a una tensión mayor (es decir, endurecimiento por tensión) mientras que aún no exhibe una relación lineal de fuerza/tensión a menor tensión (es decir, tipo Newtoniano).

La tensión experimentada por un elemento fluido en un fluido no Newtoniano es dependiente de su historia cinemática, esto es:

55
53

$$\epsilon = \int_0^t \dot{\epsilon}(\tau) d\tau$$

Esta tensión dependiente del tiempo o historia se llama la tensión de Hencky (ϵ_H). Para un alargamiento uniaxial homogéneo ideal, la proporción de tensión experimentada por cada elemento fluido es igual a la tensión impuesta por el esfuerzo aplicado, tal como los esfuerzos aplicados de manera externa por el instrumento, dispositivo o proceso. En un caso ideal, la tensión de Hencky se correlaciona directamente con la deformación/alargamiento de la muestra.

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

15

Esta respuesta ideal a la tensión al esfuerzo aplicado frecuentemente se observa más en fluidos Newtonianos.

La relación de Trouton (Tr) se usa frecuentemente para expresar el comportamiento de flujo de extensión. La relación de Trouton se define como la relación entre la viscosidad de extensión (η_e) y la viscosidad de corte (η_s),

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

en donde la viscosidad de extensión η_e es
5 dependiente de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}^*$) y
tiempo (t). Para un fluido Newtoniano, la relación
de Trouton extensión uniaxial tiene un valor
constante de 3. Para un fluido no Newtoniano, la
viscosidad de extensión es dependiente de la
10 velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}^*$) y al tiempo (t).

La viscosidad de corte (η_s) se relaciona a
la capacidad de procesamiento en estado fundido de
la composición de almidón usando técnicas normales
de procesamiento de polímeros, tal como extrusión,
15 moldeo por soplado, moldeo por compresión, moldeo
por inyección, y similares. Una composición de
almidón que tiene una viscosidad de corte, medida de
acuerdo al método de prueba descrito posteriormente
en la presente, de menos de aproximadamente 30 Pa•s,
20 de manera preferente desde cerca de 0.1 hasta
aproximadamente 10 Pa•s, en forma más preferente
desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8
Pa•s, es útil en los procesos de atenuación en
estado fundido en la presente. Algunas
25 composiciones de almidón en la presente pueden tener

baja viscosidad en estado fundido tal que se puedan mezclar, transportar o procesar de otra manera en equipo tradicional de procesamiento de polímeros usado típicamente para fluidos viscosos, tal como un
5 mezclador estacionario equipado con una bomba de dosificación y aparato para hilar. La viscosidad de corte de la composición de almidón se puede modificar de manera efectiva por el peso molecular y la distribución de peso molecular del almidón, el
10 peso molecular del polímero alto, y la cantidad de plastificantes y/o solventes usados. Se encuentra que al reducir el peso molecular promedio del almidón es una manera efectiva para bajar la viscosidad de corte de la composición.

15 Se conoce en general que la viscosidad de corte en estado fundido es una propiedad de material útil para evaluar la procesabilidad en estado fundido del material en los procesos termoplásticos, tradicionales tal como moldeo por inyección o
20 extrusión. Para termoplásticos convencionales de hilado de fibras tal como poliolefinas, poliamidas y poliésteres, existe una fuerte correlación entre la viscosidad de corte y la viscosidad de extensión de estos materiales termoplásticos, convencionales y
25 mezclas de los mismos. Esto es, la capacidad de

58
56

hilado del material se puede determinar simplemente por la viscosidad de corte en estado fundido, aunque la capacidad de hilado es una propiedad controlada principalmente por la viscosidad de extensión en estado fundido. La correlación es completamente fuerte tal que la industria de las fibras ha dependido de la viscosidad de corte de estado fundido para seleccionar y formular los materiales hilables en estado fundido. La viscosidad de extensión en estado fundido se ha usado nuevamente como una herramienta de selección industrial.

Por lo tanto, es sorprendente encontrar que las composiciones de almidón de la presente invención no exhiban esta correlación entre las viscosidades de corte y de extensión. De manera específica, cuando un polímero alto seleccionado de acuerdo con la presente invención se adiciona a una composición de almidón, la viscosidad de corte de la composición permanece completamente sin cambio, o aún disminuye ligeramente. Basándose en conocimiento convencional, esta composición de almidón exhibirá capacidad de procesamiento disminuida en estado fundido y no será adecuado para los procesos de extensión en estado fundido. Sin embargo, se encuentra de manera sorprendente que la

composición de almidón en la presente muestra un incremento significativo en la viscosidad de extensión cuando se adiciona aún una cantidad pequeña de polímero alto. En consecuencia, la

5 composición de almidón en la presente se encuentra que tiene capacidad de extensión mejorada en estado fundido y es adecuada para los procesos de extensión en estado fundido (por ejemplo, moldeo por soplado, unión por hilado, moldeo de película por soplado,

10 moldeo de espuma, y similares).

La viscosidad de extensión o de alargamiento (η_e) se relaciona a la capacidad de extensión en estado fundido de la composición, y es particularmente importante para los procesos de

15 extensión tal como fabricación de fibra, película o espuma. La viscosidad de extensión incluye tres tipos de deformación: la viscosidad de extensión uniaxial o simple, la viscosidad de extensión biaxial, y la viscosidad de extensión de corte,

20 pura. La viscosidad de extensión uniaxial es importante para procesos de extensión uniaxiales tal como hilado de fibra, soplado en estado fundido, y unión por hilado. Las otras dos viscosidades de extensión son importantes para la extensión y

25 biaxial o los procesos de formación para fabricar

películas, espumas, láminas o partes. Se encuentra que las propiedades de los polímeros altos tienen un efecto significativo en la viscosidad de extensión en estado fundido. Los polímeros altos útiles para
5 mejorar la capacidad de extensión en estado fundido de la composición de almidón de la presente invención típicamente son polímeros substancialmente lineales, de alto peso molecular. Además, los polímeros altos que son substancialmente compatibles
10 con el almidón son más efectivos en el mejoramiento de la capacidad de extensión en estado fundido de la composición de almidón.

Se ha encontrado que las composiciones de almidón útiles para los procesos de extensión en
15 estado fundido tienen típicamente su viscosidad de extensión incrementada por un factor de al menos 10 cuando se adiciona un polímero alto seleccionado a la composición. Típicamente, las composiciones de almidón de la presente invención muestran un
20 incremento en la viscosidad de extensión de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 500, de manera preferente de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 300, en forma más preferente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 100, cuando
25 se adiciona un polímero alto, seleccionado.

También se ha encontrado que las composiciones procesables en estado fundido de la presente invención tienen típicamente una relación de Trouton de al menos aproximadamente 3. Típicamente, la relación de Trouton varía desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 5,000, en forma preferente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 1,000, en forma más preferente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 500, cuando se mide a 90°C y 700s⁻¹.

Cuando la composición de almidón de la presente invención se somete al proceso de extensión uniaxial, una relación de arrastre, expresada en (D_0^2/D^2), en donde D_0 es el diámetro del filamento antes del arrastre y D es el diámetro de la fibra arrastrada, más de 1,000 se puede lograr fácilmente. La composición de almidón de la presente invención logra típicamente una relación de arrastre desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 10,000, en forma preferente mayor de aproximadamente 1,000, en forma más preferente mayor de aproximadamente 3,000 y en forma más preferente desde aproximadamente 3,000 hasta aproximadamente 5,000. De manera más específica, la composición de almidón de la presente invención tiene suficiente capacidad de extensión de

estado fundido para ser arrastrada o jalada en estado fundido a figuras finas que tienen un diámetro promedio en fino de 50 micras, en forma más preferente de menos de 25 micras, en forma más
5 preferente de menos de 15 micras, en forma aún más preferente de menos de 10 micras, y en la forma aún más preferente de menos de 5 micras.

Cuando la composición de almidón de la presente invención se somete al proceso de extensión
10 biaxial, la capacidad de extensión mejorada en estado fundido de la composición le permite ser jalada o arrastrada en estado fundido a películas que tienen un calibrador promedio fino de menos de 0.2 mm (0.8 milésimas de pulgada), en forma
15 preferente de menos de 0.015 mm (0.6 milésimas de pulgada), en forma más preferente menos de 0.01 mm (0.4 milésimas de pulgada), en forma aún más preferente menos de 0.05 mm (0.2 milésimas de pulgada), y en forma más preferente menos de 0.002
20 mm (0.1 milésimas de pulgada).

La composición de almidón en la presente se procesa en un estado fluido, que se presenta típicamente a una temperatura al menos igual a o mayor que su temperatura de fusión. Por lo tanto,
25 el intervalo de la temperatura de procesamiento se

61

controla por la temperatura de fusión de la
composición de almidón, que se mide de acuerdo al
método de prueba descrito en detalle en la presente.
La temperatura de fusión de la composición de
5 almidón varía en la presente desde aproximadamente
80 a 180°C, en forma preferente desde
aproximadamente 85 hasta aproximadamente 160°C, y en
forma más preferente desde aproximadamente 90 hasta
aproximadamente 140°C. Se va a entender que algunas
10 composiciones de almidón no pueden exhibir el
comportamiento "de fusión" puro. Como se usa en la
presente, el término "temperatura de fusión"
significa la temperatura o el intervalo de
temperatura en o por arriba del cual se funde o
15 ablanda la composición.

Los procesos de extensión uniaxial, de
ejemplo adecuados para las composiciones de almidón
incluyen hilado en estado fundido, soplado en estado
fundido, y unido por hilado. Estos procesos se
20 describen en detalle en la Patente de los Estados
Unidos No. 4,064,605, emitida el 27 de diciembre de
1977 a Akiyama et al., Patente de los Estados Unidos
No. 4,418,026, emitida el 29 de noviembre de 1983 a
Blackie et al., Patente de los Estados Unidos No.
25 4,855,179, emitida el 8 de agosto de 1989 a Bourland

et al., Patente de los Estados Unidos No. 4,909,976, emitida el 20 de marzo de 1990 a Cuculo et al., Patente de los Estados Unidos No. 5,145,631, emitida el 8 de septiembre de 1992 a Jezic; Patente de los Estados Unidos No. 5,516,815, emitida el 14 de mayo de 1996 a Buehler et al., y Patente de los Estados Unidos No. 5,342,335, emitida el 30 de agosto de 1994 a Rhim et al., la descripción de todas las anteriores se incorporan en la presente como referencia. Los productos resultantes pueden encontrar uso en filtros para aire, aceite y agua; filtros limpiadores al vacío; filtros de horno; máscaras faciales; filtros de café, bolsas de té o café; materiales de aislamiento térmico y materiales de aislamiento de sonido; no tejidos para productos sanitarios de uso único tal como pañales, toallas femeninas, artículos de incontinencia, tejidos textiles biodegradables para absorción mejorada de humedad y suavidad de uso tal como tejidos de microfibra o respirables; una trama estructurada electrostáticamente cargada para controlar y remover el polvo, refuerzos y tramas para grados duros de papel, tal como papel de enrollamiento, papel de escritura, papel periódico, cartón corrugado, y tramas para grados de papel tal como papel de baño,

toallas de papel, servilletas y pañuelos faciales; usos médicos tal como cortinas quirúrgicas, vendaje de heridas, vendajes, parches dérmicos y suturas de autodisolución; y usos dentales tal como cera dental y cerdas de cepillos de dientes. La trama fibrosa también puede incluir absorbentes de olores, repelentes de termitas, insecticidas, raticidas y similares, para usos específicos. El producto resultante absorbe agua y aceite y puede encontrar uso en la limpieza de salpicaduras de aceite o agua, o en la retención controlada de agua y liberación para aplicaciones agrícolas u hortícolas. Las fibras de almidón resultantes o tramas de fibra también se pueden incorporar en otros materiales tal como aserrín, pulpa de madera, plásticos, y concreto para formar materiales compuestos que se pueden usar como materiales de construcción tal como paredes, vigas de soporte, tablas prensadas, paredes secas y respaldos, y tejas de techo; otros usos médicos tal como enyesados, tablillas, y opresores de lengua; y en leños de chimenea para propósito decorativo y/o de combustión.

El comportamiento reológico en estado fundido de la presente composición de almidón también la hace adecuada para el uso en procesos

termoplásticos convencionales que comprenden la extensión biaxial del material. Al tener la viscosidad de corte de estado fundido apropiada de la viscosidad de extensión biaxial, las composiciones de almidón de la presente invención pueden reducir substancialmente la aparición de rasgadura, defectos superficiales y otras roturas o defectos que interrumpen en los procesos continuos y producen productos insatisfactorios. Estos procesos incluyen moldeo por soplado, extrusión de película por soplado co-extrusión, formación al vacío, formación a presión, moldeo por compresión, moldeo por transferencia y moldeo por inyección. Los ejemplos no limitantes de estos procesos se describen en detalle en la Patente de los Estados Unidos No. 5,405,564, emitida el 11 de abril de 1995 a Stepto et al.; Patente de los Estados Unidos No. 5,468,444, emitida el 21 de noviembre de 1995 a Yazaki et al., Patente de los Estados Unidos No. 5,462,982, emitida el 31 de octubre de 1995 a Bastioli et al., la descripción de todas las anteriores se incorporan en la presente como referencia. Los artículos producidos por este procesos se incluyen láminas, películas, revestimientos, productos laminados,- tubos,

B7
65

varillas, bolsas, y artículos formados (tal como botellas, recipientes). Los artículos se pueden encontrar uso como bolsas tal como bolsas de tienda, bolsas de tiendas de abarrotes y bolsas de basura; 5 bolsitas para el almacenamiento de alimentos o alimentos cocidos; recipientes de microondas para alimentos congelados; y usos farmacéuticos tal como cápsulas o revestimientos para medicina. Las películas pueden ser substancialmente transparentes 10 para el uso como envolturas de alimentos, envoltura de encogimiento o envolturas de cristalería. Las películas también se pueden procesar adicionalmente para el uso como un portador barato, biodegradable para otros materiales tal como semillas o 15 fertilizantes. Se pueden aplicar adhesivos a las películas o láminas para otros usos tal como etiquetas.

Las composiciones de almidón de la presente invención también se pueden hacer en una estructura 20 espumada por la remoción controlada de los componentes volátiles (por ejemplo, agua, solventes polares). Sin embargo, los agentes de espumación o extensión se incorporan en general para producir artículos que tienen una estructura interna espumada 25 o porosa. Los agentes de espumación o extensión de

68
66

ejemplo incluyen dióxido de carbono, n-pentano, sales de carbonato tal como bicarbonato de sodio, ya sea solo o en combinación con un ácido polimérico que tiene grupos carboxilo laterales (por ejemplo, ácido poliacrílico, copolímero de etileno-acrílico). Los ejemplos no limitantes de los procesos de espumación y formación se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 5,288,765, emitida el 22 de febrero de 1994 a Bastioli et al.; Patente de los Estados Unidos No. 5,496,895, emitida el 5 de marzo de 1996 a Chinnaswamy et al.; Patente de los Estados Unidos No. 5,705,536, emitida el 6 de enero de 1998 a Tomka; y Patente de los Estados Unidos No. 5,736,586, emitida el 7 de abril de 1998 a Bastioli et al.; las descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia. Los productos resultantes pueden encontrar uso en cartón para huevos; copas espumadas para bebidas calientes; recipientes para alimentos rápidos; bandejas de alimentos; platos y tazas para el uso único tal como en los picnic o fiestas; materiales de empaque, ya sea de relleno suelto o moldeados para ajustarse al material empacado (por ejemplo, un empaque de envío de computadoras); materiales de aislamiento térmico, y materiales de aislamiento de ruido o a-prueba de

sonido.

(2) Procesos de Ejemplo

5

Aparato Extrusor

El aparato para llevar a cabo el proceso de la invención consiste de un extrusor que tiene:

- a. una primera cámara de entrada que contiene al menos un elemento de transporte;
 - 10 b. una cámara de recepción calentada corriente debajo de la primera cámara y que contiene al menos un elemento de transporte;
 - c. una cámara de desestructuración calentada, corriente debajo de la segunda cámara, 15 que contiene elementos de amasamiento y retención;
 - d. una cámara de desgasificación, calentada bajo presión reducida corriente abajo de la cámara de desestructuración y la cámara de desgasificación que contiene al menos un elemento de 20 transporte; y
 - e. una cámara de extrusión calentada corriente debajo de la cámara de desgasificación que está bajo presión elevada y que tiene al menos un elemento de transporte.
- 25 Adicionalmente, el extrusor tiene-de manera

preferente al menos un dispositivo de extrusión para sólidos para el paso de proceso a, un dispositivo de dosificación de líquidos para el paso de proceso b, un accesorio de desgasificación para el paso de proceso d, y un dado, para el paso de proceso e. Un extrusor de tornillos gemelos que tiene tornillos que se acoplan cercanamente que corren en la misma dirección, se prefiere.

Para la presente invención, el material de almidón puede tener un contenido total de agua, es decir, agua de hidratación más agua adicionada, en el intervalo de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 %, en forma preferente en el intervalo de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20 %. El material de almidón se calienta a temperaturas elevadas suficientes para formar un material fundido pseudo-termoplástico. Esta temperatura es típicamente mayor que la temperatura de transición vítrea y/o de fusión del material formado. Para la presente invención, las temperaturas de transición vítrea son al menos cerca de -30°C , en forma preferente en el intervalo de aproximadamente -30°C a aproximadamente 150°C , en forma más preferente en el intervalo de aproximadamente -30°C hasta aproximadamente 100°C , y

de manera preferente en el intervalo de aproximadamente -30°C hasta aproximadamente 25°C . La temperatura de fusión está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100°C hasta 5 aproximadamente 180°C . Los materiales fundidos pseudo-termoplásticos de la invención son fluidos poliméricos que tienen una viscosidad dependiente de la velocidad de corte, como se conoce en la técnica. La viscosidad disminuye con el incremento de la 10 velocidad de corte así como con el incremento de la temperatura.

El material de almidón se calienta de manera preferente en un volumen cerrado en la presencia de una concentración baja de agua para 15 convertir el material de almidón a un material fundido pseudo-termoplástico. Un volumen cerrado puede ser un recipiente cerrado por el volumen creado por la acción de sellado del material de alimentación como ocurre en el tornillo del equipo 20 de extrusión. Las presiones creadas en un recipiente cerrado incluirán presiones debidas a la presión de vapor del agua así como presiones generadas debido a la compresión de materiales en el barril-tornillo del extrusor.

25 Un catalizador de escisión de cadena, que

reduce el peso molecular al dividir los enlaces glicosídicos en las macromoléculas de almidón dando por resultado una reducción del peso molecular promedio del almidón, se puede usar para reducir la

5 viscosidad del material fundido pseudo-termoplástico. Los catalizadores adecuados incluyen ácidos inorgánicos y orgánicos. Los ácidos inorgánicos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido cítrico, ácido fosfórico, y ácido

10 bórico así como las sales parciales de ácidos polibásicos, por ejemplo, NaHSO_4 ó $\text{NaH}_2\text{-PO}_4$, etc. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido

15 oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido succínico, y otros ácidos orgánicos conocidos en la técnica, incluyendo sales parciales de ácidos polibásicos. Para la presente invención, los catalizadores preferidos son ácido clorhídrico,

20 ácido sulfúrico, y ácido cítrico, incluyendo mezclas de los mismos.

La reducción del peso molecular del almidón no modificado usado es por un factor de 2 a 5000, en forma preferente por un factor de 4 a 4000. La

25 concentración de catalizadores está en el intervalo

de 10^{-6} a 10^{-2} mol de catalizador por mol de unidad de anhidro-glucosa, de manera preferente entre 0.1×10^{-3} a 5×10^{-3} mol de catalizador por mol de unidad de anhidro-glucosa de almidón.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran el tipo de equipo de extrusión y los parámetros de operación para producir fibras de almidón.

EJEMPLO 1

- 10 El propósito de este ejemplo es ilustrar fibras de almidón extruidas a una sección transversal particular y arrastradas o jaladas subsecuentemente a una sección transversal reducida. Las fibras de almidón pseudo-termoplásticas,
- 15 arrastradas o jaladas se produjeron usando un montaje 100 de reómetro de par de fuerzas ilustrada en la Figura 1A. El montaje 100 de reómetro de par de fuerzas incluye una unidad de impulsión 110 (fabricada por Haake GmbH, model Rheocord 90), un
- 20 barril 120 colocado en cuatro zonas de temperatura 122, 124, 126 y 128, un orificio de alimentación 121, un dado capilar, individual 130, y un bobinador 140 de mandril individual. Los elementos 160 de tornillos gemelos (modelo TW 100, de Haake GmbH),
- 25 representados en la Figura 1b, se unen a la unidad

de impulsión 110 y se colocan dentro del barril 120. Un dado capilar se hace para ajustar el dado 130, con un diámetro de orificio de 0.5 mm y una longitud de 5.6 mm. El re-bobinador de mandril 140 comprende un núcleo de 3 pulgadas montado a un árbol de 3 pulgadas de diámetro, impulsado por CD, simple. El núcleo de 3 pulgadas puede lograr velocidades superficiales desde 150 a 2000 fpm.

Las materias primas utilizadas incluyen las siguientes:

- 45 % en peso de almidón de maíz Durabond A de National Starch
- 25 % en peso de agua
- 15 % en peso de Urea disponible de Aldrich Chemicals
- 15 % en peso de Sorbitol disponible de Aldrich Chemicals

Todas las materias primas se mezclaron fuera de línea hasta que se formó una suspensión espesa. Luego, se alimentó manualmente la suspensión espesa en el orificio de alimentación 121 del montaje 100 de reómetro de par de fuerzas o de torsión.

Los ajustes en el reómetro de torsión

fueron como sigue:

RPM	50
Temperatura de barril	110°C
Temperatura del dado	105°C
Velocidad de alimentación	1.7 gramo/minuto

Después de correr el reómetro durante
5 aproximadamente 20 minutos, el proceso se estabilizó
y una fibra de almidón 150 pseudo-termoplástica,
individual salió del dado 13. La fibra individual
150 se enrolló manualmente alrededor del bobinador
de mandril 140. El bobinador 140 luego se aceleró
10 lentamente a 900 pies/minuto de velocidad
superficial a fin de arrastrar o jalar la fibra 150
incrementando la longitud de la fibra y disminuyendo
el área de sección transversal. El diámetro de la
fibra enrollada 150 estaba entre 70 y 90 micras.

15

EJEMPLO 2

El propósito de este ejemplo es ilustrar
cómo las fibras de almidón se pueden arreglar para
formar una estructura de fibra de almidón. Las
20 fibras de almidón pseudo-termoplásticas del Ejemplo 1
se cortaron en fibras cortas de 8 mm de longitud.

Las fibras cortas de almidón a un peso bases de 55 g/m² se colocaron con aire en un tejido de formación de fabricación de papel como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 4,637,859, con los tejidos de las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,857,498, 5,672,248, 5,211,815 y 5,098,519, todos incorporadas en la presente por referencia, también se juzgaron como adecuados para este propósito. Las fibras se empañaron con agua a un nivel de 20 %, en base al peso de las fibras, y luego se secaron a una temperatura elevada para producir una estructura unida de fibras de almidón.

EJEMPLO 3

15 **Fibras de Almidón Extruídas Usando Extrusor de Tornillos Gemelos, con Desfogue**

El propósito de este ejemplo es ilustrar una configuración de extrusor de tornillos gemelos, con desfogue, representada en la Figura 2a, usada para hacer fibras de almidón para la presente invención. Las fibras de almidón se hacen usando un extrusor 200 de tornillos gemelos de APV Baker (Peterborough, Inglaterra), un dado capilar 212, y un bobinador (no mostrado).

25 Como se muestra en la Figura 2a, el

extrusor de tornillos gemelos comprende un barril 202 que se separa en cinco zonas. El barril 202 abarca los tornillos de extrusión y los elemento de mezclado que sirve como un recipiente de contención durante el proceso de extrusión. Un orifico de alimentación sólida 204 se coloca en la zona 1 y los orificios de alimentación líquida 206 y 208 se colocan en la zona 1 y en la zona 2. Un desfogue 210 se incluye en la zona 4 para desfogar el material fundido pseudo-termoplástico para disminuir el contenido de agua de la mezcla antes de la extrusión a través del dado 212.

La configuración 300 de tornillo y elemento de mezclado para el extrusor 200 de tornillos gemelos se ilustra en la Figura 2b. El extrusor de tornillos gemelos comprende una pluralidad de tornillos guía, gemelos (TLS) y tornillos guía individuales (SLS) instalados en serie. Los elementos de tornillos se caracterizan por el número de guías continuas y la separación de estas guías.

Una guía es una trayectoria (a un ángulo de hélice dado) que enrolla el núcleo del elemento de tornillo. El número de guías indica el número de trayectorias que enrollan el núcleo en cualquier ubicación dada a lo largo de la longitud del

tornillo. El incremento del número de guías reduce la capacidad volumétrica del tornillo e incrementa la capacidad de generación de presión del tornillo.

El avance del tornillo es la distancia
5 necesaria para que una trayectoria termine una revolución del núcleo. Se expresa como el número de diámetros del elemento de tornillo por una revolución completa de una trayectoria. La
disminución del avance del tornillo incrementa la
10 presión generada por el tornillo y disminuye la capacidad volumétrica del tornillo.

La longitud de un elemento de tornillo se reporta como la relación de la longitud del elemento dividida por el diámetro del elemento.

15 Este ejemplo usa TLS y SLS. El elemento de tornillo 310 es un TLS con un avance de 1.0 y una relación de longitud de 1.5. El elemento de tornillo 320 es un TLS con un avance de 1.0 y una relación de 1.0 L/D. El elemento de tornillo 340 es
20 un SLS con un avance de 1/4 y una relación de longitud de 1.0. El elemento de tornillo 350 es un SLS y un avance de 1/4 y una relación de longitud de 1/2.

Paletas Bilobales 360 que sirven como
25 elementos de mezclado también se incluyeron en una

serie con los tornillos SLFS y TLFS a fin de mejorar el mezclado. Se usaron varias configuraciones de las paletas bilobales 360 y los elementos de inversión 340 y 350 a fin de controlar el flujo y el tiempo de mezclado correspondiente.

En la zona 1, se alimentó almidón Durabond A y sorbitol en el orificio de alimentación sólida 204 y se alimentó urea en el orificio de líquidos 208 formando una mezcla con una relación en peso de 60/20/20. Estos materiales se combinaron dentro del extrusor con agua adicionada en el orificio de alimentación de líquidos 206 para formar un material fundido pseudo-termoplástico. La temperatura, presión y la función correspondiente de cada zona se proporcionan en la Tabla I.

Tabla I

Zona	Temperatura (°C (°F))	Presión (kg/cm ² (psig))	Descripción del tornillo
1	(70) 21.1	(0) 0	Alimentación
2	(193) 89.4	(34) 2.39 kg/cm ²	Mezclado
3	(268) 131.1	(0) 0	Mezclado
4	(210) 98.8	(0) 0	Disminución de presión Transporte
5	(205) 96.1	(0.10) 0-0.70	Generación de presión
Dado	(194) 90	(430) 36.28	Formación

EJEMPLO 4

5 **Fibras de Almidones Extruidas con un Extrusor de
Tornillos Gemelos, sin Desfogue**

10 El propósito de este ejemplo es ilustrar una configuración de extrusor de tornillos gemelos, sin desfogue, representada en la Figura 3a, usada para hacer fibras de almidón para la presente invención. Las fibras de almidón se hacen usando un extrusor de tornillo gemelo APV Baker (Paterborough, Inglaterra) 200, un dado capilar 212, y un bobinador

(no mostrado).

La configuración de extrusor de tornillos gemelos sin desfogue se ilustra en la Figura 3a. El extrusor de tornillos gemelos comprende un barril 202 que se separa en cinco zonas. El barril 202 encierra los tornillos de extrusión y los elementos de mezclado y sigue como un recipiente de contención durante el proceso de extrusión. Un orificio 204 de alimentación de sólidos se colocan en la zona 1 y los orificios 206 y 208 de alimentación de líquidos se colocan en la zona 1 y zona 2.

La configuración del tornillo y el elemento de mezclado para el extrusor de tornillos gemelos se ilustra en la Figura 3b.

En la zona 1, se alimentan el almidón Durabond A y sorbitol en el orificio 204 de alimentación de sólidos y se alimenta urea en el orificio de líquido 208 formando una mezcla con una relación en peso de 60/20/20. Estos materiales se combinan dentro del extrusor con agua adicionada en el orificio 206 de alimentación de líquidos para formar un material fundido pseudo-termoplástico. La temperatura, presión, y fusión correspondiente de cada zona se proporcionan en la Tabla II.

Tabla II

Zona	Temperatura (°C (°F))	Presión (kg/cm ² (psig))	Descripción del tornillo
1	(70) 21.1	(0) 0	Alimentación
2	(180) 82.2	(0) 0	Mezclado
3	(260) 126.6	(0) 0	Mezclado
4	(215) 101.66	(0) 0	Disminución de presión Transporte
5	(193) 89.4	(30) 2.11	Generación de presión
Dado	(172) 77.7	(150) 56.54	Formación

5

EJEMPLO 5

**Fibras de Almidón Espumadas Extruídas con un
Extrusor de Tornillos Gemelos, Sin Desfogue**

El propósito de este ejemplo es ilustrar las varias zonas de un extrusor de tornillos gemelos sin un desfogue y los parámetros de operación asociados con cada zona para producir fibras de almidón, espumadas que son de menor densidad y que tienen una mayor capacidad absorbente con relación a las fibras de almidón, no espumadas. Las fibras de

10

almidón, espumadas se hacen usando un aparato de fabricación de fibras que comprende la configuración de extrusor de tornillos gemelos representada en las Figuras 3a y 3b.

5 En la zona 1, se alimentan almidón Durabond A y sorbitol en el orificio de alimentación de sólido 204 y se alimenta urea en el orificio de líquidos 208 formando una mezcla con una relación en peso de 60/20/20. Estos materiales se combinan
10 dentro del extrusor con agua adicionada en el orificio de alimentación de líquido 206 para formar un material pulido pseudo-termoplástico. La temperatura, presión y función correspondiente de cada zona se proporcionan en la Tabla III.

15

Tabla III

Zona	Temperatura (°C (°F))	Presión (kg/cm ² (psig))	Descripción del tornillo
1	(70) 21.1	(0) 0	Alimentación
2	(180) 82.2	(0) 0	Mezclado
3	(260) 126.00	(0) 0	Mezclado
4	(240) 115.5	(0) 0	Disminución de presión Transporte
5	(220) 104.4	(30) 9.14	Generación de presión
Dado	(225) 102.22	(150) 10.5465	Formación

**Hilado de Fibras Fundidas de Almidón Pseudo-
termoplásticas**

5

10

La producción de fibras de acuerdo con la invención a partir de composiciones fundidas pseudo-termoplásticas ocurre por los procesos de hilado en fusión, usuales. Los dispositivos para producir estructuras de tejido termoplásticas, no tejidas a partir de polímeros extruidos son bien conocidos en la técnica. Los polímeros extruidos bajo presión, se fuerzan a través de un aparato para hilar, que forma una cortina verticalmente orientada de fibras

que avanzan hacia abajo. Las fibras se enfrían rápidamente con aire en unión con ranuras de aire de atenuación o arrastre tipo succión. La Patente de los Estados Unidos No. 5,292,239 emitida a Zeldin et al., el 8 de marzo de 1994, describe un dispositivo que reduce significativamente la turbulencia en el flujo de aire a fin de aplicar uniforme y consistentemente una fuerza de arrastre a las fibras.

10 Para la presente invención, se producen estructuras a partir de una mezcla que comprende almidón, agua, plastificantes y otros aditivos opcionales. Como se muestra en la Figura 4, la mezcla se convierte a una materia fundida pseudo-
15 termoplástica en un extrusor y se transporta a través de un aparato para hilar 10 a una unidad 20 de arrastre que forma una cortina verticalmente orientada de fibras F que avanzan hacia abajo.

 El aparato para hilar 10 comprende un
20 montaje que se conoce en la técnica. El aparato para aislar 10 incluye una pluralidad de agujeros de boquilla 12 con diámetros de agujero habituales para la producción de fibras. El montaje 10 de aparato para hilar se puede adaptar a la fluidez de la masa
25 fundida de modo que cada orificio de boquilla 12

tenga la misma velocidad de flujo.

La unidad de arrastre 20 comprende un extremo superior abierto 22, un extremo inferior abierto 24, y un distribuidor 26 de suministro de
5 aire que suministra aire comprimido a boquillas internas (no mostradas) orientadas en la dirección hacia abajo. Conforme fluya el aire comprimido a través de las boquillas internas, se arrastra aire hacia el extremo superior abierto 22 de la unidad de
10 arrastre 20 formando una corriente que se mueve rápidamente de aire que fluye en la dirección hacia abajo. La corriente de aire produce una fuerza de arrastre en las fibras provocándoles que se atenúen o alarguen antes de que salgan del extremo inferior
15 abierto 24 de la unidad de arrastre 20.

Para la presente invención, las fibras que salen de la unidad de arrastre 20 pueden tener un tamaño que varía desde aproximadamente 0.01 decitex hasta aproximadamente 135 decitex. De manera
20 preferente, las fibras que salen de la unidad de arrastre 20 tienen un tamaño que varía desde aproximadamente 0.02 decitex hasta aproximadamente 30 decitex. De manera más preferente, las fibras que salen de la unidad de arrastre 20 tienen un
25 tamaño que varía desde aproximadamente 0.02 decitex

hasta aproximadamente 5 decitex.

En la salida de la unidad de arrastre 20, las fibras se depositan en una banda transportadora de movimiento 30 para formar una estructura de baja densidad, flexible que comprende las fibras. Las fibras luego se unen entre sí a través de técnicas convencionales. Un proceso preferido para producir estructuras de la presente invención se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 5,688,468 emitida a Lu, el 18 de noviembre de 1997, que se incorpora en la presente por referencia.

Además de las estructuras unidas por hilado, las mono-fibras, multi-fibras, fibras cortas, fibras huecas, fibras cromadas, tal como fibras multiglobales y fibras multi-componentes se pueden producir todas al usar las composiciones y métodos de la presente invención. El proceso para la producción de estas fibras puede estar en una etapa con un extrusor de composición que produce una masa fundida de almidón pseudo-termoplástica y la transporta sin enfriamiento a través de un fieltro de materia fundida a un aparato para hilar. Las fibras de almidón cortas también se pueden convertir a estructuras de baja densidad, flexibles por cardeo, depósito con aire, y procesos similares

conocidos en la técnica.

(3) Propiedades del Material

Los productos tal como toallas desechables,
5 papel de baño, pañuelos faciales, servilletas y
toallitas húmedas manifiestan varias características
físicas que incluyen peso base, identidad aparente,
ambos de los cuales se han definido previamente.
Para la presente invención, la estructura que
10 comprende las fibras de almidón, pseudo-
termoplásticas pueden tener un peso base que varía
desde aproximadamente 10 g/m² hasta aproximadamente
450 g/m². De manera más preferente la estructura
puede tener un peso base que varía desde
15 aproximadamente 12 g/m² hasta aproximadamente 150
g/m². Además, la estructura de la presente
invención puede tener una densidad aparente que
varía desde aproximadamente 0.02 g/cm³ hasta
aproximadamente 0.20 g/cm³. De manera preferente,
20 una densidad aparente que varía desde
aproximadamente 0.04 g/cm³ hasta aproximadamente
0.15 g/cm³ y de manera más preferente, una densidad
aparente que varía desde aproximadamente 0.04 g/cm³
hasta aproximadamente 0.12 g/cm³.

25 Los productos listados anteriormente

también exhiben ciertas propiedades mecánicas, particularmente resistencia flexibilidad y absorbencia. Las mediciones de la resistencia incluyen la resistencia a la tracción, en seco, 5 promedio, geométrica (GMDT), y la resistencia a la tracción, en húmedo, promedio, geométrica (GMWT) en donde la GMWT incluye resistencia a la tracción en húmedo, inicial y resistencia a la tracción en húmedo de caída. La flexibilidad sobre la zona a la 10 rigidez se puede atribuirse a la suavidad. La absorbencia se relaciona a la capacidad de los productos para tomar fluidos así como la capacidad para retenerlos.

La resistencia a la tracción, en seco, 15 promedio, geométrica (GMDT), definida previamente, proporciona una medida de la resistencia a la tracción en seco de la estructura. El método usado para determinar esta medición se describe posteriormente. Para la presente invención, la 20 estructura que comprende fibras de almidón pseudo-termoplásticas puede tener una GMDT que varía desde aproximadamente 30 g/cm hasta aproximadamente 1200 g/cm. De manera preferente, la estructura puede tener una GMDT que varía desde aproximadamente 30 25 g/cm hasta aproximadamente 600 g/cm. De manera más

preferente, la estructura puede tener una GMDT que varía desde aproximadamente 40 g/cm hasta aproximadamente 475 g/cm.

La resistencia a la tracción, en húmedo, promedio, geométrica (GMWT), definida previamente, proporciona una medida de la resistencia a la tracción en húmedo de la estructura. La resistencia a la tracción, promedio, geométrica, inicial es la resistencia a la tracción, en húmedo y una estructura después de que se ha sumergido en agua durante 5 minutos. El método usado para determinar esta medición se describe posteriormente. Para la presente invención, la estructura que comprende las fibras de almidón, pseudo-termoplásticas puede tener una GMDWT que varían de aproximadamente 2 g/cm hasta aproximadamente 400 g/cm. De manera más preferente, la estructura puede tener una GMDWT que varía desde aproximadamente 2 g/cm hasta aproximadamente 200 g/cm.

La resistencia a la tracción, en húmedo, decaída, promedio, geométrica (GMDWT) es la medida de la resistencia a la tracción en húmedo de la estructura después de que se sumerge en agua durante 30 minutos. Para la presente invención, la estructura que comprende las fibras de almidón,

pseudo-termoplásticas puede tener una GMDWT que varía desde aproximadamente 0 g/cm hasta aproximadamente 20 g/cm. De manera más preferente, la estructura puede tener una GMDWT que varía desde aproximadamente 0 g/cm hasta aproximadamente 10 g/cm.

La suavidad se ha descrito como un atributo fisiológicamente percibido que se mide en general por evaluaciones de paneles de expertos o no expertos. La suavidad percibida se puede descomponer en dos componentes; suavidad monométrica o suavidad superficial. La suavidad monométrica se ha correlacionado a la rigidez de la hoja y la flexibilidad mientras que la suavidad superficial se ha relacionado a la textura y suavidad de la superficie. Una alta suavidad requiere flexibilidad. El método usado para determinar la flexibilidad total de una estructura se define posteriormente. Para la presente invención, la estructura tiene una flexibilidad total que varía desde aproximadamente 1.0 g/cm hasta aproximadamente 75 g/cm; de manera preferente desde aproximadamente 2.0 g/cm hasta aproximadamente 50 g/cm; de manera más preferente aproximadamente 2.0 g/cm hasta aproximadamente 35 g/cm.

Los productos tal como toallas desechables, papel de baño, pañuelos faciales, servilletas y toallitas húmedas requiere un cierto nivel de absorbencia. En la presente, absorbencia significa capacidad absorbente que es una medida de la cantidad de agua destilada absorbida y retenida por la estructura. El método usado para determinar la absorbencia de una estructura se define posteriormente. Para la presente invención, la estructura tiene una absorbencia que varía desde aproximadamente 1 g_{agua}/g_{estructura} seca a aproximadamente 15 g_{agua}/g_{estructura} seca; de manera preferente desde aproximadamente 2 g_{agua}/g_{estructura} seca a aproximadamente 14 g_{agua}/g_{estructura} seca; de manera más preferente desde aproximadamente 3 g_{agua}/g_{estructura} seca; desde aproximadamente 13 g_{agua}/g_{estructura} seca.

(4) Métodos Analíticos

(a) Acondicionamiento y preparación de la muestra:

20

Antes de la prueba, se acondicionan las muestras a una humedad relativa de 48 % a 50 % y dentro de un intervalo de temperatura de 22°C a 24°C hasta un contenido de humedad desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 16 % en peso como se mide

25

por TGA (Análisis Termo-Gravimétrico) se logra. Para el análisis termo-gravimétrico, se usa un analizador termo-gravimétrico Hi-res TGA2950 de TA instruments. Se pesan aproximadamente 20 mg de la muestra en una cacerola de TGA. Siguiendo las instrucciones del fabricante, las muestras de cacerola se insertan en la unidad y se incrementa la temperatura a una velocidad de 10°C/minutos a 250°C. El % de humedad en la muestra se determina usando el peso perdido y el peso inicial como sigue:

$$\%deHumedad = \frac{PesoInicial - Peso@250^{\circ}C}{PesoInicial} * 100\%$$

donde todos los pesos están en miligramos.

(b) Peso Base

Una pila de 8 pliegos se hace a partir de las muestras pre-acondicionadas. La pila de 8 pliegos se corta en un cuadrado de 10.16 cm x 10.16 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas). Un troquel de regla de Acme Steel Rule Die Corp. (5 Stevens St. Waterbury Conn., 06714) para lograr este corte.

Para la medición real del peso de las muestras, se usa una balanza de carga superior con un mínimo de 0.01 g de capacidad de lectura. La

pila de 8 pliegos se pone en una cacerola de una balanza de carga de la parte superior. La balanza se protege de los arrastres de aire de altos disturbios usando un escudo de arrastre. Los pesos se registran cuando las lecturas en la balanza llegan a ser constantes. Los pesos se miden en gramos.

La lectura del peso se divide por el número de pliegos probados. La lectura del peso también se divide en la lectura de peso por el área de la muestra que es normalmente 103.2 cm^2 (16 pulgadas cuadradas), que es aproximadamente igual a 0.0103 metros cuadrados.

La unidad de medida para el peso base como se usa en la presente es gramos/metro cuadrado. Esto se calcula usando el área de 0.0103 metros cuadrados señalada anteriormente.

(c) Calibrador

Se cortan muestras preacondicionadas de un tamaño mayor que el tamaño del pie usado para medir el calibrador. El pie que se va a usar es en círculo con un área de 20.2 cm^2 (3.14 pulgadas cuadradas).

La muestra se coloca en una superficie

plana horizontal y se confina entre la superficie plana y un pie de carga que tiene una superficie de carga horizontal, donde el pie de carga que carga la superficie tiene un área superficial circular de aproximadamente 20.2 cm² (3.14 pulgadas cuadradas) y aplica una presión de congelamiento de aproximadamente 15 g/centímetro cuadro (0.21 psi) a la muestra. El calibrador es la separación resultante entre la superficie plana y el pie de carga que soporta la superficie. Estas mediciones se pueden obtener en un probador de espesor VIR Electronic modelo II disponible de Thwing-Albert, Philadelphia, Pa.. La medición del calibrador se repite y se graba al menos cinco veces. Los resultados se reportan en milímetros.

La suma de las lecturas grabadas a partir de las pruebas de calibrador se divide por el número de lecturas registradas. El resultado se reporta en milímetros (mm).

(d) Resistencia a la Tracción en Seco

La resistencia de la tracción en seco se determina en tiras de 2.54 cm (una pulgada) de ancho se muestra usando un probador de tracción, normal Thwing-Albert Intelect II (Thwing-Albert Instrument

Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154). Este método se propone para el uso de productos de papel acabado, muestras en carretes, y material no convertido.

- 5 Dos pilas hechos pliegos se hacen a partir de las muestras pre-acondicionadas. De una de esta pilas de 8 pliegos, se cortan cuatro tiras de 2.54 cm x 17.7 cm (1 pulgada por 7 pulgadas) con una dimensión de largo de 17.7 cm (7 pulgadas) que corre paralela a la dirección de la máquina. Se señala que estas muestras son muestras en la dirección de la máquina. Cuatro tiras adicionales de 2.54 x 17.7 cm (1 pulgada por 7 pulgadas) con la dimensión de largo de 17.7 cm (7 pulgadas) que corre paralela a la dirección transversal. Todos los cortes se hacen usando un cortador (JDC-1-10 ó JDC-1-12 con protector de seguridad de Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Road, Philadelphia, Pa., 19154). Se produce un total de 8 muestras: cuatro tiras de 2.54 cm por 17.7 cm (1 pulgada por 7 pulgadas), 8 pliegos de grueso, con la dimensión de 17.7 cm (7 pulgadas) que corre paralela a la dirección de la máquina y cuatro tiras de 2.54 x 17.7 cm (1 pulgada por 7 pulgadas), 8 pliegos de grueso, con la dimensión de 17.7 cm (7 pulgadas) que corre paralela

a la dirección transversal.

Cada una de las cuatro pilas de ocho pliegos de las tiras de tracción de la muestra en la dirección de la máquina o en la dirección transversal de la máquina se miden en el probador de tracción normal Thwing-Albert Intelect II. Las cuatro mediciones de las pilas de 8 pliegos de las tiras de tracción de muestra en la dirección de la máquina se suman y se dividen por cuatro, que es el número de tiras en la dirección de la máquina, probadas. La suma también se divide por ocho, que es el número de unidades útiles por tira de tracción. El cálculo se repite para las mediciones en la dirección transversal a la máquina.

Todos los resultados están en unidades de gramos/pulgada. Se pueden hacer conversiones unitarias apropiadas para lograr unidades de gramo/cm como se reporta en la presente.

(e) Resistencia a la Tracción en Húmedo, Inicial

Para la determinación inicial de la resistencia a la tracción en húmedo, se somete una porción de las muestras de prueba en agua durante 5 minutos antes de la medición de la resistencia a la tracción. La resistencia a la tracción en húmedo se

determina en tiras de 2.54 cm (una pulgada) de ancho de muestra usando un probador de tracción normal Thwing-Albert Intelect II (Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa, 19154) y un
5 dispositivo de resistencia a la tracción Finch, Número de Catálogo 731D (Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa, 19154).

Antes de la preparación de la muestra y la prueba de la tracción en húmedo, las muestras se
10 deben curar en un horno de arrastre forzado a 105 ± 3 grados Celsius durante un periodo de 5 minutos ± 10 segundos. Las muestras se deben suspender en el horno tal que el aire forzado pueda circular entre ellas.

15 La preparación de las muestras en todos los aspectos de la prueba de tracción en húmedo deben tomar lugar dentro de los confines del cuarto de temperatura y humedad constante. Dos pilas de 5 pliegos cada una se hacen a partir de las muestras
20 curadas después del acondicionamiento. A partir de una de estas pilas de 5 pliegos, se cortan 4 tiras de 2.54 cm por 10.16 cm (1 pulgada por 4 pulgadas), con la dimensión de 10.16 cm (4 pulgadas) que corre paralela a la dirección de la máquina para las
25 muestras de la dirección de la máquina. Cuatro

tiras adicionales se cortan de 2.54 x 10.16 cm (1 pulgada por 4 pulgadas) con la dimensión de 10.16 cm de largo que corre paralela a la dirección transversal para las muestras de dirección transversal. Todos los cortes se hacen usando un cortador de papel (JDC-1-10 ó JCD-1-12 con protector de seguridad de Thwing-Albert Instrumen Co., 10960 Dutton Road, Philadelphia, Pa., 19154). Hay un total de 8 muestras. Cuatro tiras de 2.54 x 10.16 cm (una pulgada por 4 pulgadas) que son los 5 pliegos de grueso con la dimensión de 10.16 cm (4 pulgadas) que corre paralela a la dirección de la máquina y 4 tiras de 2.54 x 10.16 cm (1 por 4 pulgadas) que son en 5 pliegos de grueso una dimensión de 10.16 cm (4 pulgadas) que corre paralela a la dirección transversal.

Cada una de las cuatro pilas de cinco pliegos de las tiras de tracción de la muestra de la dirección de la máquina en dirección transversal a la máquina se miden en el probador de tracción normal Thwing-Albert Intelect II. Las cuatro mediciones de las pilas de 5 pliegos de las tiras de tracción de muestra de la dirección de la máquina se suman y dividen por cuatro, que es el número de tiras de dirección de la máquina, probadas. La suma

también se divide por cinco, que es el número de unidades útiles por tira de tracción. El cálculo se repite para las mediciones en la dirección transversal de la máquina.

5 Todos los resultados están en unidades de gramos/pulgadas. Se pueden hacer conversiones unitarias apropiadas para lograr unidades de gramos/centímetros como se reporta en la presente.

10 **(f) Tracción en Húmedo decaída (Remojada durante 30 minutos).**

 Lo mismo como la resistencia a la tracción en húmedo, inicial excepto las muestras se dejan humedecer en agua durante 30 minutos ($\pm$ 30 segundos) antes de la prueba de la resistencia de la tracción en húmedo.

(g) Flexibilidad

 La flexibilidad como se usa en la presente se define como la inclinación de la secante de la curva de la gráfica derivada de la fuerza contra los datos del % de alargamiento, secante que pasa a través del origen (cero % de alargamiento, cero fuerza) y a través del punto en la curva de la gráfica donde la fuerza por centímetro del ancho es

gráfica donde la fuerza por centímetro del ancho es de 20 gramos. Por ejemplo, para una muestra con 10 % de alargamiento (es decir, 0.1 cm/cm de longitud) con 20 gramos de fuerza por cm de ancho de muestra, la inclinación de la secante a través (0%, 0) y (10%, 20) es 2.0 usando la fórmula :

$$\text{Pendiente} = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

La flexibilidad total como se usa en la presente reivindica el medio geométrico de la flexibilidad en la dirección de la máquina y la flexibilidad en la dirección transversal de la máquina. Matemáticamente, esto es la raíz cuadrada del producto de la flexibilidad en la dirección de la máquina y la flexibilidad en dirección transversal de la máquina en gramos por centímetro.

(h) Absorbencia

La absorbencia en la presente se define como la cantidad (gramos) de agua destilada a $22.7 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73 \pm 2^\circ\text{F}$) por gramo de muestra mantenida por la muestra después de que se ha sumergido en un baño de

agua durante un periodo de 30 ± 3 segundos y luego se deja asentar en una posición horizontal durante 120 ± 5 segundos seguido por 60 ± 5 segundos asentándose en un ángulo de 75° (como se mide fuera de la horizontal)).

Se corta una muestra preacondicionada de un tamaño de 27.9 por 27.9 cm (11 por 11 pulgadas). La dirección de la máquina de la muestra se marca y la muestra se pesa en una balanza de torsión a ± 0.01 gramos y se registra. Esto se conoce como el Peso Seco de la Muestra. Después del pesado de la muestra, el soporte de la muestra seca (descrito adicionalmente de manera posterior) se coloca en la balanza y se registra el peso a ± 0.01 gramos. Esto se conoce como el Peso Seco en Soporte.

La muestra se coloca en un soporte y se cubre con una cubierta de soporte, descrito adicionalmente de manera posterior. La muestra, contenida en el soporte y la cubierta de soporte, se sumerge suave y completamente (a una profundidad de 5 a 7.6 cm (2 a 3 pulgadas) de manera horizontal en un baño de agua destilada a una temperatura de $22.7 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73 \pm 2^\circ\text{F}$) durante 30 ± 3 segundos.

Después de que se sumerge durante 30 ± 3 segundos, la muestra se levanta suavemente

(horizontalmente), la cubierta de soporte se remueve suavemente, y la muestra y el soporte se dejan asentar durante un periodo de 120 ± 5 segundos a fin de drenarla. En tanto que la muestra está
5 asentandose en la posición horizontal, el asiento del agua en el soporte se limpia suavemente sin tocar la muestra.

Después del secado de soporte y la terminación del periodo de asentamiento horizontal,
10 el soporte y la muestra se levantan conjuntamente de manera suave de modo que la dirección de la máquina está a un ángulo de 75° desde la horizontal y se deja asentar en esta posición durante un periodo de 60 ± 5 segundos. Después de que se termina este
15 periodo de asentamiento, el soporte y la muestra se regresan a una posición horizontal y una vez más nuevamente el soporte se seca del agua al reposo. El soporte y la muestra se colocan suavemente en la balanza y se registra el peso a ± 0.01 gramos. Esto
20 se conoce como el Peso Húmedo de la Muestra y Soporte.

La medición de la absorbencia se hace y se registra para las tres muestra en la dirección tres
(3) muestras en la dirección de la máquina y tres
25 (3) muestras en la dirección transversal de la

máquina. Durante la medición en la dirección transversal de la máquina, la dirección transversal de la máquina de la muestra se coloca en un ángulo de 75° desde la horizontal.

5 En la Figura 5 se muestra una ilustración del soporte de muestra y cubierta. Ambos incluyen los armazones 400 contruidos de Aluminio 16 GA (Revestido con Teflón Después de la Fabricación) con una sección transversal mostrada en la Figura 6.

10 Los diámetros exteriores 405, 410 de los armazones 400 son de aproximadamente 34.92 por aproximadamente 42.54 cm (13.75 pulgadas por aproximadamente 16.75 pulgadas). Una hebra de nailon 420 (de diámetro 0.3 mm) se ata herméticamente a través de los armazones

15 de aluminio 400 en un patrón mostrado en la Figura 5. Todas las hebras diagonales van sobre aquellas hebras que corren perpendiculares y/o paralelas a los armazones 400.

Para cada una de las 6 pruebas, el cálculo siguiente 6 se hace (todas las unidades están en gramos):

20

Peso Húmedo de Muestra = Peso Húmedo de Muestra y Soporte - Peso Seco de Soporte

Absorbencia = (Peso Húmedo de Muestra - Peso Seco de Muestra)/Peso Seco de Muestra

5 el cálculo se repite para cada una de las 6 mediciones y se promedian los 6 números de absorbencia de manera conjunta y se reportan como $g_{\text{agua}}/g_{\text{estructura seca}}$ (gramos de agua/gramos de peso seco de muestra).

10 (i) **VISCOSIDAD DE CORTE**

La viscosidad de corte de la composición se mide usando el viscosímetro rotacional (Modelo DSR 500, fabricado por Rheometrics). Se carga una composición de muestra pre-calentada en la sección de barril del reómetro, y se rellena sustancialmente la sección de barril (aproximadamente 60 gramos de muestra se usa). El barril se mantiene a una temperatura de prueba de 90°C. Después de la carga, el aire se burbujea en general a la superficie y no crea problemas para la corrida. Para una muestra más viscosa, se puede usar la comparación antes de la corrida de la prueba para liberar a la muestra fundida del aire atrapado. El viscosímetro, se programa para inclinar los esfuerzos aplicados desde 10 dinas/cm a 5000 dinas/cm. La tensión

15
20
25

experimentada por la muestra se mide por un medidor de tensión. La viscosidad aparente de la composición se puede derivar de la misma. Luego, se grafica el logaritmo (viscosidad de corte aparente) contra el logaritmo (velocidad de corte) y la gráfica se adapta por la ley de potencia $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$, donde K es una constante del material, y es la velocidad de corte. La viscosidad de corte reportada de la composición de almidón en la presente es una extrapolación a una velocidad de corte de 700 s^{-1} usando la relación de la ley de potencia.

(j) VISCOSIDAD DE EXTENSIÓN

La viscosidad de extensión se mide usando un reómetro capilar (Modelo Rheograph 2003, fabricado por Geotfert). Las mediciones se llevan a cabo usando un dado de orificio que tiene un diámetro D de 0.5 mm y una longitud L de 0.25 mm (es decir, $L/D = 0.5$). El dado se une al extremo inferior de un barril, que se mantiene a una temperatura de prueba de 90°C . Se carga una composición de muestra pre-calentada en la sección de barril del reómetro, y rellena sustancialmente la sección del barril. Después de la carga, el aire en

general burbujea a la superficie y crea problemas para la corrida. Para composiciones más viscosas, se puede usar la compactación antes de la corrida de la prueba para librar a la muestra fundida del aire atrapado. Se programa un pistón para empujar la muestra desde el barril a través del dado de orificio a una velocidad elegida. Conforme la muestra va desde el barril a través del dado de orificio, la muestra experimenta una caída de presión. Se puede obtener una viscosidad aparente de la caída de presión y la velocidad de flujo de la muestra a través del dado de orificio. Luego se aplican correcciones a la viscosidad aparente siguiendo procedimientos conocidos en general en la técnica. Un factor de corrección de corte y la ecuación de Cogswell se aplican al cálculo de la viscosidad de extensión. La viscosidad de extensión corregida a 700 s^{-1} se reporta.

Se conoce que la viscosidad de extensión se puede medir usando un dado de orificio y aplicando los factores de corrección, siguiendo el método descrito en la presente. Se describen más detalles de las mediciones de viscosidad de extensión en S.H. Spielberg et al., The Role Of End-Effects On Measurements Of Extensional Viscoisty In Filament

Stretching Rheometers, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 64, 1996, p. 229-267; Bhamacharya, et al., Uniaxial Extensional Viscoisty During Extrusion Cooking From Entrance Pressure Drop Method, Journal of Food Science, Vol. 59, No. 1, 1994, p. 221-226; ambos se incorporan en la presente como referencia. También se conoce que la viscosidad de extensión se puede medir usando un dado hiperbólico o semi-hiperbólico. La descripción detallada de las mediciones de viscosidad de extensión usando un dado semi-hiperbólico se describe en la Patente de los Estado Unidos No. 5,357,784 emitida el 25 de Octubre de 1994 a Collier, descripción de la cual se incorpora en la presente como referencia.

(k) PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR.

El peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de peso molecular (MWD) del almidón se determinan por la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) usando una columna de lecho mezclado. Las partes del experimento son como siguen:

Bomba	Waters Modelo 600E
Controlador de Sistema	Waters Modelo 600E
Automuestrador	Waters Modelo 717 Plus
Columna	Columna mezclada A de 20 μ m de gel PL (el peso molecular del gel varía desde 1,000 a 40,000,000) que tiene una longitud de 600 mm y un diámetro interno de 7.5 mm
Detector	Refractómetro Diferencial Waters Modelo 410
Programa de Cómputo de GPC	Programa de Cómputo Waters Millenium ^R

La columna se calibra con las normas de Dextrano que tienen pesos moleculares de 245,000; 350,000; 480,000; 805,000; y 2,285,000. Estas normas de calibración de Dextrano están disponibles de American Polymer Standards Corp., Mentor, OH. Las normas de calibración se preparan al disolver las normas en la fase móvil para hacer una solución de aproximadamente 2 mg/ml. La solución se asienta sin disturbio durante la noche. Luego, se arremolina suavemente y se filtra a través de un

filtro de jeringa (membrana de Nylon de 5 μ m, Spartan-25, disponible de VWR) usando una jeringa (5 ml, Norm-Ject, disponible de VWR).

5 La muestra de almidón se prepara al hacer primero una mezcla de 40% en peso de almidón en agua de grifo, con calor aplicado hasta que gelatina la mezcla. Luego, se adicionan 1.55 gramos de la mezcla gelatinizada a 22 gramos de la fase móvil para hacer una solución de 3 mg/ml que se prepara al
10 agitar durante 5 minutos, colocando la muestra en un horno a 105°C durante una hora, removiendo la mezcla del horno, y enfriando a temperatura ambiente. La solución se filtra a través de la jeringa y el filtro de jeringa como se describe con anterioridad.

15 La solución de la muestra o norma, filtrada se toma por el auto-muestreador para enjuagar los materiales de prueba previos en un circuito de inyección de 100 μ l de inyectar el material de prueba presente de la columna. La columna se
20 mantiene a 70°C. La muestra eluida de la columna se mide contra el fondo de fase móvil por un detector de índice de refracción, diferencial mantenido a 50°C y con el intervalo de sensibilidad ajustado a 64. La fase móvil de DMSO con LiBr al 0.1% p/v
25 disuelto en el mismo. La velocidad de flujo se

ajusta a 1.0 ml/min y en un modo isocrático (es decir, la fase móvil es constante durante la corrida). Cada norma o muestra se corre a través de la GPC tres veces y los resultados se promedian.

- 5 El peso molecular promedio del polímero alto se proporciona por los proveedores de material.

(1) PROPIEDADES TÉRMICAS

- 10 Las propiedades térmicas de las presentes composiciones de almidón se determinan usando instrumentos de TA DSC-2910 que se han calibrado con una norma de metal de indio, que tiene una temperatura de fusión (comienzo) de 156.6°C y un calor de fusión de 6.80 calorías por gramos, como se
- 15 reporta en la literatura química. Se usa el manual de operaciones del procedimiento de operación del DSC normal por el fabricante. Debido a la emisión de compuestos volátiles (por ejemplo, vapor de agua) de la composición de almidón durante la medición de
- 20 DSC, una cacerola de alto volumen equipada con un sello de anillo en O se usa para prevenir el escape de los volátiles de la cacerola de muestra. La muestra y una referencia inerte (típicamente una cacerola vacía) se calientan a la misma velocidad en
- 25 un ambiente controlado. Cuando se presenta el

cambio de fase real o pseudo, en la muestra, el instrumento de DSC mide el flujo calorífico hacia o desde la muestra contra aquel de la referencia inerte. El instrumento se interconecta con una
5 computadora para controlar los parámetros de prueba (por ejemplo, la velocidad de calentamiento/enfriamiento), para recolectar, calcular y reportar los datos.

La muestra se pesa en una cacerola y se
10 encierra con un anillo en O y una tapa. El tamaño típico de la muestra es de 25-65 miligramos. La cacerola encerrada se coloca en el instrumento y la computadora se programa para la medición térmica como sigue:

- 15 1. equilibrar a 0°C;
2. mantener durante 2 minutos a 0°C;
3. calentar a 10°C/minuto a 120°C;
4. mantener durante 2 minutos a 120°C;
5. enfriar a 10°C/minuto a 30°C;
- 20 6. equilibrar a temperatura ambiente durante 24 horas, la cacerola de muestra se puede remover a partir del instrumento de DSC y colocar en un ambiente controlado a 30°C en esta duración;
7. regresar la cacerola de muestra al
25 instrumento de DSC y poner en equilibrio a -0°C;

113
111

8. mantener durante 2 minutos;
9. calentar a $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ a 120°C ;
10. mantener durante 2 minutos a 120°C ;
11. enfriar a $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ a 30°C y poner a
- 5 equilibrio; y
12. remover la muestra usada.

La computadora calcula y reporta el resultado del análisis térmico como el flujo calorífico diferencial (ΔH) contra la temperatura o

10 tiempo. Típicamente, el flujo calorífico diferencial se normaliza y reporta en una base por peso (es decir, cal/mg). Donde la muestra exhibe una pseudo-transición de fase, tal como una transición vítrea, se puede emplear un diferencial

15 de la gráfica de ΔH contra tiempo/temperatura para determinar más fácilmente una temperatura de transición vítrea.

(m) SOLUBILIDAD EN AGUA

20 Se hace una composición de muestra al mezclar los componentes con calor y agitar hasta que se forme la mezcla sustancialmente homogénea. La composición en estado fundido se moldea en una película delgada al extenderla sobre una lámina de

25 Teflón^R y enfriar a temperatura ambiente. La

película luego se seca de manera completa (es decir, sin agua en la película/composición) en un horno a 100°C. La película seca luego se pone en equilibrio a temperatura ambiente. La película
5 puesta en equilibrio se muele en pequeños aglomerados.

Para determinar el % de sólidos en la muestra, se colocan de 2 a 4 gramos de la muestra molida en una cacerola metálica pre-pesada y se
10 registra el peso total de la cacerola en la muestra. La cacerola pesada y la muestra se colocan en un horno a 100°C durante 2 horas, y luego se sacan y se pesan inmediatamente. Se calcula el % de sólidos como sigue:

15

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{(\text{peso seco de la muestra molida y cacerola} - \text{peso de cacerola})}{(\text{primer peso de la muestra molida y cacerola} - \text{peso de cacerola})}$$

20

Para determinar la solubilidad de la composición de muestra, pesar 10 gramos de muestra molida en un vaso deprecipitado de 250 mL. Adicionar agua desionizada para ser un peso total de 100 gramos. Mezclar la muestra y agua en un plato
25 de agitación durante 5 minutos. Después de la

agitación, verter al menos 2 mL de la muestra
agitada en un tubo de centrífuga. La centrífuga de
1 hora a 20,000 g a 10°C. Tomar el sobrenadante de
la muestra centrifugada y leer el índice de
5 refracción. El % de solubilidad de la muestra se
calcula como sigue:

$$\% \text{ de Sólidos Solubles} = \frac{(\text{Índice de Refracción \#}) \times 1000}{\% \text{ de Sólidos}}$$

10

EJEMPLOS

Los materiales usados en los Ejemplos son
como sigue:

15 La Goma Crystal^R es un almidón modificado
que tiene un peso molecular promedio en peso de
10,000; Nadex^R es un almidón modificado que tiene un
peso molecular promedio en peso de 2,000; y Aceite
Instant-n^R es un almidón modificado que tiene un
peso molecular promedio en peso de 800,000; todos
20 disponibles de National Starch and Chemicals Corp.,
Bridgewater, NJ.

Superfloc^R A-130 es una poliacrilamida
carboxilada que tiene un peso molecular promedio en
peso de 12,000,000 a 14,000,000, y está disponible
25 de Cytec Co., Stamford, CT.

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

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

Parez^R 631 NC es una poliacrilamida glioxilada que tiene bajo peso molecular y Parez^R 802 es una resina de urea glioxilada de bajo peso molecular, ambas disponibles de Cytec Co., Stamford, CT.

Pluronic^R F87 es un poloxámero no iónico, disponible de BASF corp., Parsippany, NJ.

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

20

EJEMPLO 6

Se prepara una composición procesable en estado fundido de la invención, al mezclar 45% en peso de almidón (Goma Crystal), 40.5% en peso de urea, 4.5% en peso de sacarosa, y 9.8% en peso de

25

114
115

agua libre, y agitando manualmente para formar una suspensión espesa. La poliacrilamida (PAM-a, $M_w = 15,000,000$) se disuelve en agua para formar una solución acuosa de PAM. Se adiciona una alícuota de la solución de polímero/agua a la suspensión espesa. Luego, se evapora el agua en la suspensión espesa hasta un por ciento en peso de poliacrilamida en la mezcla final de 0.2% en peso.

La composición tiene una viscosidad de corte de 0.65 Pa•s y una viscosidad de extensión de 1863.2 Pa•s, a $700s^{-1}$ y $90^{\circ}C$.

EJEMPLO COMPARATIVO 6b

Preparar una composición de almidón, comparativa de acuerdo al ejemplo 6, excepto sin adicionar poliacrilamida a la composición. La composición tiene una viscosidad de corte de 1.35 Pa•s y una viscosidad de extensión de 43.02 Pa•s, a $700s^{-1}$ y $90^{\circ}C$. El Ejemplo 6 y el Ejemplo comparativo 6b demuestran que la adición de una pequeña cantidad de polímero alto disminuye ligeramente la viscosidad de corte e incrementa de manera significativa la viscosidad de extensión.

EJEMPLO 7

Una composición procesable en el estado fundido de la invención se prepara al mezclar 50% en peso de almidón (Goma de Crystal), 30% en peso de urea, 1.5% en peso de sacarosa, y 18.5 en peso de agua libre, y agitando manualmente para formar una suspensión espesa. La poliacrilamida (Superfloc A-130, $M_w = 12-14,000,000$) se disuelve en agua para formar una solución acuosa de PAM. Se adiciona una alícuota de la solución de polímero/agua a la suspensión espesa. Luego se evapora el agua en la suspensión espesa hasta que el por ciento en peso de la poliacrilamida en la mezcla final es de 0.003% en peso.

La composición tiene una viscosidad de corte de 1.12 Pa•s y una viscosidad de extensión de 46.0 Pa•s, a $700s^{-1}$ y $90^{\circ}C$.

EJEMPLO COMPARATIVO 7b

Se prepara una composición de almidón comparativa de acuerdo al Ejemplo 7 excepto sin adicionar poliacrilamida a la composición. La composición tiene una viscosidad de corte de 1.23 Pa•s y una viscosidad de extensión de 0.69 Pa•s a $700s^{-1}$ y $90^{\circ}C$. El Ejemplo 7 y el Ejemplo

119
117

comparativo 7b demuestran que la adición de una pequeña cantidad de polímero alto disminuye la viscosidad de corte ligeramente e incrementa significativamente la viscosidad de extensión.

5

EJEMPLO 8

Se usa un reómetro de torsión que tiene un dado de soplado en estado fundido para procesar la composición del Ejemplo 6. El reómetro de torsión se ilustra en la Figura 6. El montaje 100 de reómetro de torsión incluye una unidad de impulsión 110 (Modelo Rheocord 90 disponible de Haake GMBH), un barril 120 colocado en cuatro zonas de temperatura 122, 124, 126 y 128, un orificio de alimentación 121, y un montaje 131 de dado de hilado en estado fundido. Los elementos 160 de tornillos gemelos (modelo TW100, de Haake GMBH) se unen a la unidad de impulsión 110 y se colocan dentro del barril 120. Un montaje 131 de dado de soplado en estado fundido de seis pulgadas de ancho (disponible de JM Laboratories, Dawsonville, GA) se conecta al extremo del barril vía una bomba 160. El montaje de dado tiene una placa de aparato de hilar que tiene 52 agujeros por pulgada lineal y un diámetro de agujero de 0.0381 cm (0.015"), circundado por un

pasaje de aire 152 de 0.02" desde el cual una corriente de aire 151 de alta velocidad choca contra los filamentos extruidos esto por debajo de la placa del aparato de hilar. La corriente de aire tiene el efecto de soplar simultáneamente los filamentos lejos del aparato de hilar y atenuar los filamentos.

La composición se prepara (como se describe en el ejemplo 6) al mezclar 45% en peso en almidón (goma, crystal) , 0.2% en peso de poliacrilamida (PAM-a), 40.5% en peso de urea, 4.5% de sucrosa y 9.8% en peso de agua. La mezcla se alimenta por gravedad vía orificio de alimentación 121 en un reómetro de torsión. El reómetro de torsión y montaje de dados se ajusta como sigue:

Temperatura de barril

Zona 122	70°C
Zona 124	90°C
Zona 126	90°C
Zona 128	90°C

Torsión	100 rpm
Temperatura del gas	126.7°C
Temperatura del aire	126.7°C
Presión del Aire	36 psi
Bomba	40 rpm

La mezcla se transporta desde el extrusor a través de la bomba hacia el dado de soplado en estado
5 fundido. Los filamentos atenuados resultantes (o fibras finas) de la invención tienen diámetros de fibra que varían desde 8 a 40 micras.

Se señala que el por ciento en peso de almidón en la composición procesada en estado
10 fundido incluye en el peso del almidón y el peso del agua unida (que es en promedio aproximadamente 8% en peso de almidón). Se va a entender que las composiciones como se preparan se usan para los procesos de extensión uniaxial y biaxial. Sin

embargo, la mayoría del agua se pierde durante el proceso de fusión, y la fibra de almidón resultante, película o producto similar contiene poca o ninguna agua libre. El producto resultante

5 contiene algo de agua unida (posible al absorber humedad del medio ambiente) por lo tanto, la composición del producto resultante se puede espesar más apropiadamente por sus componentes sólidos, calculados en una base de sólido seco. Por ejemplo,

10 para calcular, en una base de sólido seco la composición de la fibra hecha de acuerdo con el ejemplo 8, se tomará el 9.8% en peso de agua libre de la composición total y el 8% en peso de agua unida del almidón, entonces normalizar el contenido

15 restante de sólidos al 100%. De esta manera, la composición de la fibra del ejemplo 8 calculada en una base de sólido seco será de 47.8% en peso de sólido de almidón (sin agua unida) 0.23% de poliacrilamida, 46.8% de urea y 5.2% de sacarosa.

20

EJEMPLO 9

La composición del ejemplo 7 se sopla en estado fundido hacia fibras finas de la invención. La figura 7a es las micrografías electrónicas de

25 exploración de fibras finas de almidón hechas de la

composición del ejemplo 7 usando el proceso descrito en el ejemplo 8, mostradas en una escala de 200 micras. La figura 7b son las micrografías electrónicas de expansión para fibras finas de almidón mostradas en una escala de 20 micras. Ambas figuras muestran que las figuras de almidón del ejemplo 9 tienen un diámetro de fibra casi consistente de aproximadamente 5 micras.

10

EJEMPLO 10

Quince gramos de almidón (goma Crystal, Mw = 100,000) y quince gramos de agua libre se mezclan conjuntamente a 80°C con agitación manual hasta que la mezcla llegue a estar sustancialmente homogénea o se gelatinice. Se disuelve un polímero alto (PAM-a, Mw = 15,000,000) en agua libre para formar una solución acuosa de PAM de concentración conocida. Se adicionó una alícuota de la solución de polímero/agua a la mezcla de almidón/agua tal que la mezcla completa contenga 0.06 gramos de PAM-a. Luego, la mezcla completa se calienta para evaporar el agua hasta que el peso de la mezcla final (almidón, PAM-a y agua) es igual a 30 gramos. Esta mezcla se muestra subjetivamente como que tiene una capacidad de extensión adecuada de estado fundido

15

20

25

124
122

para arrastrar o jalar fibras.

EJEMPLOS 11-13

Se preparan mezclas de almidón (goma
5 cystal), polímero alto y agua de la misma manera
como en el efecto 5. Las composiciones finales de
esta mezcla se muestran a continuación.

		Mw		Ejem.11	Ejem.12	Ejem.138
Almidón	Goma Crystal	100,000	% en peso	49.99	49.99	46.92
Poliacrilamida	Superfloc A-130 PAM-b	12- 14,000,000 5- 6,000,000	% en peso	0.02	0.02	
Polietileneimina		750,000	% en peso			6.17
Agua			% en peso	49.99	49.99	46.91

Estas composiciones de la invención se muestran
10 subjetivamente como que tienen la capacidad de
extensión adecuada en estado fundido para jalar o
arrastrar fibras.

EJEMPLOS 14-16

Se preparan las siguientes composiciones de la misma manera como en el ejemplo 1.

		Mw		Ejem.14	Ejem.15	Ejem.16
Almidón	Goma Crystal	100,000	%en peso	41.54	20.77	20.77
	Nadex	2,000	%en peso		20.77	
	Aceite Instant- n	800,000	%en peso			20.77
Poliacrilamida	PAM-1	15,000,000	%en peso	0.08	0.08	0.08
Urea			%en peso	6.23	6.23	6.23
Sacarosa			%en peso	6.23	6.23	6.23
Parez 631 NC			%en peso	1.04	1.04	1.04
Agua			%en peso	44.88	44.88	44.88

5

Estas composiciones de la invención se espera que tengan una capacidad de extensión del estado

fundido, adecuada para el arrastre o jalado de fibras. Y donde el agua se ha ajustado a aproximadamente pH-2, y las fibras resultantes se espera que tenga una solubilidad en agua de menos de 30%, en base al método de prueba descrito en la presente.

EJEMPLO 17

Se prepara una composición procesable en estado fundido al mezclar 45% en peso de almidón (goma Crystal), 0.2% en peso de poliacrilamida (PAM-a), 40.5% en peso de urea, 4.5% en peso de sacarosa, y 9.8% en peso de agua para formar una suspensión espesa. La composición se sopla en estado fundido en fibras finas usando un reómetro de torsión como se muestra en la figura 1c de la manera descrita en el ejemplo 8, excepto que la mezcla se alimentó de manera dosificada en el reómetro de torsión. El reómetro de torsión del montaje de dado se ajustan como sigue:

Temperatura de Barril

Zona 122	70°C
Zona 124	90°C
Zona 126	90°C
Zona 128	90°C

Torsión	140 rpm
Velocidad de alimentación	16 gm/min
Temperatura del dado	137.8°C
Temperatura del Aire	137.8°C
Presión del aire	50 psi
Bomba	40 rpm

Los filamentos atenuados, resultantes (o fibras
finas) de la invención tienen diámetro de fibra que
5 varía desde 10 a 30 micras. Las fibras se colocan
con aire sobre un tejido de formación de papel como
se describe en la patente de los Estados Unidos
número 4,637,859, con los tejidos de las patentes de
los Estados Unidos números 5,857,498, 5,672,248,
10 5,211, 815 y 5,098,519, todas incorporadas en la
presente como referencia, también que se juzgan
adecuadas para este propósito.

EJEMPLO 18

La capa resultante del proceso de colocación con aire del ejemplo 17 se prueba para la absorbencia de aceite. Una gota de un aceite de motor comercialmente disponible (grado SAE 20, por la designación de la Sociedad de Ingenieros Automotrices) se coloca en la trama y en una toalla de papel comercialmente disponible, respectivamente, para la comparación de absorbencia de aceite. La trama muestra una absorbencia mejorada al aceite sobre aquella de la toalla de papel comercial con los siguientes aspectos: (1) la trama absorbe aceite más rápido que la toalla de papel comercial, como se muestra por un tiempo de resistencia más corto en la superficie de la trama; y (2) después de 30 segundos, la trama tiene un tamaño de mancha de aproximadamente 1.5 a 2 veces mayor de diámetro que aquella de la toalla de papel comercial.

EJEMPLO 19

Este ejemplo ilustra que la composición de almidón de la presente invención puede hacer materiales de construcción, por ejemplo, tabla prensada. Se prepara una composición procesable en estado fundido al mezclar 60% en peso de almidón

(goma Crystal), 0.1% en peso de poliacrilamida (SP2); 2% en peso de urea, .2% en peso de sacarosa, 1.5% en peso de Parex 631 NC y 34.4% en peso de agua (ajustado a pH2 con ácido sulfúrico) para formar una
5 suspensión espesa. La suspensión espesa se alimenta en un reómetro de torsión (modelo Rheocord 90) como se ilustra en la figura 1c y operado bajo las condiciones como se describe en el ejemplo 17 anterior, excepto que se usa un dado capilar
10 individual (que tiene un diámetro de 1 mm y una temperatura de 90°C) en lugar de un dado aislado en estado fundido. La hebra extruida se desempolva con aserrín o virutas de madera mientras que aún está húmeda y pegajosa. Las hebras empolvadas se
15 comprimen conjuntamente para formar un madero. El madero se seca a 40°C en un horno de aire forzado a durante dos horas para deshacerse del agua residual de la composición de almidón. El producto final es un madero de 47.8% en peso de aserrín y 52.2% en
20 peso de composición de almidón, seca.

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra que la presente invención se puede incorporar en materiales
25 estructurales como refuerzos. Aunque este ejemplo

usa fibras hechas a partir de una composición sin polímeros altos. Se cree que cuando la composición de la presente invención se usa, el producto mostrará mejor desempeño o desempeños equivalentes.

5 Se prepara una muestra de cemento, comparativa como sigue: se mezclan 5 partes de cemento de fijación Quikrete con 1.5 partes de agua de grifo limpia hasta que se obtiene una consistencia de jarabe espeso. En el espacio de 5
10 minutos de mezclado, el cemento se introdujo en moldes cilíndricos a fin de obtener una muestra de dimensión constante para la evaluación. Se rellenaron dos moldes de pared de 5 pulgadas de largo por 0.23 pulgadas de diámetro interior(es
15 decir, popotes comercialmente disponibles) al impulsar la mezcla de cemento pastosa hasta el fondo. Este método de relleno elimina la inclusión de aire en la muestra terminada. Las muestras se dejan curar durante 5 días antes de la evaluación.
20 El molde se marca cuidadosamente en la superficie exterior para no dañar el interior de la muestra, el molde luego se desprende para recuperar la muestra comparativa (ejemplo 20b).

25 Se prepara una composición procesable en estado fundido al mezclar 45% en peso de almidón

(Duranbond®, disponible de National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ), 15% en peso de urea, 15% en peso de sorbitol, y 25% en peso de agua para formar una suspensión espesa. La suspensión

5 espesa se alimenta en un reómetro de torsión (modelo Rheocord 90) como se ilustra en la figura 1c y se opera bajo la condición como se describe en el ejemplo 19 anterior. Las fibras son de

10 aproximadamente 0.02 pulgadas de diámetro que se cortan a una longitud de 1 pulgada para el uso en la presente. Las hebras tipo espagueti, delgadas, extruidas se incorporan en el cemento como sigue: 5 partes del cemento Quikrete comercialmente disponibles se mezclan con 1.5 partes de agua de

15 grifo limpia y 0.5% (en una base de peso seco) de fibras de almidón. La cantidad adicional de agua adicionada a la presente se requiere para lograr la consistencia comparable como la muestra comparativa anterior. Los moldes de muestra se rellenan y las

20 muestras (ejemplo 20) se curan y recuperan de la misma manera como antes.

Las muestras se evalúan subjetivamente al doblar a mano hasta la falla. El ejemplo 20 se juzgó subjetivamente que es ligeramente más débil

25 que el ejemplo 20b comparativo. El ejemplo 20 tiene

una densidad aparente de 1.46 g/pulgada lineal mientras que el ejemplo comparativo 20b tiene una densidad aparente de 1.48 g/pulgada lineal. Por lo tanto, se demuestra que el ejemplo 20 ofrece los
5 beneficios de peso ligero y costo reducido (en una base de volumen).

EJEMPLO 21

Este ejemplo ilustra que la composición de
10 la presente invención se puede hacer proféticamente en un material de liberación de agua, controlado cuando se mezcla con tierra de macetas. La liberación controlada de agua es útil para plantas agrícolas y hortícolas que prosperan un ambiente de
15 humedad relativamente bajo y/o riego infrecuente. Una composición procesable en Estados Unidos se prepara al mezclar 50% en peso de almidón (Duranbond®, disponible de National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ), 0.1% en peso de
20 poliacramida (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 suspensión espesa. La suspensión espesa se alimenta en un reómetro de torsión (modelo Rheocord 90) como se ilustra en la
25 figura 1c y se opera bajo la condición como se

describe en el ejemplo 19 anterior. Las hebras tipo espagueti, delgadas, extruidas se dejan secar antes del mezclado con la tierra de maceta. La relación de la hebra basada en almidón a la tierra de maceta depende de los requerimientos de los varios tipos de plantas. En general, 10% en peso de las hebras basadas en almidón en la tierra de maceta muestra resultados de retención/liberación de agua, satisfactorios.

Los ejemplos 22-24 usa películas hechas de composiciones sin el beneficio de polímeros altos. Se cree que cuando la composición de la presente invención se usa en cada uno de estos ejemplos, el producto resultante mostrará mejoras benéficas en las propiedades, por ejemplo, calibre menor, flexibilidad mayor.

EJEMPLO 22

Este ejemplo ilustra que las composiciones de la invención se pueden hacer en películas delgadas, usando un extrusor de tornillos gemelos, co-giratorio Werner & Pfleiderer ZSK-30 con una relación L/D de 40. La configuración de tornillos consiste de cuatro secciones de amasado y cinco secciones de transporte. El barril del extrusor

consistió de una zona de alimentación o calentadas por siete zonas calentadas, que se designaron consecutivamente como zonas A, B, 1, 2, 3, 4, y 5. El barril se controla al perfil de temperatura de
5 sonido o continuación, y la velocidad de los tornillos se ajusta a 150 rpm.

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

Se prepara una composición procesable en estado
10 fundido al dosificar los materiales sólidos en el extrusor con un alimentado volumétrico K2V-T20 (disponible de K-Tron Inc., Pitman, NJ) y dosificar el material líquido en la Zona 1 del extrusor con una minibomba (disponible a partir de Milron-Roy,
15 Ivyland, PA). Los componentes son: 44 % en peso de almidón (Durabond^R A, disponible de National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ), 18 % en peso de urea, 18 % en peso de sacarosa, y 20 % en peso de agua. La mezcla se transporta desde el extrusor en
20 una bomba de engranes Zenith B-9000 en un dado de película plana de seis pulgadas de ancho (disponible de Killion Extruders, Cedar Grove, NJ) a una velocidad de flujo de 33 cm³/minuto, en donde la

bomba de engrane se mantiene a 96°C, el dado de película se mantiene a 94°C, y la abertura del dado se ajusta a 0.38 mm (15 milésima de pulgada). La película resultante se extruye en un rodillo de enfriamiento de 30.48 cm (12 pulgadas) (diponible de Killion Extruders) que se mantiene a 37°C. La película luego se enrolla en un núcleo de papel a una velocidad de 5 fpm. La película resultante es de aproximadamente 0.02 mm (1 milésima de pulgada) de espesor, ligeramente pegajosa al tacto, y exhibe excelente flexibilidad (es decir, se puede doblar repetidamente en un ángulo de 180 grados sin ruptura o formación de pliegues inanimados).

15

EJEMPLO 23

Este ejemplo ilustra que la película del ejemplo 23 se puede hacer en un portador de semillas para la aplicación agrícola. La película de portador de semillas hecha de acuerdo con este ejemplo proporciona un material barato que se puede dejar asentado para cubrir y sembrar un área grande de manera efectiva. El material retiene agua para facilitar la terminación de las semillas, y el material es biodegradable tal que no se requiere la recuperación y eliminación. La película del Ejemplo

20

25

22 se coloca en un papel de liberación del lado individual y se rocía con semillas de pasto disponibles de Midwestern Supply u otros almacenes de suministro de jardín. Otra lámina del papel de liberación de un lado se coloca en la parte superior de las semillas. El montaje se coloca entre placas de aluminio de 0.635 cm (1/4 de pulgada) y se inserta en prensas calientes Carver de (15.24 cm a 15.24 cm) 6 pulgadas por 6 pulgadas que se precalienta a 207°C. El montaje se pone en equilibrio bajo baja presión/de contacto durante un minuto, luego se incrementa la presión a una presión máxima de 6,000 (libras). El montaje se mantiene bajo la presión máxima durante un minuto y se despresuriza rápidamente. El montaje se saca de la prensa y se enfría a temperatura ambiente. El compuesto de película resultante muestra buena cohesión entre la película y las semillas tal que el compuesto de películas se puede manejar sin pérdida de semillas.

EJEMPLO 24

Este ejemplo ilustra que las películas del Ejemplo 22 son funcionables tal que las películas se pueden hacer en bolsa/bolsitas sustancialmente

transparentes útiles como bolsitas de almacenamiento de alimentos, sellables, bolsas de tiendas, bolsas de basura, bolsas de abarrotes, y similares. Se colocan dos piezas de películas de 10.16 cm por 10.16 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas) con una pieza de papel de liberación interpuesto entre ellas. El papel de liberación debe ser más pequeño que las películas de modo que al menos tres bordes de las películas estén en contacto directo entre si. Un sellador de impulso es Vertrod (Modelo 24LAB-SP) se usa para sellar los tres lados de las películas sobrepuestas. El sellador se ajusta a 50 % de voltaje, presión de 4.21 kg/cm² (60 psi), un tiempo de hinchamiento de seis segundos (un segundo de encendido y 5 segundos apagados), y un tiempo de sellado total de un minuto. La bolsa resultante muestra sellos soldados, uniformes en los tres lados. El cuarto lado se puede sellar de manera opcional para formar una bolsa completamente sellada.

EJEMPLO 25

Este ejemplo ilustra las composiciones de almidón insolubles en agua de la presente invención. Se prepara una composición al mezclar 50 % en peso

de almidón (Goma Crystal), un aditivo de
reticulación (el tipo y cantidad del aditivo de
reticulación se muestran en la tabla a continuación)
y el resto de agua que se ha ajustado a pH 2 usando
5 ácido sulfúrico. Donde se usa glioxal (en solución
al 40 % en agua) no hay necesidad de ajustar el pH
del agua. La composición y la muestra de prueba se
preparan de acuerdo al método de prueba para la
solubilidad al agua descrito con anterioridad. Los
10 resultados se muestran en la Tabla a continuación.

Solubilidad

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

Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente (y cualquier patente que se emita en las mismas, así como cualquier solicitud de patente extranjera, publicada, correspondiente), y publicaciones mencionadas a todo lo largo de esta descripción se incorporan de este modo con referencia en la presente. Sin embargo, no se admite de manera expresa que ninguno de los documentos incorporados como referencia en la presente enseñan o describen la presente invención.

En tanto que se han ilustrado y descrito modalidades particulares de la presente invención, será obvio para aquellos expertos en la técnica que se pueden hacer varios cambios y modificaciones deferentes sin que se parten del espíritu y el alcance de la invención. Se propone cubrir en las reivindicaciones anexas todos estos cambios y modificaciones que estén dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura flexible, absorbente, caracterizada porque comprende fibras de almidón, pseudo-termoplásticas.

5

2. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque las fibras de almidón tienen un tamaño que varía desde aproximadamente 0.01 dtex hasta aproximadamente 135 dtex.

10

3. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la estructura tiene una resistencia a la tracción, en seco, promedio, geométrica que varía desde aproximadamente 10 g/cm hasta aproximadamente 1200 g/cm, una resistencia a la tracción, en húmedo, promedio, geométrica, inicial que varía desde aproximadamente 2 g/cm hasta aproximadamente 400 g/cm, y una resistencia a la tracción, en húmedo, decaída, promedio, geométrica que varía desde aproximadamente 0 g/cm hasta aproximadamente 20 g/cm.

15

20

4. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la estructura

25

tiene un peso base que varía desde 10 g/m² hasta aproximadamente 450 g/m².

5. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque, además comprende un plastificante seleccionado a partir del grupo que consiste de sorbitol monosacáridos, disacáridos, glicerol, alcohol polivinílico, y polietilenglicol, en donde el plastificante comprende, en base al peso total y la estructura desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 70 % en peso.

6. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque, además comprende agentes de reticulación seleccionados a partir del grupo que consiste de, resinas de poliamida-epiclorhidrina, resinas de urea-formaldehído, resinas de poliacrilamida glioxilada, resinas de melamina-formaldehído, resina de polietilenimina, resina Caldas 10, resina CoBond 1000, en donde los agentes de reticulación están presentes en cantidades que varían desde aproximadamente 0.1 % en peso hasta aproximadamente 10 % en peso en base al peso total de la estructura.

7. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la estructura tiene una absorbencia que varía desde aproximadamente 1 g_{agua}/g_{estructura} seca hasta aproximadamente 15 g_{agua}/g_{estructura} seca.

8. La estructura de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la estructura tiene una flexibilidad total que varía desde aproximadamente 1.0 g/cm hasta aproximadamente 75 g/cm.

9. Una estructura que comprende fibras de almidón, pseudo-termoplásticas en donde las fibras tiene una Tg de al menos aproximadamente -30°C y la estructura tiene una resistencia a la tracción, en húmedo, decaída, promedio, geométrica que varía desde aproximadamente 0 g/cm hasta aproximadamente 20 g/cm en donde estas fibras tienen un tamaño que varía desde aproximadamente 0.01 dtex hasta aproximadamente 135 dtex.

10. Una estructura absorbente que comprende uno o más pliegos, caracterizada porque al menos un

pliego comprende fibras de almidón pseudo-termoplásticas, y en donde al menos un pliego tiene un peso base que varía desde aproximadamente 10 g/m² hasta aproximadamente 100 g/cm², una GMDT que varía desde aproximadamente 40 g/cm hasta aproximadamente 475 g/cm, una densidad aparente que varía desde aproximadamente 0.04 g/cm³ hasta aproximadamente 0.12 g/cm³, y una GMWT inicial que varía desde aproximadamente 2 g/cm hasta aproximadamente 200 g/cm.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se produce una estructura absorbente, flexible que comprende fibras de almidón. El almidón que se presenta de manera natural en la presencia de agua, plastificantes y otros aditivos se extruyen en forma fundida y se une por hilado para formar estructuras flexibles, absorbentes, de baja densidad. Las estructuras exhiben propiedades que corresponden a aquellas de los productos de papel de consumidor tal como toallas de papel, papel de baño, pañuelos faciales, servilletas, toallitas húmedas y similares.

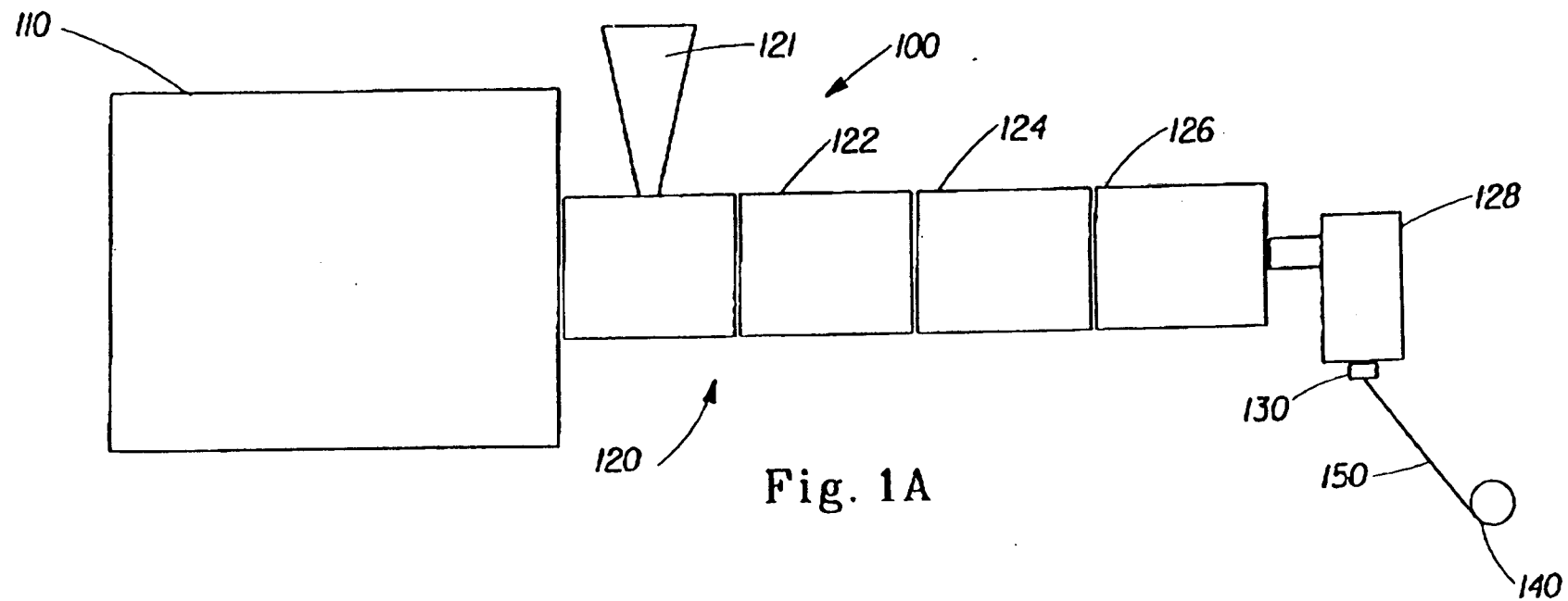
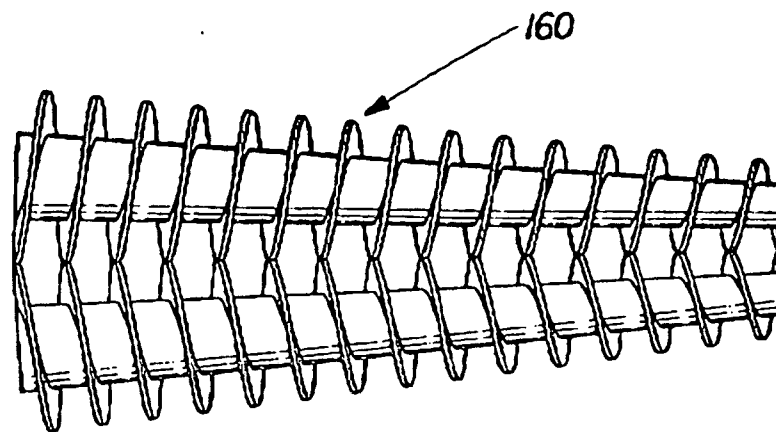


Fig. 1B



1/7

143
145

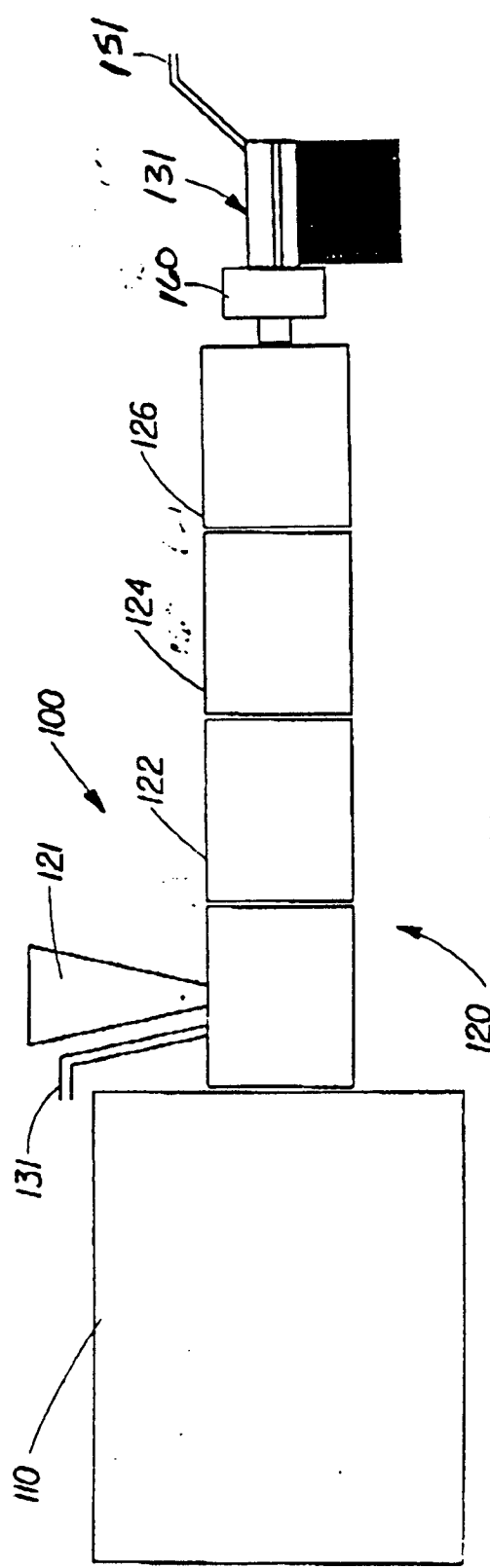


Fig. 1c

147
145

3 / 7

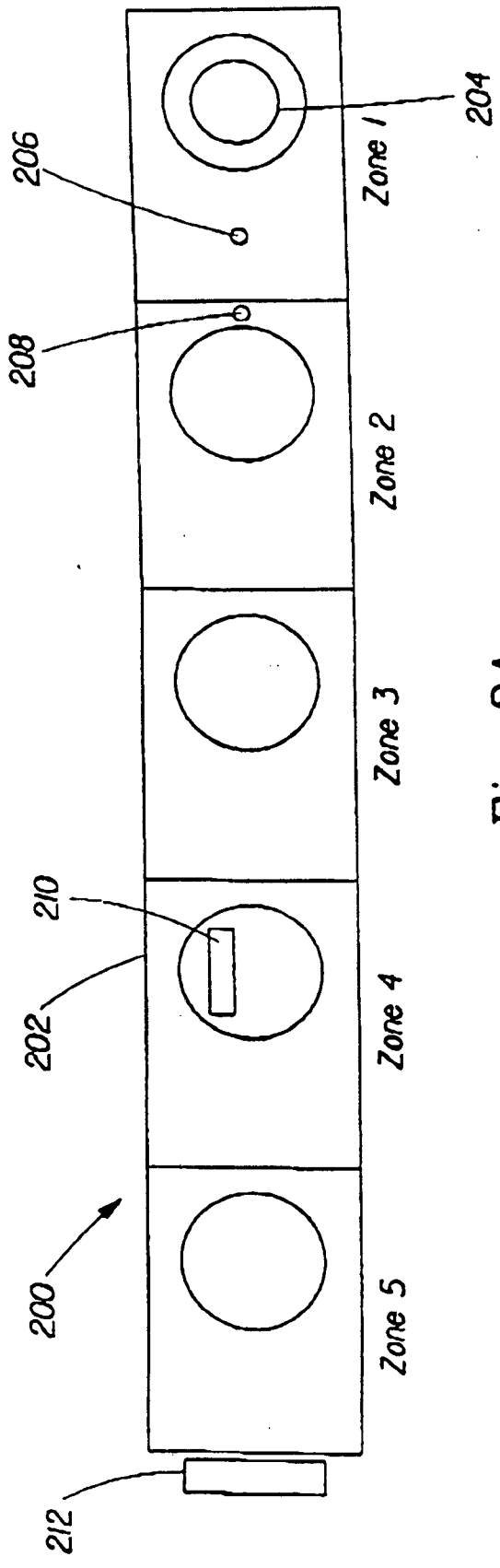


Fig. 2A

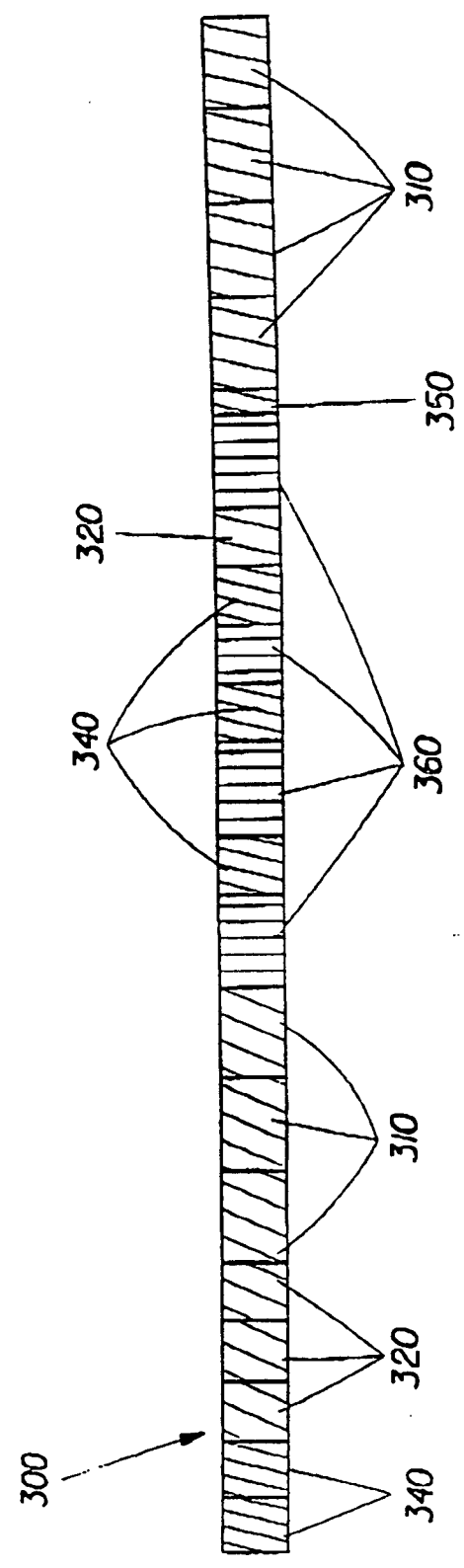


Fig. 2B

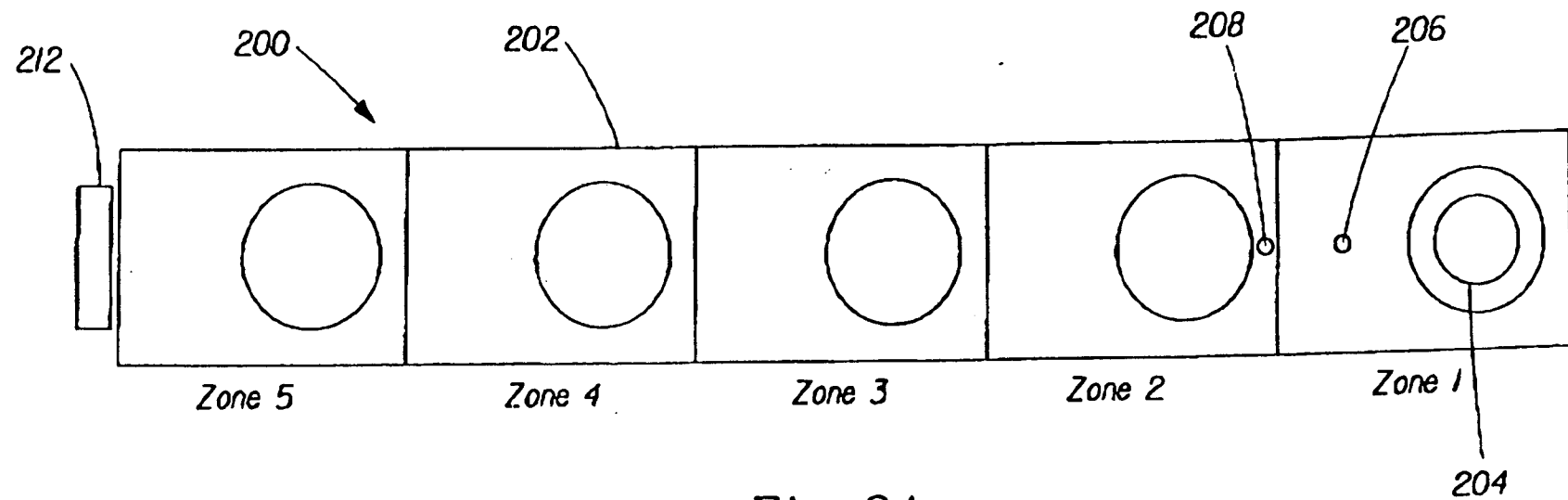


Fig. 3A

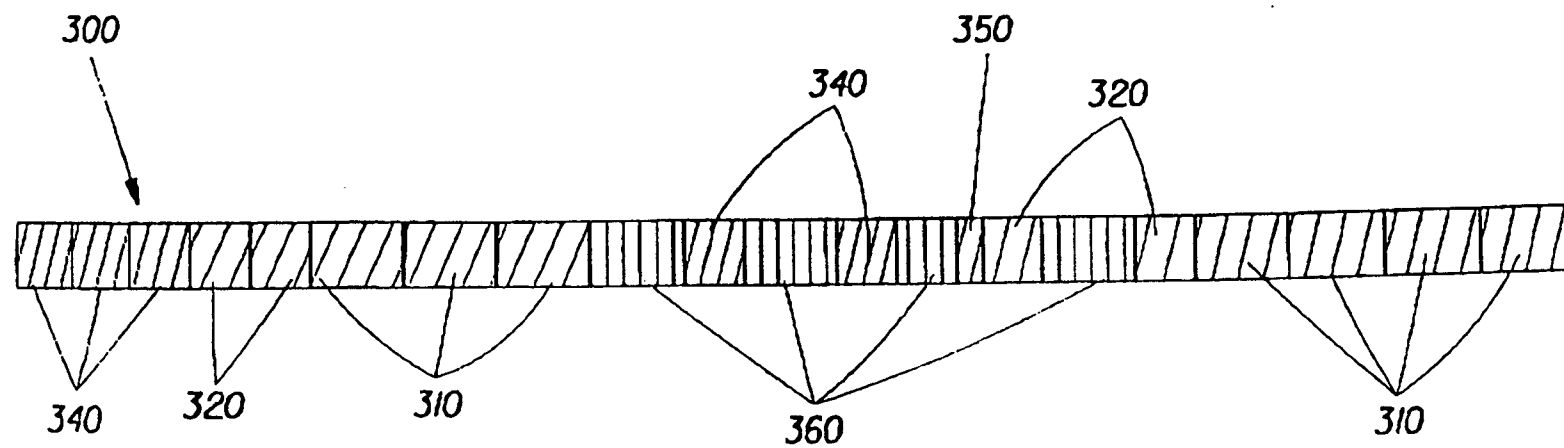


Fig. 3B

417

146
148

149
147

517

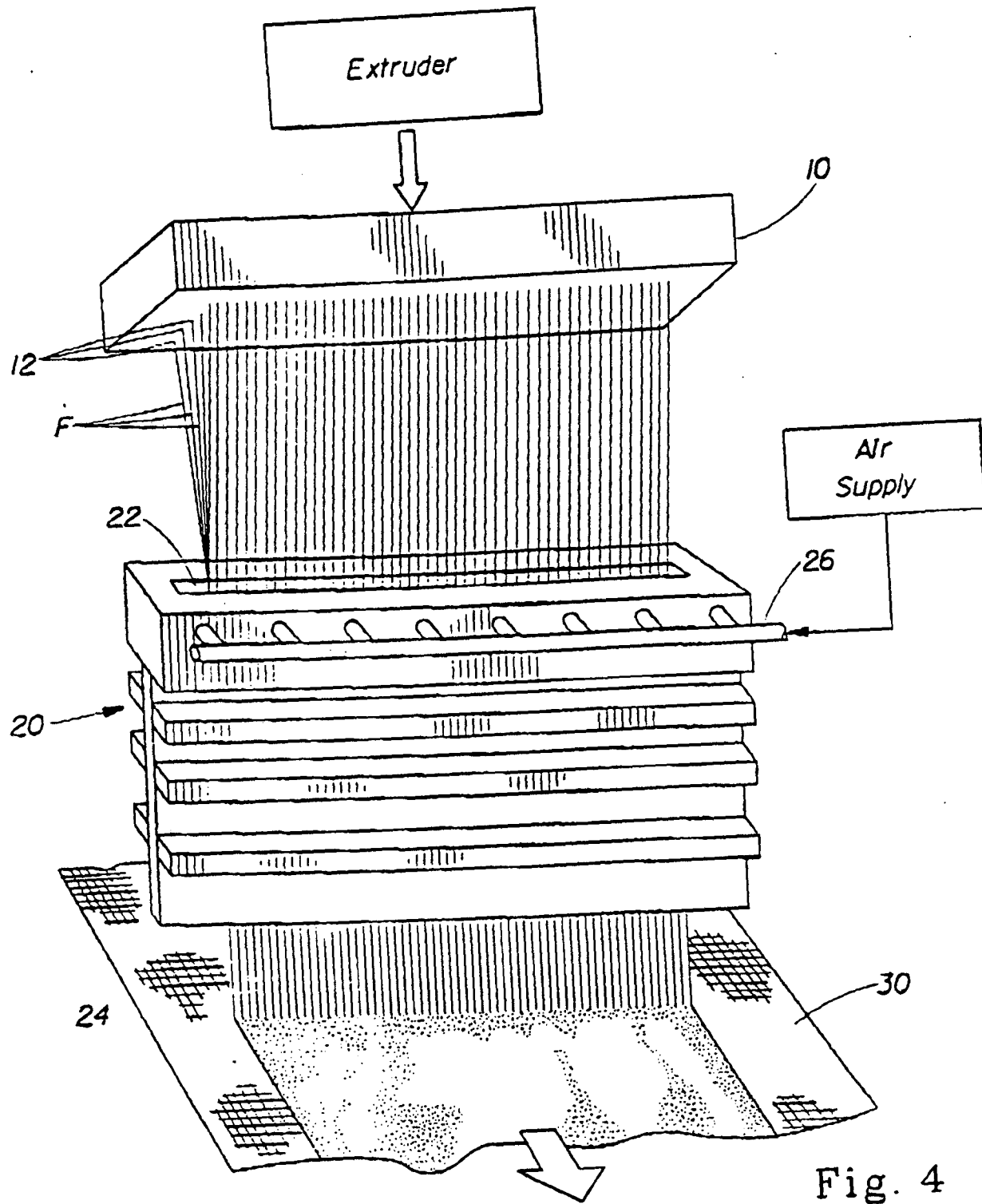


Fig. 4

120
148

617

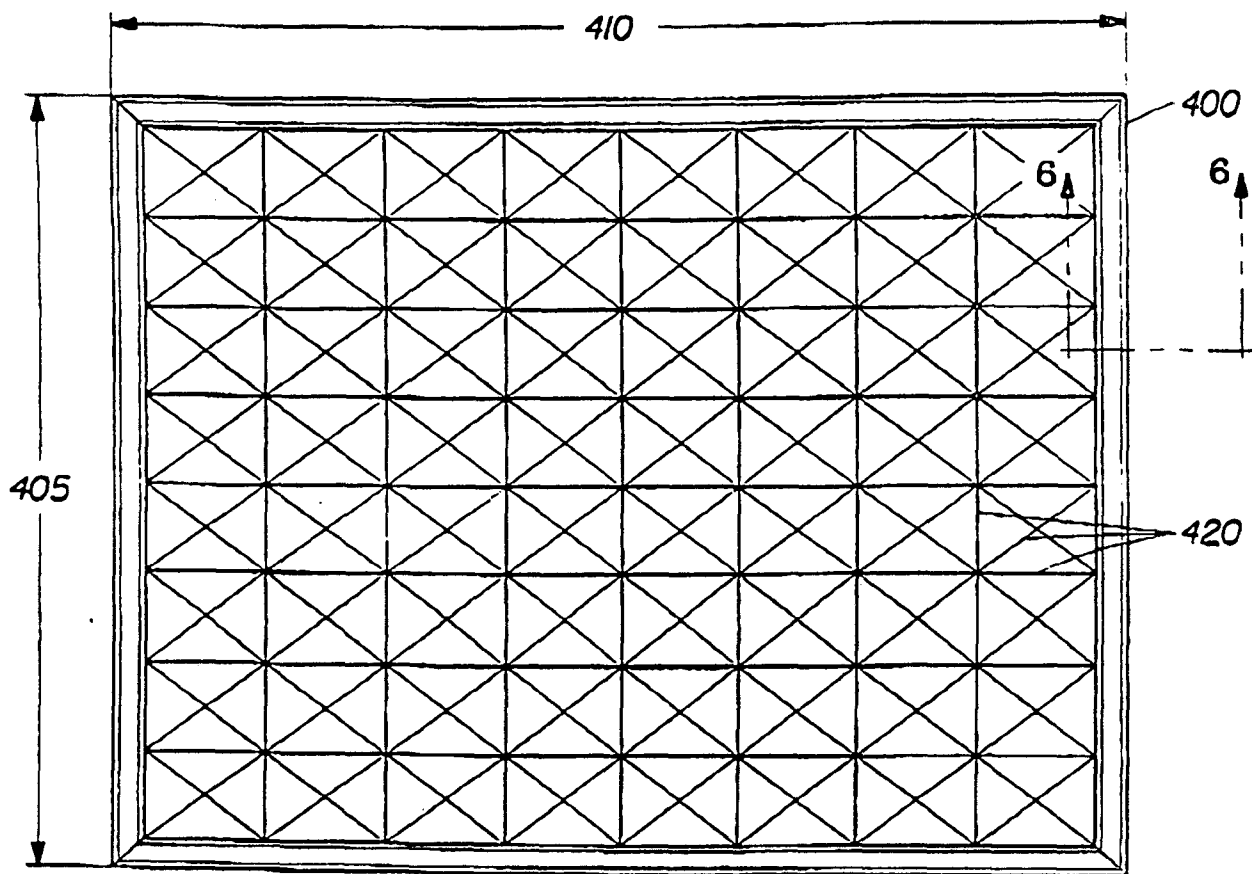


Fig. 5

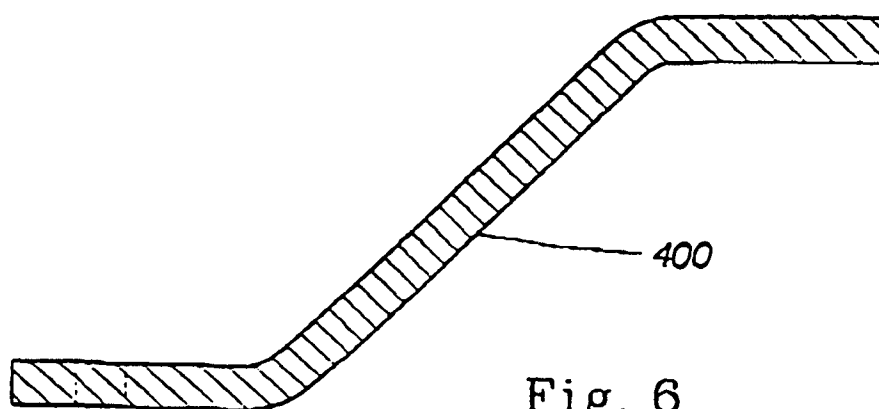


Fig. 6

7/7

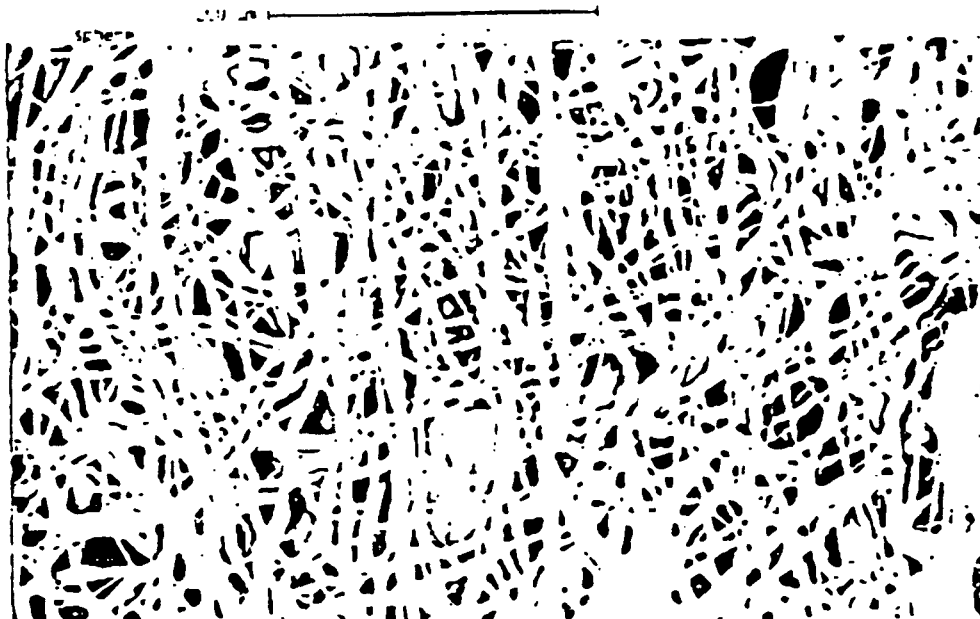


Fig. 7A



Fig. 7B

**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 Nueva York, Nueva York, U.S.A.

(30) PRIORIDAD: **SÍ**

(31) No. DE SOLICITUD: 09/264401

(72) INVENTORES: LARRY NEIL MACKEY (Fairfield,
Ohio, E.U.A.); JAMES DANIEL MILLER LL (Cincinnati, Ohio
E.U.A.); MARK RYAN RICHARDS (Middletown, Ohio, E.U.A)
JOHN GERALD MICHAEL (Cincinnati, Ohio, E.U.A.); DAVID
DAVID WILLIAM CABELL (Cincinnati, Ohio, E.U.A.); VALERIE
ANN RAILEY (Florence, Kentucky).

**(32) FECHA DE
PRESENTACIÓN:** **Marzo 8, 1999**

* Según lo establecido en los artículos 4 ter del convenio de paris, y
16 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 AMERICA.

(74) APODERADO: JIMENA ESCOBAR URIBE

(54) TÍTULO: **ESTRUCTURA ABSORBENTE, FLEXIBLE QUE COMPRENDE FIBRAS DE ALMIDÓN.**

(57) RESUMEN:

La presente invención se refiere a proveer una estructura absorbente, flexible que comprende fibras de almidón. El almidón que se presenta de manera natural en la presencia de agua, plastificantes y otros aditivos se extruyen en forma fundida y se une por hilado para formar estructuras flexibles, absorbentes, de baja densidad. Las estructuras exhiben propiedades que corresponden a aquellas de los productos de papel de consumidor tal como toallas de papel, papel de baño, pañuelos faciales, servilletas, toallitas húmedas y similares.

Patente de Invención

Modelo de Utilidad

Folios: 155

Fecha (AMD): 2008-03-08 16:33:29
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAS

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Nombre e identificación del solicitante - 1

Nombre e Identificación del Inventor - 1

Título o nombre de la invención — 1

Descripción - 3

Relvindicaciones - 140

Resumen - 1

Comprobante de pago - 2.

COMPLETA

INCOMPLETA

Diseño Industrial

Nombre e identificación del solicitante

Nombre e identificación del inventor o diseñador

Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse

Representación gráfica

Comprobante de pago

COMPLETA

INCOMPLETA

FIRMA RESPONSABLE

Fecha

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

152
420
2000-03-09

EXPEDIENTE 00-016913

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).
- SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).
- SI ☒ NO ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).
- SI ☒ NO ☐ **EXTEMPORANEAMENTE** ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.
- SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.
- SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).
- SI ☐ NO ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: En todo caso, deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- SI ☐ NO ☒ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,
- SI ☐ NO ☒ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 9 de marzo del 2000.

EXAMINADOR JURIDICO: Código 202002

153
430
2000-03-24

DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

RADICACIÓN N°

00-16913

CONCEPTO TÉCNICO N°

199

Clasificación Internacional de Patentes:

A 61 L 15/28

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13b).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
- SI ☐ NO ☒ Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
- SI ☐ NO ☒ Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
- SI ☐ NO ☒ Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
- SI ☐ NO ☒ Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☒ Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☒ Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).

SI ☐ NO ☒ CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D. C., 24 de marzo de 2000 .

EXAMINADOR TÉCNICO
202003

139 #2

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

1 er EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE N° 00-16913

CONCEPTO TÉCNICO N°

A 61 L 15/28

Las siguientes son observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

1. Capítulo reivindicatorio.

1.1. Palabras como "... aproximadamente..." o "... alrededor de..." o "... una cantidad efectiva..." no deben ser empleadas en el capítulo reivindicatorio porque generan ambigüedad. Las reivindicaciones deben ser claras y precisas.

Debe anexarse nuevo capítulo reivindicatorio completo y con las correcciones pedidas.

2. Los dibujos no se encuentran presentados de acuerdo a lo establecido en el Decreto Reglamentario 117 de 1994. Deben presentarse en original, en tinta negra indeleble, en tamaño oficio y siguiendo las normas del dibujo técnico. Además, no deben tener ninguna palabra en inglés.

3. Anexar copia de la figura característica en papel fotográfico o mantequilla en tamaños de 12 cm * 12 cm (duplicado) y 6 cm * 6 cm.

4. Las unidades de medida deben estar de acuerdo al Sistema Internacional lo mismo que sus abreviaturas. Se debe tener especial precaución en no confundir las unidades gramos (referidas a gramos masa que sí pertenecen al Sistema Internacional) y sus unidades derivadas, con las unidades gramos fuerza y sus unidades derivadas que son diferentes de las primeras y son empleadas para fuerza y no pertenecen al Sistema Internacional; por lo mismo, Kg/cm² no sirve como unidad de presión. Los psi, libras, etc. tampoco pertenecen al Sistema.

5. Las formulas que se encuentran en folios como el 55, 56 y otros, son totalmente ilegibles por lo que deben reemplazarse los respectivos folios con las formulas correctamente escritas.

Examinador técnico de Patentes

202003

24 de marzo de 2000

EXPEDIENTE 00-016913

AUTO 0670

155 460
430
2000-03-30

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor xxxx, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérrese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 28 MAR 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C. 30 MAR 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI___ NO___

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA