



## TÍTULO DE PATENTE No. 388245

**Titular(es):** UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO; UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN  
**Domicilio:** Lascurain de Retana No. 5, Colonia Centro, 36000, Guanajuato, Guanajuato, MÉXICO  
**Denominación:** SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO INJERTO BIODEGRADABLE CAPAZ DE FORMAR PELÍCULA DE BAJA ADSORCIÓN.  
**Clasificación:** CIP: C08L101/16; C08J5/18; C08L3/04  
 CPC: C08L101/16; C08J5/18; C08L3/04  
**Inventor(es):** AURELIO RAMÍREZ HERNÁNDEZ; ALEJANDRO APARICIO SAGUILAN; JOSÉ LUIS MATA MATA

### SOLICITUD

<b>Número:</b>	<b>Fecha de Presentación:</b>	<b>Hora:</b>
MX/a/2017/005889	4 de Mayo de 2017	15:57

**Vigencia:** Veinte años

**Fecha de Vencimiento:** 4 de mayo de 2037

**Fecha de Expedición:** 28 de octubre de 2021

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 5º fracción I, 9, 10 y 119 de la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º fracción V inciso a), sub inciso ii), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), sub inciso ii), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1º, 3º y 5º fracción I y antepenúltimo párrafo del Acuerdo Delegatorio de Facultades del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente documento electrónico ha sido firmado mediante el uso de la firma electrónica avanzada por el servidor público competente, amparada por un certificado digital vigente a la fecha de su elaboración, y es válido de conformidad con lo dispuesto en los artículos 7 y 9 fracción I de la Ley de Firma Electrónica Avanzada y artículo 12 de su Reglamento. Su integridad y autría, se podrá comprobar en [www.gob.mx/impi](http://www.gob.mx/impi). Asimismo, se emitió conforme lo previsto por los artículos 1º fracción III; 2º fracción VI; 37, 38 y 39 del Acuerdo por el que se establecen lineamientos en materia de Servicios Electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

### SUBDIRECTORA DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y QUÍMICA

#### EMELIA HERNÁNDEZ PRIEGO



Cadena Original:  
 EMELIA HERNANDEZ PRIEGO|00001000000506482277|SERVICIO DE ADMINISTRACION  
 TRIBUTARIA|56|MX/2021/113375|MX/a/2017/005889|Título de patente normal|1223|GAGV|Pág(s)  
 1|DUd+aDvSr42cd86xHDkrlAddezg=

Sello Digital:  
 Z+Am+GCILeFcBiVeRrcLSm0pRG/isw508/aAGIA2qLp9XoiVxYtNxiOO5h+rdDgJHIP8UmP9qSkgzznWN/iAYZuSIs  
 7GMUjG0B+PvdT5zl4M5pE7Y2nNEFiQARKeNbDHKGD6r364GmuK2vfbQaNes6yYFgFf262BMDTKnc0DuLnht6x7z9qc  
 iLmEzazYaK63hfgM4RuYhsz+VLhkBfryFXok1hYMDsB0gCsWJadPYNFSBciunsmJdpZcTnxP7sHEsxBDnBXr1EuDwx  
 hDxGfJq5QcIH4IE+3OuIYV5x39K8XwOckWuF/bvB4AfcXJLNApkXIGmmRV/ke/uRj/JWX0Q==



MX/2021/113375

## SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO INJERTO BIODEGRADABLE CAPAZ DE FORMAR PELÍCULA DE BAJA ADSORCIÓN

### OBJETO DE LA INVENCION

- 5 El objeto de la presente invención es la obtención de un copolímero injerto biodegradable capaz de formar películas con aplicaciones en el área de empaques de alimentos, la industria farmacéutica, bolsas y aromatizantes biodegradables.

### ANTECEDENTES

- 10 Hoy en día, hay gran interés en la utilización de materiales biodegradables como una alternativa ante el uso irracional de los plásticos convencionales (Subramanian, 2000; Christiana, Gwendolyn, Shelly & Charles, 2010; Ozge & Ayse, 2013; Bendaoud, & Chalamet, 2015; Zhang, Chen, Liu, Zhang, & Sun, 2015). Dentro de estas materias primas se encuentra el segundo hidrato de carbono más abundante de la biosfera, el almidón. Sin embargo, los materiales elaborados a partir de almidón puro presentan dos principales desventajas, su comportamiento quebradizo y su afinidad al agua. Una alternativa para mejorar este inconveniente es modificar su estructura química usando métodos químicos o reacciones químicas (Romero-Bastida, Bello-Pérez, García, Martino, Solorza-Feria, & Zaritzky, 2005; López, García, Zaritzky, 2008; Zamudio-Flores, Vargas-Torre, Gutiérrez-Meraz, & Bello-Pérez, 2010; Jie, Zhouyi, Man, Jun, Fanbing, MeihuMa, Shun, & Hanguo, 2014; Cocca, Avolio, Gentile, Dipace, Errico, & Avella, 2015;). Hasta el momento no se ha investigado la copolimerización del almidón con la Policaprolactona (cuyas siglas son PCL) usando como fuente de almidón plátano macho (*Musa paradisiaca L.*) a partir de un método que con bajo ciertas condiciones controladas nos permita obtener un copolímero injerto y materiales biodegradables a un bajo costo y con altos rendimientos. El plátano macho tiene un alto contenido de almidón y de amilosa que facilita su modificación química (copolimerización) y la formación de película para su aplicación comercial como empaques de alimentos, liberación de fármacos, bolsas y como aromatizantes biodegradables (Palviainen *et al.*, 2001; Fazilah *et al.*, 2011; Daisuke, Yasutaka, Kazuya, & Jun-ichi, 2014).
- 15
- 20
- 25
- 30

Por lo tanto, la presente invención se enfoca en la modificación química del almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) en su estado fisiológico inmaduro por la polimerización *in situ* de la  $\epsilon$ -caprolactona usando como catalizador heptamolibdato de amonio. Con el objetivo de sintetizar el copolímero Almidón-g-PCL en tiempos cortos, temperaturas inferiores a 150°C y con rendimientos de conversión mejores que los reportados por otros investigadores (Rutot, Degee, Narayan, & Dubois, 2000; Chen, Nia, Biana, Xueyu, Zhuanga, 2005; Xu, Kennedy, & Liu, 2005; Lönnberg *et al.*, 2008; Sugih, Picchioni, Janssen, & Heeres, 2009; Najemi, Jeanmaire, Zerroukhi, & Raihane, 2010; Zerroukhi, Jeanmaire, Raveyre, & Ainsler, 2012).

Por otra parte, en las patentes número US596989, EP646205 y US08/400979 se describe la síntesis del copolímero almidón-g-PCL por medio de una polimerización en solución y un mecanismo por inserción de coordinación en un extrusor usando tri-sec-butóxido de aluminio como catalizador, una fuente de almidón diferente a la de plátano macho y una temperatura utilizada mayor a 150°C. Sin embargo, las ventajas que tiene la presente solicitud de patente es el empleo de una temperatura inferior (150°C), una polimerización en masa en sola etapa, es decir, sin el uso de algún disolvente para llevar a cabo la polimerización, y se describe la separación del catalizador del copolímero sintetizado, además los rendimientos de conversión son mayores que los reportados hasta el momento.

#### PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

En la actualidad se utilizan plásticos sintéticos para dichas aplicaciones, los cuales generan la acumulación de una gran cantidad de residuos no biodegradables que impactan negativamente en el medio ambiente y, además, su proceso de obtención es costoso. Por tal motivo, se busca que la obtención del copolímero injerto se lleve a cabo con las siguientes características: con poca adsorción, con tiempos cortos de reacción (en relación a lo reportado hasta el momento) mayor porcentaje de conversión en masa y con la utilización mínima de monómero/catalizador, lo cual representaría menos gastos energéticos y su obtención sería de bajo costo.

Con la presente invención se obtiene un copolímero injerto biodegradable de Almidón-g-PCL de poca adsorción, con un elevado grado de conversión del monómero y usando cantidades mínimas de catalizador (relaciones en masa de monómero/catalizador=150). Con la obtención que este biomaterial pueda ser usado en la elaboración de nuevos materiales biodegradables con buenas propiedades mecánicas (como es su módulo de elasticidad, su deformación máxima y su tensión a la fractura) y con aplicaciones en el área industrial de los plásticos, de empaques de alimentos, de aromatizantes, de tal forma, ser una alternativa para competir con los plásticos convencionales no biodegradables usados en estas industrias.

10

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Micrografías del copolímero injerto Almidón-g-PCL.

Figura 2. Isoterma Adsorción/Desorción del almidón de plátano macho, utilizando nitrógeno y una temperatura de 77K.

15

Figura 3. Isoterma Adsorción/Desorción del copolímero injerto Almidón-g-PCL, utilizando nitrógeno y una temperatura de 77K.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 En la presente invención se describe un proceso de obtención de un copolímero injerto Almidón-g-PCL que comprende:

- a) Mezclar el monómero  $\epsilon$ -caprolactona, el catalizador heptamolibdato de amonio y el almidón a una velocidad de 500 a 700 rpm, temperatura de 100-150°C y durante un tiempo de 1-24 horas.
- 25 b) Posteriormente se deja enfriar la reacción a una temperatura de 20-25°C y se le agrega cloroformo
- c) Enseguida se le agrega metanol
- d) Después se filtra por gravedad y se deja secar el sólido a una temperatura de 20-25°C durante un tiempo de 12 a 24 horas

e) Una vez seco el copolímero sintetizado, se le adiciona nuevamente cloroformo, metanol, se filtra por gravedad y se seca a una temperatura de 20-25°C por un tiempo de 12 a 24 horas

f) Luego se le adiciona nuevamente cloroformo, metanol, se filtra por gravedad y se  
5 seca a una temperatura de 20-25°C por un tiempo de 12 a 24 horas

La síntesis del copolímero injerto entre el almidón y la policaprolactona (PCL), el cual es biodegradable y representado por el término “Almidón-g-PCL” (g es la primera letra de la palabra injerto en inglés), se lleva a cabo mezclando el monómero  $\epsilon$ -caprolactona, el catalizador heptamolibdato de amonio y el almidón de plátano macho en su estado  
10 inmaduro. Esta mezcla se agita a una velocidad de 500 a 700 rpm y se lleva a calentamiento, en un intervalo de temperatura de 100 a 150°C durante un tiempo de 0 a 24 horas. El almidón de plátano macho no debe contener humedad, para esto se coloca previamente a la reacción, en un horno a 45°C durante 24 horas para su secado. Una vez transcurrido el tiempo de copolimerización, se deja enfriar la reacción a una temperatura  
15 25°C para posteriormente adicionarle cloroformo, el cual disuelve las sustancias químicas que no reaccionaron con el almidón. Una vez disueltas estas sustancias químicas con cloroformo, se le adiciona metanol, el cual separa y dispersa estas sustancias químicas en el líquido, y el copolímero injerto queda depositado en el fondo del medio de la reacción química. Posteriormente, se lleva a cabo una filtración por gravedad para aislar el  
20 copolímero sintetizado y se deja secar a una temperatura de 25°C durante un tiempo de 12 a 24 horas. Una vez seco el copolímero sintetizado, se le adiciono nuevamente 1 ml de cloroformo, 4 metanol, se filtró por gravedad y se secó a una temperatura de 25°C por un tiempo de 12 a 24 horas, en total este procedimiento de separación (cloroformo/metanol/filtración) se repite tres veces. El porcentaje de conversión en masa de  
25  $\epsilon$ -caprolactona a copolímero fue de 70 a 90%. Por otra parte, la proporción en volumen utilizada de cloroformo/metanol fue de 1:4, respectivamente.

Las relaciones en masa utilizadas en la reacción fueron de  $\epsilon$ -caprolactona/almidón=1, de  $\epsilon$ -caprolactona/heptamolibdato de amonio= 1 a 600 y se utilizó un intervalo de temperatura  
30 de 100 a 150°C. El máximo porcentaje de conversión en masa para llevar a cabo la síntesis

del copolímero Almidón-g-PCL es de 85.21% a una temperatura de 110°C en un tiempo de copolimerización de 24 horas, manteniendo constante las relaciones en masa de  $\epsilon$ -caprolactona /almidón=1 y  $\epsilon$ -caprolactona /heptamolibdato de amonio =150. El porcentaje de conversión en masa de  $\epsilon$ -caprolactona a copolímero aumenta hasta un 90% si la relación en masa de  $\epsilon$ -caprolactona /heptamolibdato de amonio tiende a un valor de uno bajo las condiciones de polimerización descritas.

El análisis por microscopía electrónica de barrido del copolímero injerto Almidón-g-PCL permite observar la presencia de agregados o cúmulos o clusters, **Figura 1**. Esto es debido a la interacción química de los grupos hidroxilos de la PCL con los grupos hidroxilos del almidón. En cada una de las temperaturas utilizadas (intervalo de 100 a 150°C) para la síntesis del copolímero Almidón-g-PCL, se observa la formación de estos cúmulos. En la literatura se ha reportado la formación de estos cúmulos usando otras fuentes de almidón y catalizadores (Dubois, Krishnan, & Ramani, 1999; Chen Nia, Biana, Xueyu, Zhuanga, Chena, & Jinga, 2005; Xu, Kennedy, & Liu 2008), sin embargo, en la presente invención se obtienen cúmulos de mayor tamaño, lo cual favorece la formación de la película del copolímero y la mejora de las propiedades mecánicas de esta.

Mientras, el análisis de adsorción (BET) permite determinar uno de los parámetros estructurales más importantes en el estudio de materiales con aplicación en procesos de adsorción, esto es el área superficial específica. El almidón de plátano macho en el estado nativo tiene un área superficial específica (1,9688 m<sup>2</sup>/g) cuatro veces más grande que la del copolímero (0,46725 m<sup>2</sup>/g). **Las Figuras 2 y 3**, muestran las isotermas de adsorción del almidón de plátano macho y del copolímero injerto, respectivamente, los dos polímeros exhiben isotermas tipo II, con histéresis. El inicio pronunciado de la isoterma del almidón, **Figura 2**, se debe a que las moléculas de nitrógeno se adsorben rápidamente sobre los sitios activos de material (grupos hidroxilos), a medida que los sitios se van ocupando el incremento de la curva disminuye para posteriormente dar inicio a la adsorción de moléculas sobre sitios ya ocupados, es decir, se da inicio a la formación de nuevas capas. En contraste con el almidón, el inicio de la adsorción de N<sub>2</sub> en el copolímero Almidón-g-

PCL es menor (**Figura 3**) tal como se esperaba por la disminución de los sitios activos. El almidón de plátano macho en el estado nativo tiene un área superficial específica cuatro veces más que la del copolímero. Esto explica la gran afinidad por el agua, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos presente en el almidón. Con respecto a los valores de la constante C del modelo BET (2,1111), estos se encuentran dentro del rango de aplicabilidad (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004). Estos resultados de adsorción indican que el enlace químico entre el almidón y la PCL, disminuye la característica hidrofílica del almidón y por la tanto, favorece su uso en la liberación de fármacos y bolsas biodegradables, por mencionar algunas de sus aplicaciones potenciales. Esto es, porque es más factible que el copolímero experimente una degradación química por hidrólisis ácida, ya sea en el aparato digestivo del ser humano u en el ambiente por la lluvia, la cual es ligeramente ácida.

El copolímero obtenido en esta reacción de polimerización en masa es capaz de formar materiales o películas biodegradables con un contenido o una adsorción de humedad del 6.5% (pérdida de masa de agua por unidad de tiempo) menor en comparación con el contenido o la adsorción de humedad las películas hechas de solo de almidón (pérdida de masa de agua por unidad de tiempo) debido al enlace químico que se da entre el almidón del plátano macho y la PCL. Además, la PCL le incorpora hidrofobicidad a la película y mejora sus propiedades mecánicas como es su módulo de elasticidad medido en megapascales, su deformación máxima medido en porcentaje y su tensión a la fractura medido en megapascales, en un 7.3%, 24.5% y 49%, respectivamente, en comparación con las películas elaboradas de solo almidón medidas en esas mismas unidades., Por lo que, pueden ser aplicadas en empaques de alimentos, liberación de fármacos, bolsas y como aromatizantes biodegradables. Estos materiales elaborados con este copolímero injerto son biodegradables, por ejemplo, en el caso de los fármacos al momento de ser digeridos por el ser humano experimentarían una hidrólisis ácida o si son depositados en el ambiente, estos se degradan por medio de los microorganismos que haya en el ambiente o por la lluvia.

## Referencias

- Bendaoud, A., & Chalamet, Y. (2015). Effect of a supercritical fluid on starch-based polymer processed with ionic liquid. *European Polymer Journal*, 63, 237-246.
- 5 Chen L., Nia, Y., Biana, X., Xueyu, Q., Zhuanga X., Chena, X., & Jinga, X. (2005). A novel approach to grafting polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone onto starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 60, 103–109.
- Christiana, M. B., Gwendolyn, L. L., Shelly, L. M., & Charles, J. M. (2010). Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 2275–2278.
- 10 Cocca, M., Avolio, R., Gentile, G., Dipace, E., Errico, M.E., & Avella M. (2015). Amorphized cellulose as filler in biocomposites based on poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, 118(15), 170-182.
- Daisuke, H., Yasutaka, T., Kazuya, Y., & Jun-ichi, K. (2014). Hierarchically Self-Assembled Nanofiber Films from Amylose-Grafted Carboxymethyl Cellulose. *Fibers*, 2, 34-44.
- 15 Dubois, P., Krishnan, M., & Ramani, N. (1999). Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization. *Polymer*, 40, 3091–3100.
- Fazilah, A., Maizura, M., Abd K.A., Bhupinder, K., Rajeev B., Uthumporn, U., & Chew, S.H. (2011). Physical and mechanical properties of sago starch – alginate films incorporated with calcium chloride. *International Food Research Journal*, 18(3), 1027-1033.
- 20 Jie, C., Zhouyi, X., Man, Z., Jun, T., Fanbing, Z., MeihuMa, Shun, L., & Hanguo, X. (2014). Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites. *Carbohydrate Polymers*, 102, 746– 754.
- Lönnerberg, H., Fogelström, L., Berglund, M.A.A.S.L., Malmström, E., Anders, & Hult, A. (2008). Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly( $\epsilon$ -caprolactone)–Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 44, 2991–2997.
- 25 López, O., García, M., & Zaritzky, N. (2008). Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 73, 573–581.

- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., & Thommes, M. (2004). Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. (1st. ed.). Netherlands: Kluwer Academic Publishers, (Chapter 5).
- 5 Najemi, L., Jeanmaire, T., Zerroukhi, A., & Raihane, M. (2010). Organic catalyst for ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in bulk. Route to starch-graftpolycaprolactone. *Starch/stärke*, 62, 147–154.
- Ozge, C., & Ayse, E. P. (2013). Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in copyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 75, 263–270.
- 10 Palviainen, P., Heinämäki, J., Myllärinen, P., Lahtinen, R., Yliruusi, J., & Forssell, P. (2001). Corn starches as film formers in aqueous-based film coating. *Pharmaceutical Development and Technology*, 6, 353–361.
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., & Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 15, 235-244.
- Rutot, D., Degee, P., Narayan, R., & Dubois, P. (2000). Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization. *Composite Interfaces*, 7(3), 215-225.
- Subramanian, P. M. (2000). Plastics recycling and waste management in the US. *Resources, Conservation and Recycling*, 28, 253–263.
- 20 Sugih, A.K, Picchioni, F., Janssen, L., & Heeres, J. (2009). Synthesis of poly-( $\epsilon$ )-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation using silylated starch precursors. *Carbohydrate Polymers*, 77, 267–275.
- Xu Q., Kennedy J. F., Liu L. (2008). An ionic liquid as reaction media in the ring opening graft polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone onto starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 72, 113–121.
- 25 Zamudio-Flores, P. B., Vargas-Torre, A., Gutiérrez-Meraz, F., & Bello-Pérez, L. A. (2010). Physicochemical characterization of dually-modified banana starch. *Agrociencia*, 44, 283-295.
- Zerroukhi, A., Jeanmaire, T., Raveyre, C., & Ainser, A. (2012). Synthesis and characterization of hydrophobically modified starch by ring opening polymerization using imidazole as catalyst. *Starch/Stärke*, 64(8), 613-620.

Zhang, X., Chen, M., Liu, C., Zhang, A., Sun, R. (2015). Homogeneous ring opening graft polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone onto xylan in dual polar aprotic solvents. *Carbohydrate Polymers*, 117 (6), 701–709.

## 5 EJEMPLOS

### Ejemplo 1. Síntesis del copolímero Almidón-g-PCL a 100 °C

La polimerización en masa de Almidón-g-PCL se llevó a cabo en un vial de vidrio de 10mL  
10 previamente secado. Primero se colocaron 2g  $\epsilon$ -caprolactona, 2g de almidón de plátano macho y 3mg de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $[(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Luego, la mezcla se agitó constantemente a una velocidad de 500 rpm a una temperatura de 95°C durante 24 horas. Previamente, el almidón se colocó en horno a 45°C durante un tiempo de 24 horas para eliminar la mayor cantidad posible de agua. Una vez transcurrido el tiempo  
15 de copolimerización, se dejó enfriar la reacción a una temperatura de 25°C para posteriormente adicionarle 1ml de cloroformo, el cual disolvió las sustancias químicas que no reaccionaron. Posteriormente, se adicionó 4mL de metanol al medio de reacción con la finalidad de separar estas sustancias químicas del copolímero sintetizado. En el fondo del vial queda depositado el copolímero injerto y en el sobrenadante quedan dispersas las  
20 especies químicas que no reaccionaron. Se llevó a cabo una filtración por gravedad para aislar el copolímero sintetizado y se dejó secar a una temperatura de 25°C durante un tiempo de 12 a 24 horas. Este procedimiento de separación (cloroformo/metanol/filtración) se repite tres veces, para obtener un porcentaje de conversión en masa del copolímero injerto del 56.7%. Por otra parte, la proporción utilizada de cloroformo/metanol fue de 1:4,  
25 respectivamente.

### Ejemplo 2. Síntesis del copolímero Almidón-g-PCL a 150°C

Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, sin embargo, para este caso la temperatura de reacción es de 150 °C. El porcentaje de conversión en masa del copolímero Almidón-g-PCL fue del 79.2 %. El copolímero sintetizado presenta un área superficial específica de 0,46725 m<sup>2</sup>/g, la cual es cuatro veces más pequeña que la del almidón de plátano macho en el estado nativo (1,9688 m<sup>2</sup>/g).

10 Ejemplo 3. Síntesis del copolímero Almidón-g-PCL con una relación monómero/catalizador de 220.

Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, sin embargo, para este caso la relación en masa monómero/catalizador fue de 220. El porcentaje de conversión en masa de monómero a copolímero Almidón-g-PCL fue del 80%.



## REIVINDICACIONES

1. Proceso de obtención en una sola etapa de un copolímero injerto Almidón-g-PCL (donde las siglas PCL corresponden al polímero de la policaprolactona ) que comprende:
  - 5 a) Mezclar el monómero  $\epsilon$ -caprolactona, el catalizador heptamolibdato de amonio y el almidón a una velocidad de 500 a 700 rpm, temperatura de 100-150°C y durante un tiempo de 16-24 horas.
  - b) Posteriormente se deja enfriar la reacción a una temperatura de 20-25°C y se le agrega cloroformo.
  - 10 c) Enseguida se le agrega metanol.
  - d) Después se filtra por gravedad y se deja secar el sólido a una temperatura de 20-25°C durante 20 a 24 horas.
  - e) Una vez seco el copolímero sintetizado, se le adiciona nuevamente cloroformo, metanol, se filtra por gravedad y se seca a una temperatura de 20-25°C por un tiempo de 20 a 24 horas.
  - 15 f) Luego se le adiciona nuevamente cloroformo, metanol, se filtra por gravedad y se seca a una temperatura de 20-25°C por un tiempo de 20 a 24 horas.
2. El proceso descrito en la reivindicación 1 en donde el almidón es de plátano macho en su estado inmaduro.
- 20 3. El proceso descrito en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el almidón no tiene humedad.
4. El proceso descrito en la reivindicación 1, en donde las relaciones en masa utilizadas en la reacción fueron de  $\epsilon$ -caprolactona/almidón=1, de  $\epsilon$ -caprolactona/heptamolibdato de amonio= 1 a 600.
- 25 5. El proceso descrito en la reivindicación 1, en donde el cloroformo disuelve las sustancias químicas que no reaccionaron con el almidón.
6. El proceso descrito en la reivindicación 1, en donde el metanol separa y dispersa las sustancias químicas que no reaccionaron con el almidón en el líquido, y el copolímero injerto queda depositado en el fondo del medio de la reacción química.



7. El proceso descrito en la reivindicación 1, en donde la proporción en volumen utilizada de cloroformo/metanol fue de 1:4, respectivamente.
8. El proceso descrito en la reivindicación 1, en donde el porcentaje de conversión en masa de monómero a copolímero fue de 70 a 90%
- 5 9. El proceso descrito en la reivindicación 1, en donde más específicamente se utiliza una temperatura de 100-110 °C en un tiempo de copolimerización de 20-24 horas, manteniendo constante las relaciones en masa de  $\epsilon$ -caprolactona /almidón=1 y  $\epsilon$ -caprolactona /heptamolibdato de amonio =150.
- 10 10. Un copolímero obtenido a partir del proceso descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque es capaz de formar películas biodegradables con valores de adsorción de humedad 6.5% (pérdida de masa de agua por unidad de tiempo) menor en comparación con el contenido o la adsorción de humedad las películas hechas de solo de almidón (pérdida de masa de agua por unidad de tiempo) debido al enlace químico que se da entre el almidón del plátano macho y la PCL.
- 15 11. Un copolímero obtenido a partir del proceso descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la PCL le incorpora hidrofobicidad a la película descrita en la reivindicación 9.
- 20 12. Un copolímero obtenido a partir del proceso descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque el enlace químico entre el almidón y la PCL disminuye la característica hidrofílica del almidón.
13. Un copolímero obtenido a partir del proceso descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque tiene un área superficial específica de 0,46725 m<sup>2</sup>/g.
- 25 14. Un copolímero obtenido a partir del proceso descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la PCL le incorpora hidrofobicidad a la película y mejora sus propiedades mecánicas como es su módulo de elasticidad medido en megapascales, su deformación máxima medido en porcentaje y su tensión a la fractura medido en megapascales, en un 7.3%, 24.5% y 49%, respectivamente, en comparación con las películas elaboradas de solo almidón medidas en esas mismas unidades.

15. Un copolímero obtenido a partir del proceso descrito en la reivindicación 1, en donde dicho copolímero se usa en la elaboración de empaques de alimentos, bolsas y como aromatizantes biodegradables.

**RESUMEN**

En la presente invención se describe la síntesis de un copolímero injerto biodegradable de baja adsorción, no poroso, con bajos tiempos de copolimerización, un alto grado de conversión y usando cantidades mínimas de catalizador (heptamolibdato de amonio tetrahidratado). Para llevar a cabo dicha polimerización se mezcló el almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca L.*) con  $\epsilon$ -caprolactona utilizando como catalizador heptamolibdato de amonio tetrahidratado. El copolímero injerto sintetizado puede formar materiales o películas biodegradables que pueden ser aplicadas en empaques de alimentos, liberación de fármacos, bolsas y como desodorizantes biodegradables.

FIGURAS

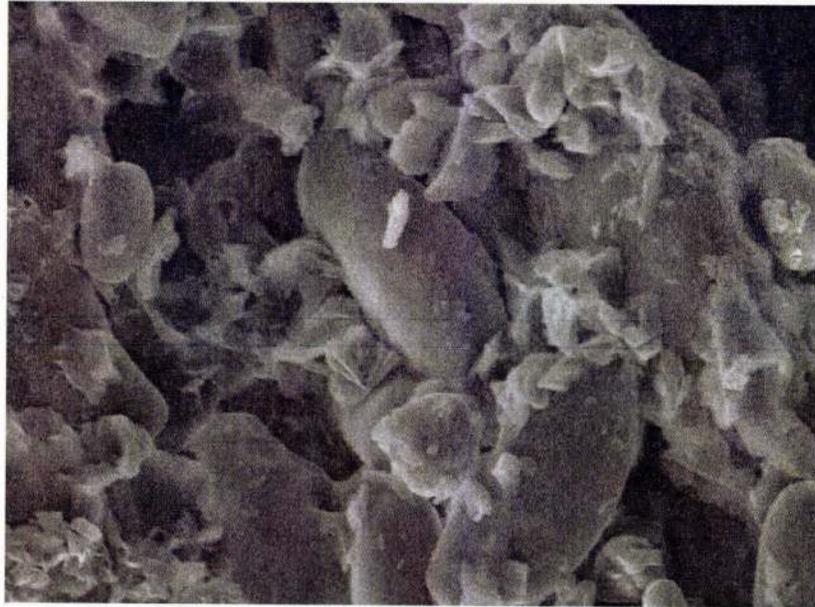


Figura 1.

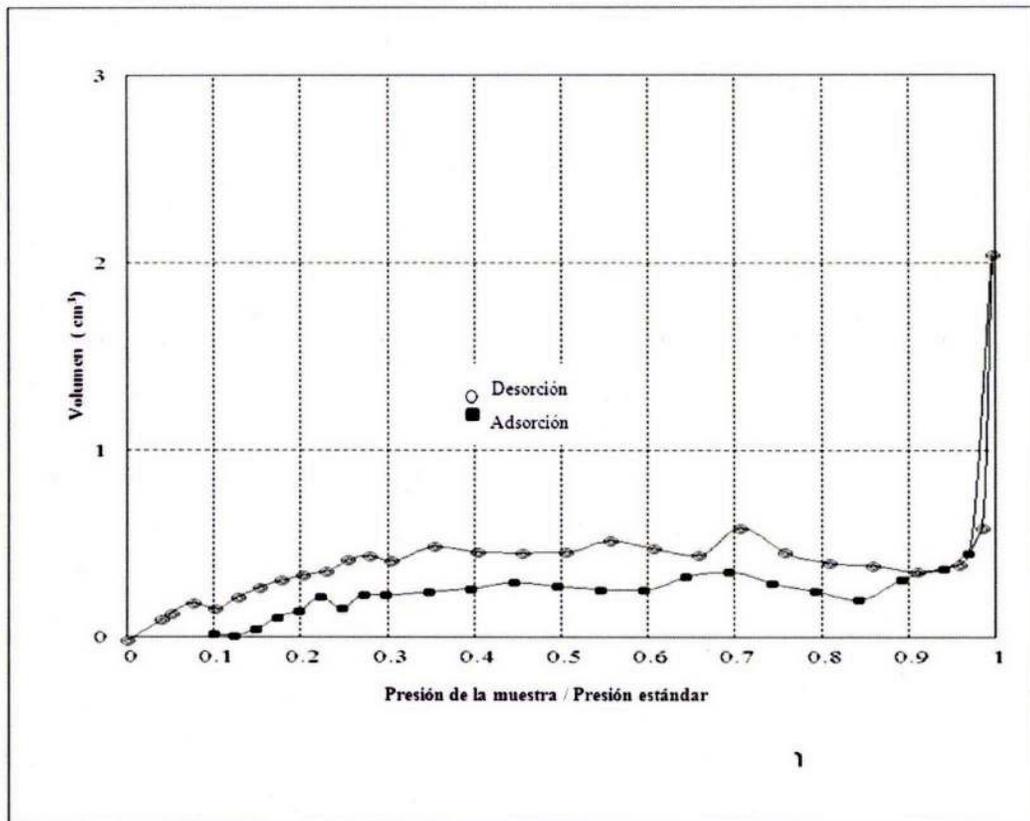


Figura 2.

3 / 3

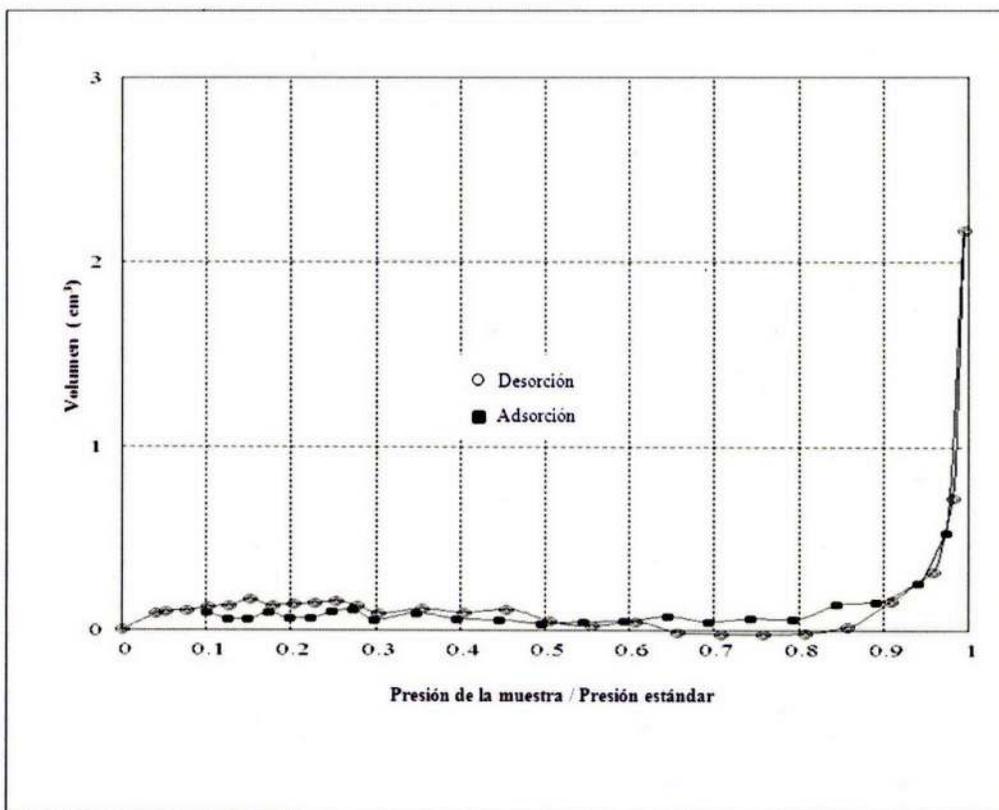


Figura 3.