

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 093**

51 Int. Cl.:
C08L 67/04 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07788972 .3**
96 Fecha de presentación: **11.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2032649**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE POLIÁCIDO LÁCTICO QUE PRESENTA UNA RESISTENCIA MEJORADA A LOS IMPACTOS.**

30 Prioridad:
16.06.2006 FR 0652160
11.07.2006 US 819862 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2011

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

72 Inventor/es:
FINE, Thomas y
KHUSRAWY, Maliha

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 368 093 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de poliácido láctico que presenta una resistencia mejorada a los impactos

Campo técnico:

5 La presente invención se relaciona con una composición de poliácido láctico que presenta una resistencia mejorada a los impactos.

Técnica anterior:

El poliácido láctico (PLA) es un poliéster sintetizado a partir de un monómero de origen vegetal. En razón de sus propiedades biodegradables y renovables, presenta un interés mayor. Sin embargo, se trata de un polímero particularmente frágil que necesita un reforzamiento a los impactos.

10 En el estado actual de la técnica, JP H09-316310 describe composiciones de PLA que comprenden polímeros de etileno-(met)acrilato de glicidilo injertados con poliestireno o polimetacrilato o incluso, poliolefinas injertadas con el anhídrido maleíco.

15 Más recientemente, la WO 2005/059031 describe resinas PLA modificadas para el impacto por una mezcla que contiene al menos 50% de un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-(met)acrilato de glicidilo con un copolímero etileno-(met)acrilato de alquilo.

Estas composiciones presentan ciertamente una resistencia mejorada a los impactos, sin embargo, esta resistencia no es aún enteramente satisfactoria, particularmente a baja temperatura.

Por otra parte, estas composiciones presentan una fluidez netamente inferior a la de los PLA. Esta baja importante de fluidez es nociva para la utilización, particularmente para las piezas inyectadas finas y de gran dimensión.

20 El objetivo de la presente invención es proponer una composición de PLA que presente a la vez una buena resistencia a los impactos, particularmente a baja temperatura, y una buena fluidez.

Exposición de la invención:

La presente invención se relaciona con una composición de poliácido láctico que comprende en peso:

- 60 a 97% de poliácido láctico (PLA) y,
- 25 - 3 a 40% de una mezcla de compuestos A y B en la cual,
 - o A es un copolímero de etileno o de un monómero insaturado portador de al menos una función epóxido- o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico, y eventualmente de (met)acrilato de alquilo,
 - o B es un copolímero de etileno y de (met)acrilato de alquilo,

30 presentando la dicha mezcla una relación porcentaje en peso (A)/porcentaje en peso (A + B) comprendida entre 0,10 y 0,49.

35 La solicitante describió de manera sorprendente que las composiciones de PLA que comprenden principalmente el copolímero etileno-(met)acrilato de alquilo en la mezcla A + B confieren, a las piezas obtenidas a partir de estas composiciones, una resistencia mejorada a los impactos, a temperatura ambiente y particularmente en frío. Esta resistencia a los impactos es superior a la de las composiciones ricas en el copolímero etileno-(met)acrilato de alquilo-(met)acrilato de glicidilo.

Además, estas composiciones presentan un buen compromiso entre la resistencia a los impactos y la viscosidad.

40 Según una variante de la invención, el compuesto A es un copolímero del etileno y de un epóxido insaturado que puede ser obtenido por copolimerización del etileno y de un epóxido insaturado o por injerto del epóxido insaturado en el polietileno. El injerto puede ser efectuado en fase solvente o en el polietileno en fusión en presencia de un peróxido. Estas técnicas de injerto son conocidas en sí mismas. En cuanto a la copolimerización del etileno y de un epóxido insaturado, se pueden utilizar los procedimientos llamados de polimerización mediante radicales que funcionan habitualmente con presiones entre 200 y 2500 bars.

A título de ejemplo de epóxidos insaturados, se pueden citar:

- ésteres o éteres de glicidilo alifático tales como alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maleato e itaconato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo, y,
- 5 - los ésteres y éteres de glicidil alilcíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, ciclohexeno-4-glicidilo carboxilato, 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y endo cis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.

El copolímero de etileno y de epóxido insaturado puede comprender así otros monómeros que pueden ser escogidos por ejemplo entre:

- las alfa olefinas tales como propileno, buteno-1, hexano...
- 10 - los ésteres vinílicos de ácidos carboxílico saturados tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo
- los ésteres de ácido carboxílico saturados tales como (met)acrilatos de alquilo que pueden tener hasta 24 carbonos.

A título de ejemplo se puede injertar el epóxido insaturado en los polímeros siguientes:

- 15 - el polietileno, los copolímeros del etileno y de una alfaoleofina, los polietilenos tales como el VLDPE (PE de muy baja densidad), el ULDPE (PE de ultra baja densidad) o el PE metaloceno;
- los copolímeros del etileno y al menos un éster vinílico de ácidos carboxílicos saturados tal como acetato de vinilo o propionato del vinilo
- los copolímeros del etileno y de al menos un éster de ácido carboxílico insaturado, tales como los (met)acrilatos de alquilo que pueden tener hasta 24 carbonos;
- 20 - los elastómeros EPR (caucho de etileno/propileno), o los EPDM (etileno/propileno/dieno);
- mezclas de polímeros escogidos entre los precedentes.

El compuesto A de la invención es ventajosamente un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/epóxido insaturado.

Ventajosamente, puede contener hasta 40% en peso de (met)acrilato de alquilo.

- 25 El epóxido es ventajosamente (met)acrilato de glicidilo.

Ventajosamente el (met)acrilato de alquilo se escoge entre el (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-octilo y acrilato de 2-etilhexilo.

La cantidad de (met)acrilato de alquilo es ventajosamente de 20 a 35%.

- 30 El índice de fluidez o MFI (MFI o Melt Flow Index que designa el índice de derrame en estado fundido) de A está comprendido ventajosamente entre 2 y 40 y preferiblemente de 5 a 20 (190°C - 216 kg).

Este copolímero puede ser obtenido por polimerización de los monómeros mediante radicales.

Según otra variante, el compuesto A es un copolímero del etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

A es bien sea un copolímero del etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, bien sea una poliolefina injertada por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

- 35 La poliolefina puede ser escogida entre las poliolefinas que pueden ser injertadas por un epóxido insaturado citadas más arriba.

Ejemplos de anhídridos de ácido carboxílico insaturado utilizables como constituyentes de A son particularmente anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico.

A título de ejemplo, se pueden citar los copolímeros del etileno de un (met)acrilato de alquilo, un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y los copolímeros del etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

5 La cantidad de anhídrido carboxílico insaturado puede ser hasta un 15% en peso del copolímero y la cantidad de etileno al menos 50% en peso.

Ventajosamente A es un copolímero del etileno, un (met)acrilato de alquilo y de un anhídrido carboxílico insaturado. Preferiblemente, el (met)acrilato de alquilo es tal como el alquilo que posee de 2 a 10 átomos de carbono.

El (met)acrilato de alquilo puede ser escogido entre los citados más arriba.

El MFI de A puede estar por ejemplo entre 0,1 y 50 (g/10 mn a 190°C bajo 2,16 kg).

10 Según la invención el compuesto B es un copolímero del etileno y de un (met)acrilato de alquilo. El (met)acrilato de alquilo puede ser escogido ventajosamente entre (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-octilo y acrilato de 2-etilhexilo.

La cantidad de (met)acrilato de alquilo es ventajosamente de 20 a 40%.

15 Según un primer aspecto de la invención, la composición presenta una relación en porcentaje en peso (A)/porcentaje en peso (A + B) de la mezcla comprendida entre 0,15 y 0,40, y preferiblemente entre 0,20 y 0,30.

La presente invención se relaciona igualmente con un procedimiento de preparación por extrusión de las composiciones mencionadas anteriormente. Se puede operar según dos modos de realización particulares:

- Por mezcla simultánea de PLA, de A y de B o,

- Por la realización sucesiva de dos etapas siguientes:

20 a) la mezcla de A + B, luego,

b) la mezcla de los productos provenientes de a) con el PLA.

Además, la invención se relaciona con la utilización de estas composiciones así como con las piezas u objetos fabricados a partir de tales composiciones.

25 A título no limitante, se puede citar la fabricación de piezas moldeadas por inyección, filmes y hojas extrudidas y eventualmente termoformadas, cuerpos huecos conformados por extrusión por soplado, recipientes tales como cajas...

Las piezas u objetos así obtenidos pueden sufrir una etapa de recocción, con el fin de controlar la cristalinidad.

Este control puede obtenerse igualmente por adición, en la composición según la invención o en el PLA, de un agente nucleante.

30 La invención se relaciona igualmente con una estructura multicapa que comprende una capa de la composición correspondiente a la invención y al menos una capa de un termoplástico escogido entre polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliamida (PA) y copolímero/alcohol vinílico (EVOH).

35 La presente invención se ilustra mediante ejemplos particulares de realización que van a ser descritos aquí a continuación. Se precisa que estos ejemplos no pretenden en ningún caso limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo:

Materiales utilizados:

El poliácido láctico o PLA es comercializado por Natureworks, bajo la referencia PLA2002D.

40 El compuesto A utilizado es un terpolímero de etileno (68% ponderal), de acrilato de metilo (AMe) (24% ponderal) y de metacrilato de glicidilo (GMA) (8% ponderal), que tiene un MFI igual a 6. Este terpolímero es comercializado por

Arkema Francia, bajo la referencia Lotader® AX8900.

El compuesto B utilizado es un copolímero de etileno (70% ponderal) y de butilacrilato (30% ponderal), que tiene un MFI comprendido entre 1,5 y 2,5. Este copolímero es comercializado por Arkema Francia bajo la referencia Lotril® 30BA02.

5 Características de las composiciones probadas:

- o Composición de referencia: ensayo 1: 100% PLA
- o Composición a título comparativo: ensayos 2 y 6 a 8

Ensayo 2: 80% PLA + 20% B

Ensayo 6: 80% PLA + 10% A + 10% B, si %A/% (A + B) = 0,5

10 Ensayo 7: 80% PLA + 15% A + 5% B, %A/% (A + B) = 0,75

Ensayo 8: 80% PLA + 20% A + 5% B, %A/% (A + B) = 1

- o Composiciones según la invención: ensayos 3 a 5

Ensayo 3: 80% PLA + 2% A + 18% B, sea %A/% (A + B) = 0,1

Ensayo 4: 80% PLA + 4% A + 16% B, sea %A/% (A + B) = 0,2

15 Ensayo 5: 80% PLA + 6% A + 14% B, sea %A/% (A + B) = 0,3

Modo de preparación de las diferentes composiciones:

Expansión múltiple:

20 Las composiciones son obtenidas por composición múltiple en una extrusora de doble tornillo L/D 30 provista de un sistema de desgasificación y de un corte con arandela, con un caudal de 15 kg y una velocidad de tornillo de 280 tr/min.

El perfil de temperatura utilizado es un perfil de temperatura creciente que va de 170°C a 200°C. La temperatura del material es de 220°C:

Antes de la expansión múltiple el PLA se secó durante 4 h a 70°C.

Molienda de las muestras:

25 Los gránulos se secaron y luego se molieron en una prensa de inyección tipo en las condiciones siguientes:

- Temperatura de manguito: 180/200°C
- Temperatura de molienda: 30°C
- Presión de inyección: 1200 bar
- Presión de mantenimiento: 700 bar

30 Las probetas normalizadas (80 x 10 x 4 mm³) así obtenidas se recocieron 30 min a 100°C bajo carga ligera.

Evaluación de las composiciones:

- Resistencia a los impactos en las probetas previamente cortadas del tipo Charpy según la norma ISO 179 931 Ae a 23°C y -40°C.
- Índices de fluidez (MFI) medidos según la norma ISO 1133-1981-F a una temperatura de 190°C y bajo un peso de

2,16 kg.

Los resultados de los ensayos se recapitulan en la Tabla 1 aquí más abajo.

Tabla 1

Prueba	1 (ref.)	2 (comp.)	3 (inv.)	4 (inv.)	5 (inv.)	6 (comp.)	7 (comp.)	8 (comp.)
PLA%	100	80	80	80	80	80	80	80
A%	0	0	2	4	6	10	15	20
B%	0	20	18	16	14	10	5	0
%A/% (A + 8)	-	-	0,1	0,2	0,3	0,5	0,75	1
Choc Charpy a 23°C (kJ/m2)	3,8	6,5	16,1	20,9	21,4	24,5	20,7	16,6
Choc Charpy a -40°C (kJ/m2)	3,7	5	5,1	5,6	5	3,8	3,9	3,2
MFI	2,9	2,4	1,9	1,9	1,7	1,05	1,4	1,0

- El ensayo 1 muestra claramente que el PLA es un material frágil que necesita un refuerzo a los impactos. Sirve de referencia.
- El ensayo 2 muestra que sin el compuesto A, el nivel de reforzamiento permanece débil, particularmente a 23°C.
- Los ensayos comparativos 6 a 8 corresponden a la invención divulgada en WO 2005/059031. Tales composiciones implican principalmente al compuesto A lo que lleva con un refuerzo a los impactos que satisfactorio a 23°C. Adicionalmente, no se observa ninguna mejora de la resistencia a los impactos a -40°C, incluso una ligera fragilización cuando el compuesto A se utiliza solo.
- Los ensayos 3, 4 y 5 corresponden a la invención. Tales composiciones comprenden más de 50% de compuesto B en la mezcla A + B lo que lleva a excelentes resistencias a los impactos a 23°C así como a -40°C. Además, estas composiciones permiten conservar una buena fluidez.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliácido láctico que comprende en peso:
- 60 a 97% de poliácido láctico (PLA) y,
 - 3 a 40% de una mezcla de compuestos A + B en la cual,
- 5 o A es un copolímero de etileno o de un monómero insaturado portador de al menos una función epóxido o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico, y eventualmente de metacrilato de alquilo.
- o B es un copolímero de etileno y de metacrilato de alquilo,
- presentando la dicha mezcla una relación % en peso (A)/(% en peso (A + B)) comprendida entre 0,10 y 0,49.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque A se escoge entre el terpolímero etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maléico y el terpolímero etileno-(met)acrilato de alquilo-metacrilato de glicidilo.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque A es un copolímero del etileno, del acrilato de metilo y del metacrilato de glicidilo.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque B es un copolímero del etileno y del acrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de isobutilo, de n-octilo o de 2-etilhexilo.
- 15 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la relación % en peso (A) / (% en peso (A + B)) de la mezcla está comprendida entre 0,15 y 0,40, y preferiblemente entre 0,20 y 0,30.
6. Procedimiento de preparación de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual la mezcla simultánea del PLA, de A y de B se realiza por extrusión.
- 20 7. Procedimiento de preparación de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual se realiza por extrusión:
- en una primera etapa la mezcla por extrusión de A + B y luego,
 - en una segunda etapa la mezcla por extrusión del producto proveniente de la primera etapa con el PLA.
- 25 8. Pieza u objeto obtenido a partir de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la pieza u objeto se realiza por un procedimiento escogido entre molienda, extrusión y termoformado.
9. Pieza u objeto según la reivindicación 8, cuya realización comprende además una etapa de recocción.
10. Estructura multicapa que comprende una capa de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 5 y al menos una capa de un termoplástico escogido entre polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliamida (PA), y copolímero etileno/alcohol vinílico (EVOH).

30

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

5 Documentos de patente citados en la descripción

- JP H09316310 B [0003]
- WO 2005059031 A [0004] [0047]