

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 107**

51 Int. Cl.:
B29C 55/00 (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05756031 .0**
96 Fecha de presentación: **08.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1755864**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES QUE PRESENTAN UNAS PROPIEDADES MECÁNICAS MEJORADAS.**

30 Prioridad:
09.06.2004 IT MI20040115

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2012

73 Titular/es:
NOVAMONT S.P.A.
VIA G. FAUSER, 8
28100 NOVARA, IT

72 Inventor/es:
BASTIOLI, Catia;
DEL TREDICI, Gianfranco y
GUANELLA, Italo

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 376 107 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

Procedimiento para la producción de películas biodegradables que presentan unas propiedades mecánicas mejoradas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de estiramiento en frío monoaxial o biaxial de una película soplada con el fin de producir películas biodegradables caracterizadas porque presentan unas propiedades mecánicas mejoradas.

10 La utilización de películas biodegradables para producir productos tales como bolsas para la recogida de residuos por categorías, bolsas para la compra, película de cobertura de suelo ("mulch film"), pañales, artículos de higiene y similares, ha crecido rápidamente en los últimos años. En particular, los productos derivados del tratamiento de películas biodegradables obtenidas a partir de almidón y composiciones basadas en poliéster son muy utilizados comercialmente en la actualidad. El motivo para esta mayor expansión de las mezclas basadas en almidón en el
15 ámbito de los materiales plásticos biodegradables se asocia en particular a la necesidad de utilizar materias primas derivadas de fuentes renovables.

Resulta importante intentar reducir el coste de estas películas con el fin de conseguir una penetración más rápida y generalizada de los materiales biodegradables en el mercado, también en vista de la creciente sensibilización social de los problemas relacionados con el desarrollo sostenible y ecocompatible.

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de películas biodegradables que permitan obtener productos con las propiedades apropiadas relacionadas con el rendimiento, limitando simultáneamente los costes de producción de dichas películas. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de estiramiento en frío monoaxial o biaxial para la producción de películas biodegradables que permita producir películas biodegradables caracterizadas porque presentan un grosor reducido y unas propiedades mecánicas superiores.

Los procedimientos para estirar las películas plásticas (es decir, las hojas con un grosor generalmente inferior a 200 μm) son conocidos: son procedimientos para orientar películas en una dirección longitudinal y/o transversal (películas orientadas y biorientadas) que permiten la distribución uniforme de las moléculas de polímero, influyendo sobre las propiedades mecánicas de la película en las diversas direcciones con el fin de incrementar la rigidez de la misma. La técnica anterior también describe procedimientos de estiramiento aplicados a películas biodegradables, en particular derivadas de composiciones basadas en almidón.

El documento EP 0 537 657 describe un procedimiento de estirado de películas monocapa o multicapa con por lo menos una capa compuesta de almidón procesable termoplásticamente, en el que la película se estira monoaxial o biaxialmente con una proporción de estiramiento de entre 1:4 y 1:10, preferentemente de entre 1:6 y 1:8,5, y todavía más preferentemente con una proporción de entre 1:7 y 1:7,5. El procedimiento de estiramiento se lleva a cabo en una película esencialmente anhidra a medida que los polímeros iniciales se secan previamente a la fusión o deshidratación durante la extrusión. El estiramiento se lleva a cabo (ver la Tabla 1 del documento EP 0 537 657) en un intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 90°C y 130°C. A proporciones de estiramiento inferiores a 1:4, las propiedades de la película se degradan significativamente. Este procedimiento proporciona genéricamente la posibilidad de realizar estiramientos a temperatura ambiente, aunque en todo caso y únicamente con una mezcla basada en almidón anhidro y a proporciones de estiramiento de por lo menos 1:4. Por lo tanto, el procedimiento descrito en la presente memoria resulta costoso desde el punto de vista del consumo de energía. Además, las películas estiradas obtenidas según dicho procedimiento, aunque muestran un incremento de los valores de resistencia a la tracción máxima, muestran un incremento considerable de los valores del módulo elástico, con lo que estas películas resultan particularmente rígidas, aunque frágiles y con una baja resistencia al desgarro.

El documento WO 97/22459 da a conocer un procedimiento para producir polihidroxialcanoato (PHA) orientado, que comprende un primer estiramiento a una temperatura inferior a 60°C, y un segundo estiramiento a una temperatura de entre 60°C y 110°C. El estiramiento final se lleva a cabo antes de que el polímero se haya solidificado por completo; el grado del primer estiramiento es incompleto, para permitir un estiramiento adicional.

El documento WO 01/30893 da a conocer un procedimiento para producir productos poliméricos mediante el estiramiento de composiciones que comprenden un polihidroxialcanoato biodegradable a una temperatura de entre ($T_g + 20^\circ\text{C}$) y ($T_m - 20^\circ\text{C}$). Debido a que la T_m del polímero relevante generalmente es superior a 100°C, se infiere que el procedimiento de estiramiento también puede llevarse a cabo a una temperatura superior a 80°C.

Puede apreciarse que los procedimientos de estiramiento descritos en dichos dos documentos de patente se llevan a cabo a una temperatura relativamente alta, tal como es conocido en la técnica. Esto implica un consumo de energía significativo.

Las desventajas mencionadas anteriormente son inesperadamente superadas por el procedimiento según la reivindicación 1 de la presente invención, en el que una película biodegradable, tras su producción mediante soplado

de burbuja, se somete a un procedimiento de estiramiento en frío con una proporción de estiramiento superior a 1:1 e inferior a 1:4, en particular de entre 1:1,2 y 1:3, y todavía más particularmente de entre 1:1,5 y 1:2,5, permitiendo dicho procedimiento incrementar los valores de resistencia a la tracción máxima y del límite elástico, y mantener el módulo elástico y la resistencia a la punción en valores más o menos constantes.

5 Dentro del alcance de la presente invención, el estiramiento en frío está considerado como el estiramiento que se lleva a cabo en el material polimérico biodegradable no fundido. Más concretamente, el estiramiento en frío, haciendo referencia a películas con un grosor inferior a 70 μm , está concebido como el estiramiento que se lleva a cabo a una temperatura de entre 10°C y 50°C, preferentemente de entre 15°C y 40°C, y todavía más
10 preferentemente de entre 20°C y 30°C. Para películas con un grosor superior a 70 μm , las temperaturas necesarias para el estiramiento en frío pueden exceder los intervalos mencionados anteriormente. El procedimiento según la presente invención se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente aunque, dependiendo del grosor de las películas que deben someterse a estiramiento y la composición del material polimérico biodegradable, de hecho puede resultar necesario el calentamiento para inducir el procedimiento de estiramiento y convertirlo en homogéneo.

15 El procedimiento de estiramiento en frío según la presente invención puede implementarse en diversos tipos de película, por ejemplo en películas de una única hoja, en películas de un único pliegue o directamente en películas tubulares. El procedimiento de estiramiento en frío según la presente invención de hecho puede implementarse tanto en discontinuo como en línea con el procedimiento de soplado de burbuja. En el caso de que el procedimiento se
20 lleve a cabo en línea con el procedimiento de soplado de burbuja, lo anterior tiene lugar pasada la línea de refrigeración, es decir, posteriormente a la altura en que se ha solidificado la burbuja. En este caso, también pueden utilizarse procedimientos de soplado de doble burbuja.

25 Las películas biodegradables obtenidas con el procedimiento según la presente invención resultan particularmente adecuadas para la utilización en diversos campos de aplicación, por ejemplo para bolsas para la compra, películas para artículos de higiene y películas de cobertura de suelo.

30 El procedimiento según la presente invención se refiere a películas producidas a partir de materiales poliméricos biodegradables. Los materiales poliméricos biodegradables que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención pueden ser de diversa naturaleza, tales como, por ejemplo, poliésteres alifáticos biodegradables, poliésteres alifático-aromáticos, polihidroxialcanoatos, polihidroxiácidos y poliesteramidas. Resultan particularmente preferidos los polímeros biodegradables que muestran valores del módulo (medido en películas sopladas de un grosor de 30 μm) comprendidos en el intervalo de entre 40 y 300 MPa, preferentemente de entre 60 y 250 MPa, y más preferentemente de entre 100 y 200 MPa. En la presente descripción, biodegradabilidad se refiere a la
35 biodegradabilidad según la norma EN 13432.

Resultan particularmente adecuadas para someterse al procedimiento de la invención las películas producidas a partir de composiciones con por lo menos un derivado polisacárido y por lo menos un polímero biodegradable, en particular un polímero alifático o alifático-aromático biodegradable procedente de un ácido dicarboxílico/diol y/o ácido
40 hidroxil. El término polisacárido comprende, en particular, almidón, celulosa y derivados de la misma (tales como, por ejemplo, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato-propionato de celulosa y butirato de celulosa) y alginatos. Los polisacáridos pueden combinarse también con proteínas.

45 Resultan particularmente preferidas las películas producidas a partir de una composición que contiene almidón y por lo menos un polímero alifático o alifático-aromático biodegradable a partir de ácido dicarboxílico/diol y/o ácido hidroxil.

50 Son ejemplos de diácidos, los ácidos succínico, oxálico, malónico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, undecanoico, dodecanoico, azelaico, sebácico y brasílico. Resultan particularmente preferidos los ácidos adípico, azelaico, sebácico y brasílico o las mezclas de los mismos.

Los glicoles específicos son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, neopentilglicol, politetrametilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ciclohexanodiol. Los compuestos pueden utilizarse solos o en una
55 mezcla. Entre los ácidos hidroxil típicos se incluyen los ácidos glicólico, láctico, 3-hidroxi-butírico, 4-hidroxi-butírico, 3-hidroxi-valérico, 4-hidroxi-valérico, 6-hidroxi-caproico, y también se incluyen ésteres cíclicos de ácidos hidroxicarboxílicos, tales como glicólido, dímeros de ácido glicólico, ϵ -caprolactona y ácido 6-hidroxi-caproico.

60 Con respecto a la parte aromático, el polímero biodegradable utilizado en las películas sometidas al procedimiento según la presente invención preferentemente contiene un compuesto aromático polifuncional, tal como un ácido ftálico, en particular ácido tereftálico, bisfenol A, hidroquinona y similares.

65 El polímero alifático o alifático-aromático biodegradable puede ser ventajosamente un copoliéster termoplástico del tipo saturado-insaturado obtenido a partir de ácidos dicarboxílicos, dioles y ácidos insaturados de origen tanto natural como sintético.

El polímero alifático o alifático-aromático biodegradable puede obtenerse con pesos moleculares elevados mediante la adición de diversos peróxidos orgánicos durante el curso de su tratamiento con peróxido durante la extrusión.

5 Resultan particularmente preferidos los polímeros con la parte aromática constituida por ácido tereftálico y la parte alifática constituida por dioles, diácidos y/o ácidos hidroxilados, con cadena alifática C₂-C₂₀ ramificada y lineal (en caso necesario con una cadena extendida con isocianatos, anhídridos o epóxidos), y en particular poliésteres basados en el ácido tereftálico, el ácido adípico o el ácido sebácico, o ácido azelaico y butanodiol.

10 Son polímeros particularmente preferidos, el polibutilenadipato-cotereftalato producido por BASF A.G. y comercializado con la marca comercial Ecoflex[®] y el polibutilenadipato-cotereftalato producido por Eastman bajo la marca comercial Eastarbio[®].

15 Haciendo referencia al componente almidón de las películas que deben someterse al procedimiento según la presente invención, el término almidón se refiere a almidón nativo, preferentemente almidón de maíz, patata, tapioca, arroz, trigo o guisante, y también al almidón con un contenido elevado de amilosa y a almidones "cerosos". También puede utilizarse harina, sémolas, almidones modificados física y químicamente tales como almidones etoxilados, almidones oxipropilados, almidones acetato, almidones butirato, almidones propionato, almidones catiónicos, almidones oxidados, almidones reticulados, almidones gelatinizados, almidones desestructurados y almidones acomplejados con estructuras de polímero. Resultan particularmente preferidas las películas basadas en almidón desestructurado.

25 Ventajosamente, la mezcla para producir la película puede contener uno o más plastificadores. Son plastificadores adecuados, por ejemplo, los indicados en el documento EP 0 575 349, cuyo contenido se considera incorporado en la presente invención. Resultan particularmente adecuados el glicerol, sorbitol, manitol, eritritol, alcohol polivinílico de bajo peso molecular, así como los derivados oxietilados y oxipropilados de los compuestos anteriormente indicados, citratos y acetinas. Las composiciones iniciales también pueden contener aditivos adecuados, tales como agentes lubricantes o dispersantes, pigmentos, rellenos, etc.

30 Las películas que resulta adecuado someter al presente procedimiento pueden ser tanto monocapa como multicapa. En el caso de las películas multicapa, dichas películas pueden estar constituidas por como mínimo una capa de material basado en el almidón y por como mínimo una capa de poliéster biodegradable puro o mezclado con otros poliésteres.

35 El procedimiento de estiramiento en frío según la presente invención permite producir películas biodegradables de grosor reducido y con propiedades mecánicas notables. Por lo tanto, estas películas resultan útiles para producir productos tales como todos los tipos y formas de bolsa, en particular bolsas para la recogida de residuos por categorías, bolsas para la compra, película de cobertura de suelo, pañales y artículos de higiene. En particular, resulta posible producir películas estiradas de un grosor comprendido en el intervalo de entre 5 y 60 µm, preferentemente de entre 6 y 40 µm y todavía más preferentemente de entre 8 y 30 µm.

45 Debido a los elevados valores de límite elástico, las películas producidas según el presente procedimiento resultan particularmente ventajosas para la producción de bolsas para la compra. Las películas producidas según el presente procedimiento también pueden utilizarse ventajosamente como soportes externos de grosor reducido en pañales, como capas exteriores perforadas en artículos de higiene y como películas para materiales de embalaje externo primario y secundario.

Ejemplo 1

50 Se alimentó una composición constituida de:

Almidón de maíz	29,5%
Polibutilenadipato-co-tereftalato (47% tereftalato, 53% adipato; MFI=2,5 dl/g)	64,0%
Glicerol	6,2%
Erucamida	0,3%

55 con adición de 2,2% de agua, a un unidad de procesamiento de película soplada, obteniendo una película de un grosor de aproximadamente 31 µm. Dicha película se sometió a continuación a un procedimiento de estiramiento a temperatura ambiente (23°C, humedad relativa del 50%) y con diversas proporciones de estiramiento, en particular 1:2, 1:3 y 1:4.

La figura 1 muestra las curvas de carga-deformación de dichas películas estiradas y de la película no modificada.

60 La figura 2 muestra un detalle ampliado de la parte inicial de la curva respecto a la película estirada con una proporción de 1:2, que presenta una tendencia bimodal característica.

ES 2 376 107 T3

Las figuras 3, 4 y 5, por el contrario, muestran los gráficos respecto a los valores de los ensayos de resistencia a la tracción máxima, límite elástico y módulo realizados en dichas películas.

5 Finalmente, la tabla 1 muestra los valores de los ensayos mecánicos respecto a la película no modificada, con grosores de 31 μm y 19 μm , en comparación con los valores de la película estirada en frío de 31 μm a diferentes temperaturas y con una proporción de estiramiento de 1:2 hasta alcanzar un grosor de 19 μm .

10 Los ensayos para determinar la resistencia a la tracción, el límite elástico y el módulo se llevaron a cabo según la norma ASTM D 882. El ensayo de resistencia a la punción, por el contrario, se llevó a cabo en un espécimen con un diámetro de 7,6 cm situado en un soporte anular. El punzón con una cabeza semicircular presentaba un $\varnothing=3$ mm. La película se sometió a ensayo a 23°C y humedad relativa del 50% con el punzón a una velocidad de 1 m/s. La película también se había estirado a 15°C y a 45°C. Los datos proporcionados a continuación demuestran que el procedimiento de estiramiento según la presente invención permite obtener un notable incremento de las propiedades mecánicas en comparación con la película biodegradable no estirada.

15

Tabla 1

Tipo de película	Resistencia a la tracción σ_b (MPa)	Límite elástico σ_y (MPa)	Módulo E (MPa)	Ensayo de punción E_{n_b} (J/mm)
NFOIU 31 μm	25	11	135	1,81
NFOIU 19 μm	21	9	130	1,72
NFOIU 19 μm procedente de película de 31 μm estirada (a 23°C)	46	24	140	1,84
NFOIU 19 μm procedente de película de 31 μm estirada (a 15°C)	42	21	138	1,82
NFOIU 19 μm procedente de película de 31 μm estirada (a 45°C)	49	26	143	1,85

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir películas plásticas biodegradables mejoradas, que comprende producir una película plástica biodegradable con un grosor inferior a 70 µm mediante soplado de burbuja y someter a continuación dicha película a estiramiento monoaxial o biaxial con una proporción de estiramiento comprendida en el intervalo de 1:1 a 1:4, caracterizado porque dicho estiramiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta una proporción de estiramiento de 1:1,5 a 1:3.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta una proporción de estiramiento de 1:1,5 a 1:2,5.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estiramiento de dichas películas plásticas biodegradables con un grosor inferior a 70 µm se lleva a cabo a temperaturas de entre 15°C y 40°C.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estiramiento de dichas películas plásticas biodegradables con un grosor inferior a 70 µm se lleva a cabo a temperaturas de entre 20°C y 30°C.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el estiramiento se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película biodegradable se produce a partir de uno o más materiales poliméricos biodegradables seleccionados de entre el grupo constituido por poliésteres alifáticos biodegradables, poliésteres alifático-aromáticos biodegradables, polihidroxialcanatos biodegradables, polihidroxiácidos biodegradables y poliesteramidas biodegradables.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película biodegradable se produce a partir de composiciones que comprenden por lo menos un derivado polisacárido y por lo menos un polímero biodegradable.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho polímero biodegradable es un poliéster alifático o alifático-aromático derivado a partir de ácido dicarboxílico/diol y/o ácido hidroxi.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha película se produce a partir de una composición que comprende almidón y por lo menos un poliéster alifático o alifático-aromático biodegradable de ácido dicarboxílico/diol y/o ácido hidroxi.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la parte aromática del poliéster biodegradable comprende ácido tereftálico y la parte alifática comprende un diol/diácido.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha parte alifática comprende ácido adípico o ácido sebáico o ácido azelaico y butanodiol.
- 65 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película sometida a estiramiento es una película de una sola hoja o de un solo pliegue o tubular.
14. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicha película es una película multicapa que comprende por lo menos una capa a base de almidón y por lo menos una capa de poliéster biodegradable tal cual o mezclada con otros poliésteres.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de estiramiento en frío de la película biodegradable se implementa en discontinuo o en línea con el procedimiento de soplado de burbuja de dicha película.
16. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el procedimiento de estiramiento en línea con el procedimiento de soplado de burbuja tiene lugar más allá de la línea de refrigeración.
17. Películas estiradas con un grosor comprendido entre 5 y 60 µm, producidas a partir de uno o más materiales poliméricos biodegradables seleccionados de entre poliésteres alifáticos biodegradables, poliésteres alifático-aromáticos, poliesteramidas, que muestran valores de módulo comprendidos entre 40 y 300 MPa, siendo dichas películas estiradas producidas según el procedimiento de estiramiento en frío descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
18. Películas estiradas según la reivindicación 17, con un grosor comprendido entre 6 y 40 µm.
19. Películas estiradas según la reivindicación 17, con un grosor comprendido entre 8 y 30 µm.

- 5 20. Bolsas, en particular bolsas para la recogida de residuos por categorías, bolsas para la compra, película para la cobertura de suelo, pañales, artículos de higiene, películas para materiales de embalaje externo primario y secundario producidos a partir de películas biodegradables estiradas en frío producidas a partir de uno o más materiales poliméricos biodegradables seleccionados de entre poliésteres alifáticos biodegradables, poliésteres alifático-aromáticos, poliesteramidas, que muestran valores de módulo comprendidos entre 40 y 300 MPa, siendo dichas películas biodegradables estiradas en frío producidas según el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 10 21. Películas estiradas según la reivindicación 17, en las que dicho material polimérico biodegradable se encuentra en composiciones con por lo menos un derivado polisacárido.
22. Bolsas según la reivindicación 20, en las que dicho material polimérico biodegradable se encuentra en composiciones con por lo menos un derivado polisacárido.

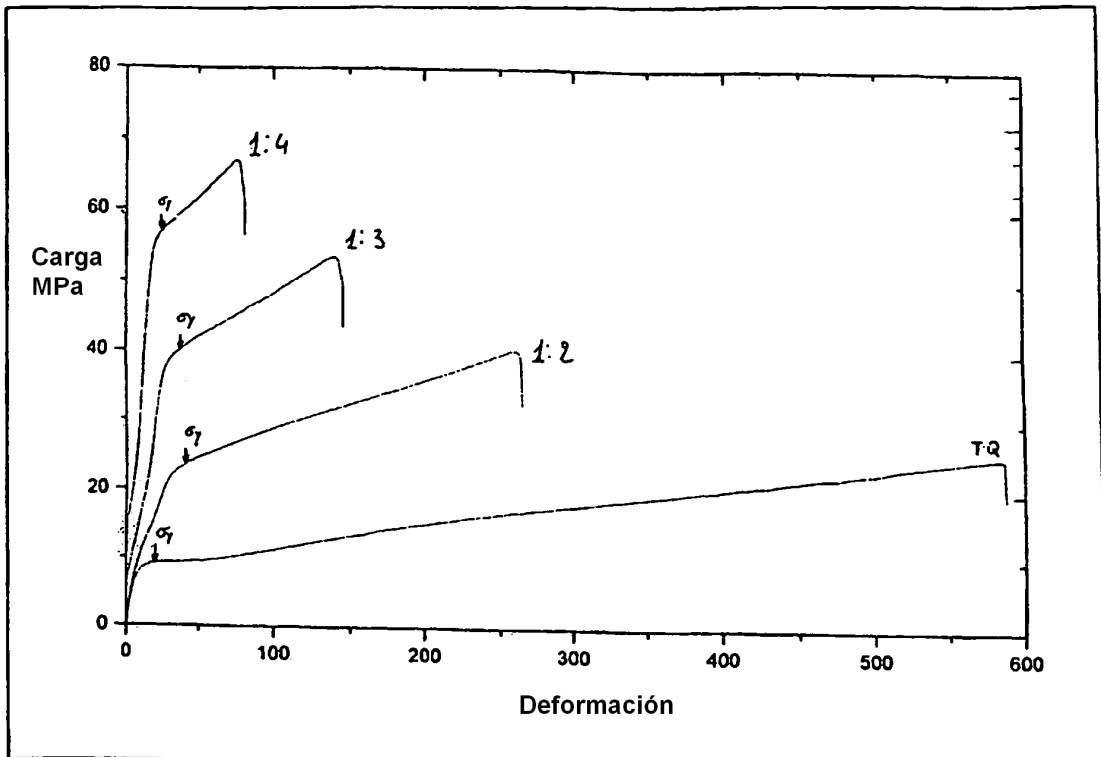


Fig. 1

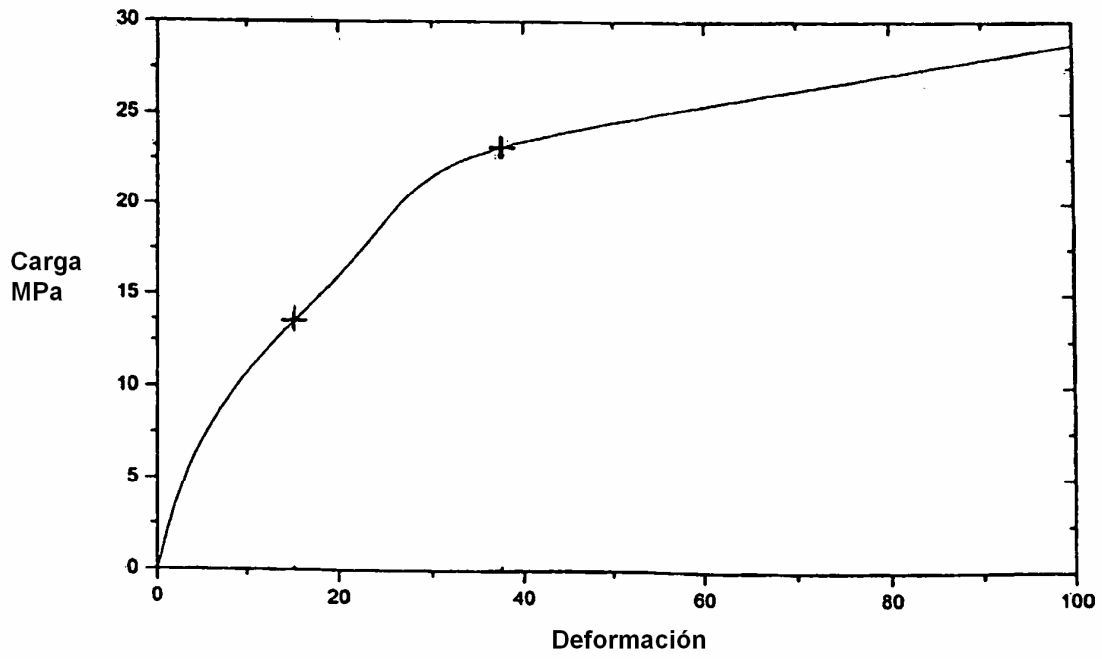


Fig. 2

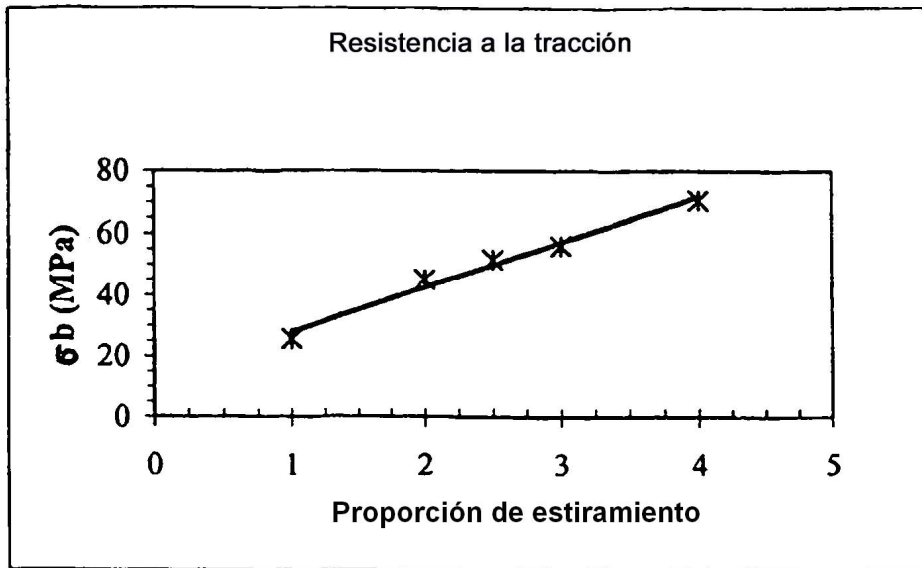


Fig. 3

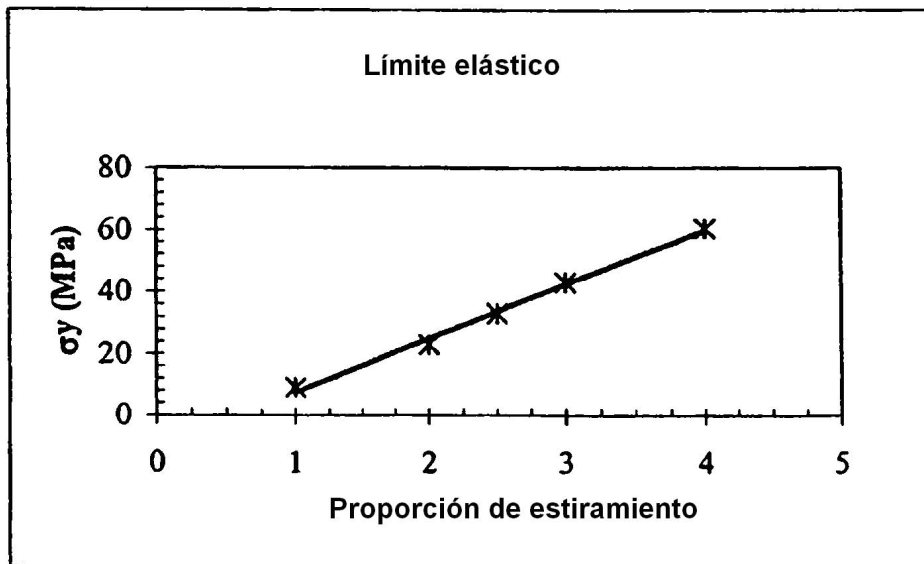


Fig. 4

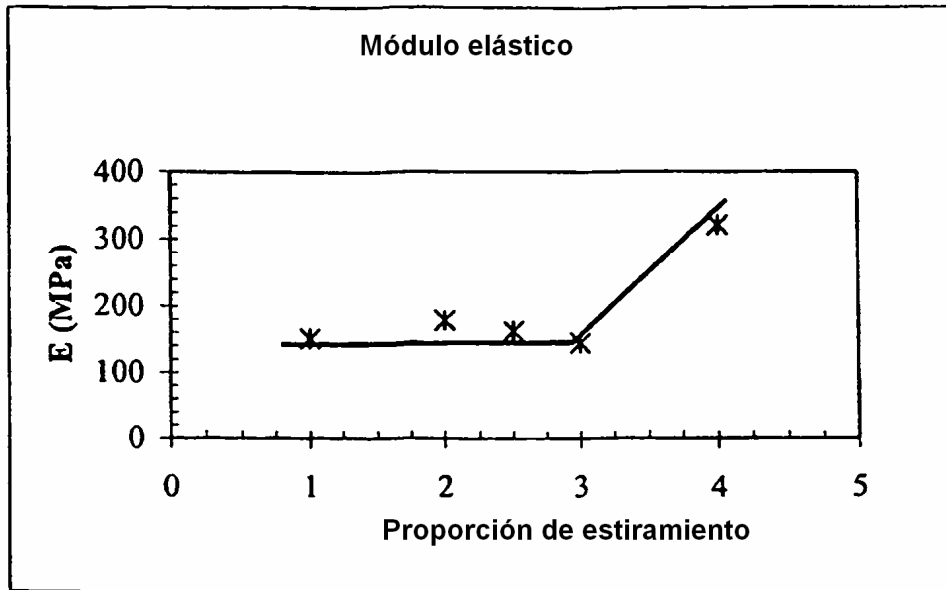


Fig. 5