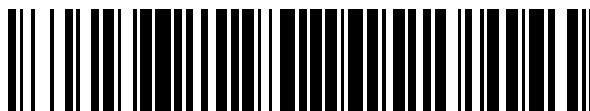


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 530**

51 Int. Cl.:
C08L 67/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10158541 .2**
96 Fecha de presentación: **26.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2202274**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **Composiciones biodegradables a base de almidón nanoparticulado**

30 Prioridad:
27.09.2006 IT MI20061844

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

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

72 Inventor/es:
Bastioli, Catia;
Floridi, Giovanni y
Del Tredici, Gianfranco

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 382 530 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

Composiciones biodegradables a base de almidón nanoparticulado.

5 La presente invención se refiere a composiciones multifásicas biodegradables a base de almidón susceptibles de transformarse en películas flexibles con propiedades de tracción longitudinales a 23°C y un 50% de humedad relativa que dan lugar a un factor K superior a 28, preferentemente superior a 30 y aún más preferentemente superior a 33, el cual se define del modo siguiente:

$$10 \quad K = (\text{carga de rotura}) \times (\text{módulo de Young}) \times (\text{energía de rotura}) / 1.000.000$$

expresándose la carga de rotura y el módulo de Young en MPa y la energía de rotura en kJ/m². Estas películas no experimentan ningún fenómeno de desgarro transversal incluso a una humedad relativa inferior al 20% y a 23°C, y son particularmente adecuadas para la producción de bolsas y embalajes muy resistentes. Estas propiedades son particularmente destacables si se tiene en cuenta que se refieren a películas obtenidas sin estirado posterior a su formación.

Las composiciones según la presente invención son insolubles en agua y no dispersables en agua según la norma UNI 10956 o EN 14987.

20 Particularmente, la presente invención se refiere a composiciones multifásicas biodegradables que comprenden, por lo menos dos fases:

5 (a) una fase continua compuesta por una matriz formada por lo menos por un polímero hidrófobo resistente incompatible con el almidón, seleccionándose dicho polímero de entre la clase de los poliésteres de tipo diácido-diol;

(b) una fase homogéneamente dispersada de almidón nanoparticulado con un tamaño de partícula promedio inferior a 0,25 µm, preferentemente inferior a 0,20 µm y aún más preferentemente inferior a 0,18 µm;

30 siendo el factor K superior a 28, preferentemente superior a 30 y aún más preferentemente superior a 33.

El tamaño de las partículas de almidón se mide en su sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, en cualquier caso, con respecto a la dirección de salida del material. Por consiguiente, el tamaño de una partícula de almidón se mide en la forma bidimensional que resulta de su sección transversal.

35 El tamaño de partícula promedio de las partículas de almidón se calcula como el promedio en número (o aritmético) del tamaño de las partículas.

Si se trata de una partícula esférica, el tamaño de partícula corresponde al diámetro de un círculo.

40 Si se trata de una partícula no esférica, el tamaño (d) de la partícula se calcula según la siguiente fórmula:

$$d = \sqrt{d_1 \cdot d_2}$$

45 en la que d₁ es el diámetro menor y d₂ el diámetro mayor de la elipse en la que se puede inscribir o a la cual se puede aproximar la partícula en cuestión.

Preferentemente, las composiciones según la presente invención presentan una distribución de las partículas de almidón del tipo siguiente:

- 50 - el tamaño del 80% de las partículas de almidón es inferior a 0,35 µm;
- el área de dicho 80% de partículas de almidón es superior a 45% con respecto al área total de las partículas de almidón;

55 Son particularmente preferentes según la presente invención las composiciones que presentan una distribución de las partículas de almidón del tipo siguiente:

- 60 - el tamaño del 80% de las partículas de almidón es inferior a 0,25 µm;
- el área de dicho 80% de partículas de almidón es superior al 50% con respecto al área total de las partículas de almidón.

Una desventaja de las bolsas biodegradables a base de almidón disponibles actualmente en el mercado es la falta de uniformidad de sus propiedades mecánicas, particularmente la resistencia al desgarro, en las direcciones transversal y longitudinal. Mayoritariamente, las bolsas para la compra con un tamaño de 60 x 60 cm utilizadas por los grandes comercios están fabricadas en PE y tienen un espesor de aproximadamente 18-20 μm , a pesar de que, con dicho espesor, las películas biodegradables a base de almidón son demasiado blandas o demasiado frágiles para soportar ciertos límites de peso (en concreto, 10 kg). Estas limitaciones se hacen particularmente evidentes en condiciones de humedad baja.

Ahora, el problema técnico mencionado anteriormente ha quedado solucionado con las composiciones biodegradables a base de almidón según la presente invención, que, al presentar una carga elevada, un módulo superior al de un LDPE normal y una tenacidad extremadamente alta en las dos direcciones, sin ningún desplazamiento transversal, son particularmente ventajosas para la producción de películas finas.

De hecho, las composiciones biodegradables según la presente invención permiten obtener bolsas con espesores del orden de 18-20 μm , e incluso inferiores a 18 μm si es necesario para una aplicación práctica; dicho de otro modo, con espesores comparables a las bolsas hechas con polietileno de densidad media. También se pueden obtener bolsas con "asas de lazo" con un tamaño de aproximadamente 70 x 70 cm y un espesor del orden de 50 μm , el mismo que en las bolsas con asas de lazo de LDPE.

Las composiciones según la presente invención son biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

Particularmente, los materiales según la presente invención comprenden:

(a) con respecto a la matriz hidrófoba, por lo menos un polímero termoplástico resistente incompatible con el almidón en la fase continua en una cantidad comprendida entre el 55 y el 95%, preferentemente entre el 58 y el 90%, más preferentemente entre el 60 y el 85%, y aún más preferentemente entre el 62 y el 80%.

(b) con respecto a la fase de almidón dispersada, por lo menos un almidón nanoparticulado desestructurado en un porcentaje comprendido entre el 5 y el 45%, preferentemente entre el 10 y el 42%, más preferentemente entre el 15 y el 40%, y aún más preferentemente entre el 20 y el 38%.

Para obtener un material con una carga de rotura y una tenacidad superiores a las de los materiales descritos en la técnica anterior en las dos direcciones transversal y longitudinal, es necesario utilizar determinadas proporciones en peso de los diversos componentes y aplicar un proceso en extrusora o en cualquier otra máquina capaz de proporcionar unas condiciones de temperatura y cizallamiento que permitan la reducción de las fases dispersadas en partículas muy pequeñas.

Por regla general, los sistemas de extrusión más adecuados son los que utilizan husillos de laminación con una relación entre los diámetros máximo y mínimo del husillo inferior a 1,6, y más preferentemente inferior a 1,4.

Con respecto a la matriz hidrófoba, en la presente memoria se tienen en cuenta los poliésteres resistentes de diácido-diol, es decir, los poliésteres caracterizados por un módulo inferior a 200 MPa y un alargamiento a la rotura superior al 500%, tales como los poliésteres aromáticos alifáticos de diácido/diol del tipo descrito en los documentos EP 559 785 (Eastman), EP 792 309 (BASF) y WO 2006/097353 (Novamont). Dentro de los límites indicados, también se tienen en cuenta los poliésteres alifáticos de diácido/diol del tipo descrito en el documento EP 1 117 738.

El documento WO 98/20073 A (NOVAMONT SPA [IT]; BASTIOLI CATIA [IT]; BELLOTTI VITTORIO [IT]; CELLA), del 14 de mayo de 1998 (14-05-1998), se refiere a composiciones multifásicas biodegradables, y a la correspondiente película que comprende una fase de poliéster continua y almidón dispersado en la misma, que exhiben buenas propiedades mecánicas, aunque con un factor K menor de 28.

Son particularmente preferentes los poliésteres en los que el resto diácido se selecciona, por lo menos, de entre uno de los siguientes diácidos: ácido succínico, adípico, azelaico, sebácico, undecandioico, dodecandioico, brasílico o mezclas de los mismos.

Resultan aún más preferentes los poliésteres de diácido-diol en los que el resto diácido comprende, además de los diácidos mencionados anteriormente, diácidos aromáticos.

Dichos ácidos aromáticos se seleccionan de entre el grupo constituido por los compuestos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico. Dichos ácidos aromáticos están presentes en una cantidad comprendida entre el 49 y el 66% en moles, preferentemente entre el 49,5 y el 63% en moles, aún más preferentemente entre el 50 y el 61% en moles, con respecto a la cantidad total de componentes ácidos.

Durante el proceso de síntesis polimérica, se pueden incorporar diversos aditivos, tales como policarbodiimidas, resinas poliepoxicas, peróxidos y oxazolininas. Particularmente, se pueden incorporar ventajosamente resinas

poliepoxídicas como aditivos a fin de estabilizar la composición multifásica frente a la hidrólisis. Son particularmente preferentes las resinas de tipo glicidilo. Resulta aún más preferente el BADGE (éter diglicidílico de bisfenol A).

5 Con respecto a la fase de almidón, se incluyen todos los almidones nativos, tales como los de patata, maíz, tapioca, guisante, arroz, trigo, así como almidones con un contenido elevado de amilosa, preferentemente con más del 30% en peso de amilosa, y almidones cerosos. Son preferentes las composiciones que contienen almidón desestructurado.

10 Los almidones como el de maíz y el de patata, susceptibles de desestructurarse fácilmente y que presentan pesos moleculares iniciales elevados, se han revelado particularmente ventajosos.

Es particularmente preferente la utilización de almidón de maíz y de patata.

15 En cuanto al almidón desestructurado, se hace referencia en el presente documento al contenido de los documentos EP-0 118 240 y EP-0 327 505, entendiéndose como almidón procesado de tal modo que no contiene esencialmente "cruces de Malta" observado en un microscopio óptico de luz polarizada ni "imágenes fantasma" observado en un microscopio óptico de contraste de fases.

20 Además, se pueden utilizar parcialmente grados de almidón modificados física o químicamente, tales como almidones etoxilados, almidones oxipropilados, acetatos de almidón, butirato de almidón, propionatos de almidón, con un grado de sustitución comprendido entre 0,1 y 2, almidones catiónicos, almidones oxidados, almidones reticulados o almidones gelificados.

25 Las composiciones según la presente invención muestran asimismo buenas propiedades si se utilizan mezclas de almidón en las que el mismo no está fuertemente complejado. Con respecto a la complejación del almidón, debe considerarse que se incorpora el contenido del documento EP-0 965 615 A1 a la presente descripción. La presencia de complejos de almidón con un polímero hidrófobo resistente incompatible con el almidón se puede demostrar mediante la presencia de un pico en el intervalo 13-14° de la escala 2 theta en los espectros de difracción de rayos X. Según la presente invención, la expresión "composiciones en las que el almidón no está fuertemente complejado" se refiere a composiciones en las que la relación H_c/H_a entre la altura de pico (H_c) en el intervalo 13-14° del complejo y la altura de pico (H_a) del almidón amorfo que aparece aproximadamente a 20,5° es menor de 0,15 e incluso menor de 0,07.

35 Las composiciones según la presente invención pueden contener otras fases dispersadas, compuestas, por ejemplo, por polímeros rígidos, particularmente polihidroxicanoatos como el ácido poliláctico o el ácido poliglicólico. Son particularmente preferentes los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen, por lo menos un 75% de ácido L-láctico o D-láctico, o combinaciones de los mismos, con un peso molecular M_w mayor de 70.000 y un módulo mayor de 1.500 MPa. Estos polímeros también pueden estar plastificados.

40 En la fase de formación de la estructura multifásica de las presentes composiciones biodegradables, debe estar presente como mínimo un plastificante para que el almidón proporcione propiedades reológicas adecuadas a fin de reducir al mínimo el tamaño de la fase de almidón. Dicho plastificante puede ser simplemente agua (incluso el agua contenida en el almidón nativo, sin necesidad de ninguna adición), o plastificantes de autoebullición o poliméricos. Por regla general, la cantidad de plastificante se elige teniendo en cuenta las necesidades reológicas y del sistema de mezclado.

45 En cualquier caso, los plastificantes se pueden añadir en una cantidad menor del 10% relativa a los componentes (A + B). Además del agua, son ejemplos de plastificantes que se pueden utilizar en las composiciones según la presente invención los descritos en el documento WO 92/14782, siendo el glicerol un plastificante particularmente preferente.

50 Son preferentes las composiciones que contienen agua como único plastificante. Son particularmente preferentes las composiciones que contienen como único plastificante el agua presente en el almidón nativo. En las presentes composiciones biodegradables también se pueden incorporar diversos aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes anti-UV, estabilizantes térmicos y antihidrólisis, extensores de cadena, retardadores de llama, agentes de liberación lenta, sustancias de relleno inorgánicas u orgánicas, tales como fibras naturales, agentes antiestáticos, agentes humectantes, colorantes, lubricantes o agentes de compatibilización entre las diversas fases.

55 Son ejemplos de estabilizantes antihidrólisis las policarbodiimidias y las resinas epoxídicas.

60 Entre las policarbodiimidias particularmente preferentes se encuentran las policarbodiimidias alifáticas.

Entre las resinas epoxídicas particularmente preferentes se encuentran los polimetacrilatos epoxidados, particularmente del tipo glicidilo. La más preferente es un poli(metacrilato de epoxipropilo).

65

Entre los ejemplos de extensores de cadena se incluyen los peróxidos. Entre los peróxidos, son particularmente preferentes los peróxidos orgánicos.

Gracias a la fase de almidón nanoparticulado dispersada, las composiciones multifásicas biodegradables según la presente invención son particularmente adecuadas para transformarse en películas flexibles con un módulo elevado y, al mismo tiempo, provistas de isotropía en las dos direcciones longitudinal y transversal, particularmente en cuanto a su resistencia al desgarro. Dichas películas son particularmente adecuadas para producir bolsas y embalajes capaces de soportar cargas pesadas sin sufrir deformaciones graves y sin que se produzcan fracturas transversales.

Las películas obtenidas a partir de la composición multifásica biodegradable según la presente invención también se pueden utilizar para hacer sacos y bolsas para el transporte de productos, películas y bolsas para el envasado de alimentos, películas extensibles, termorretráctiles, películas para bandas adhesivas, para bandas de pañales desechables y para bandas de colores decorativas. Otras aplicaciones principales son envases para ensilado, bolsas transpirables para frutas y verduras, bolsas para el pan y otros productos alimenticios, películas para cubrir paquetes de carne, queso y otros alimentos, y envases de yogurt.

Por sus propiedades, las composiciones multifásicas biodegradables según la presente invención también pueden tener aplicación en el campo de las telas tejidas y no tejidas para ropa, fibras coextrudidas y productos higiénicos e industriales de unión por hilatura, así como en redes de pesca o redcillas para frutas y verduras.

A continuación, la presente invención se ilustra haciendo referencia a algunos ejemplos no limitativos de la misma.

Ejemplos

Tabla 1

Ejemplo	ALMIDÓN DE PATATA	ECOFLEX	H ₂ O	LUBRICANTE
1	32	74	0	0,3
2	32	74	3	0,3

Las composiciones se expresan en partes. Ecoflex® es un adipato-co-tereftalato de polibutileno producido por BASF AG.

Las composiciones indicadas en la tabla 1 se introdujeron en una extrusora de corrotación con L/D = 36 y 60 mm de diámetro con 9 zonas de calentamiento.

Los parámetros de extrusión son los siguientes:

RPM: 140
 Caudal: 40 kg/hora
 Perfil de temperaturas: 60-140-175-180x4-155x2°C
 Relación de diámetros del husillo (diám. máx./diám. mín.): 1,31-1,35
 Relación entre las zonas de transporte y de mezclado: 2:1 1
 Desgasificación en zona 8 de 10
 Contenido final de agua del gránulo igual al 0,8%

Con las composiciones de la tabla 1 se formaron películas en una máquina Ghioldi de 40 mm, abertura de la matriz = 1 mm, caudal de 20 kg/h, a fin de obtener películas con un espesor de 20 µm.

A continuación, estas películas de 20 µm se sometieron a caracterización mecánica de acuerdo con la norma ASTM D882 (tracción a 23°C y 55% de humedad relativa y V_o = 50 mm/min).

Los resultados se indican en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Ex.	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ _b (MPa)	ε _b (%)	E (MPa)	Enb (KJ/m ²)	Factor K
1	9	8	38	397	226	5.370	46,1
2	9	8	37,5	347	225	5.274	44,5

Los gránulos de las composiciones de los ejemplos 1 y 2 se rompieron, se sometieron a decapado con ácido a fin de eliminar las partículas de almidón y a continuación se realizó una microfotografía con un aumento de X4000 en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las microfotografías de los ejemplos 1 y 2 se muestran en las figuras 1 y 2, respectivamente. En las mismas se puede observar:

- el tamaño de las nanopartículas de almidón, con un promedio en número menor de 0,25 μm ;
- la distribución de las nanopartículas de almidón del modo siguiente:
 - el tamaño del 80% de las mismas es menor de 0,2 μm ;
 - el área de dicho 80% constituye más del 45% con respecto al área total de las partículas de almidón.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 5 de la patente EP 0 965 615 A1.

Con la composición obtenida según dicho ejemplo, se formó una película con un espesor de 20 μm .

En la tabla siguiente (tabla 3) se indican las propiedades mecánicas de la película resultante.

Tabla 3

Ex.	σ_b (MPa)	E (MPa)	Enb (KJ/m ²)	Factor K
3	22	160	4.423	15,6

La película de la composición según el ejemplo 3 se rompió, se sometió a decapado con ácido a fin de eliminar las partículas de almidón y se realizó una microfotografía con un aumento de x4000 en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La microfotografía del ejemplo 3 se muestra en la figura 3.

En dicha microfotografía se observa:

- el tamaño de las nanopartículas de almidón, con un promedio en número de 0,43 μm ;
- la distribución de las nanopartículas de almidón del modo siguiente:
 - el tamaño del 80% de las mismas es menor o igual a 0,56 μm ;
 - el área de dicho 80% constituye el 44% con respecto al área total de las partículas de almidón.

Únicamente el 50% de las partículas de almidón tiene un tamaño menor o igual a 0,35 μm y cubre un área de sólo el 13% con respecto al área total de las partículas de almidón.

REIVINDICACIONES

1. Película flexible que se puede obtener a partir de una composición multifásica biodegradable, que comprende:

5 (a) una fase continua compuesta por una matriz formada, por lo menos por un polímero hidrófobo resistente incompatible con el almidón, seleccionándose dicho polímero de entre la clase de los poliésteres de tipo diácido-diol;

(b) una fase de almidón nanoparticulado homogéneamente dispersada con un tamaño de partícula promedio en número inferior a 0,25 µm;

10 estando dicha película flexible caracterizada porque presenta unas propiedades de tracción longitudinales medidas según la norma ASTM D882 que dan lugar a un factor K superior a 28, y porque presenta:

- una distribución de las nanopartículas de almidón del tipo siguiente:

15 - el 80% de las partículas de almidón tiene un diámetro inferior a 0,35 µm;

- dicho 80% de partículas de almidón representa un área de más del 45% con respecto al área total de las partículas de almidón;

20 u

- otra fase dispersada que comprende un polihidroxicanoato;

25 en la que dicho factor K se define mediante la siguiente fórmula:

$$K = (\text{carga de rotura}) \times (\text{módulo de Young}) \times (\text{energía de rotura}) / 1.000.000$$

30 2. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha composición multifásica biodegradable comprende:

(a) con respecto a la matriz hidrófoba, por lo menos un polímero termoplástico resistente incompatible con el almidón en la fase continua en una cantidad comprendida entre el 55 y el 95%;

35 (b) con respecto a la fase de almidón dispersada, por lo menos un almidón nanoparticulado desestructurado en una cantidad comprendida entre el 5 y el 45%.

40 3. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho poliéster comprende un resto diácido derivado de un diácido seleccionado de entre el grupo constituido por los siguientes diácidos alifáticos: ácido succínico, adípico, azelaico, sebácico, undecandioico, dodecandioico, brasílico o mezclas de los mismos.

4. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho poliéster comprende un resto diácido derivado de por lo menos un ácido aromático.

45 5. Película flexible según la reivindicación 4, caracterizada porque dicho resto diácido se selecciona de entre el grupo constituido por los compuestos dicarboxílicos de tipo ftálico y sus ésteres.

6. Película flexible según la reivindicación 5, caracterizada porque dicho ácido ftálico está presente en una cantidad comprendida entre el 49 y el 66% con respecto a la cantidad total de los componentes ácidos.

50 7. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha matriz formada, por lo menos por un polímero hidrófobo resistente comprende aditivos seleccionados de entre policarbodiimidas, resinas poliepoxídicas, peróxidos u oxazolinas.

55 8. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho polihidroxicanoato es el ácido poliláctico.

9. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha composición multifásica biodegradable comprende:

60 (a) con respecto a la matriz hidrófoba, por lo menos un polímero termoplástico resistente incompatible con el almidón en la fase continua en una cantidad comprendida entre el 55 y el 95%;

(b) con respecto a la fase de almidón dispersada, por lo menos un almidón nanoparticulado desestructurado en una cantidad comprendida entre el 5 y el 45%.

65

10. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho poliéster de tipo diácido-diol comprende un resto diácido derivado de un diácido seleccionado de entre el grupo constituido por los siguientes diácidos alifáticos: ácido succínico, adípico, azelaico, sebácico, undecandioico, dodecandioico, brasílico o mezclas de los mismos.
- 5 11. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho poliéster de tipo diácido-diol comprende un resto diácido derivado por lo menos de un ácido aromático.
12. Película flexible según la reivindicación 11, caracterizada porque dicho resto diácido se selecciona dentro del grupo constituido por compuestos dicarboxílicos de tipo ftálico y sus ésteres.
- 10 13. Película flexible según la reivindicación 12, caracterizada porque dicho ácido ftálico está presente en una cantidad comprendida entre el 49 y el 66% con respecto a la cantidad total de los componentes ácidos.
- 15 14. Película flexible según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha matriz formada por lo menos por un polímero hidrófobo resistente comprende aditivos seleccionados de entre policarbodiimidas, resinas poliepoxídicas, peróxidos u oxazolinas.
- 20 15. Utilización de películas flexibles según la reivindicación 1 para la producción de sacos y bolsas para el transporte de productos, películas y bolsas para el envasado de alimentos, películas extensibles, termorretráctiles, para bandas adhesivas, para bandas de pañales desechables y para bandas de colores decorativas.

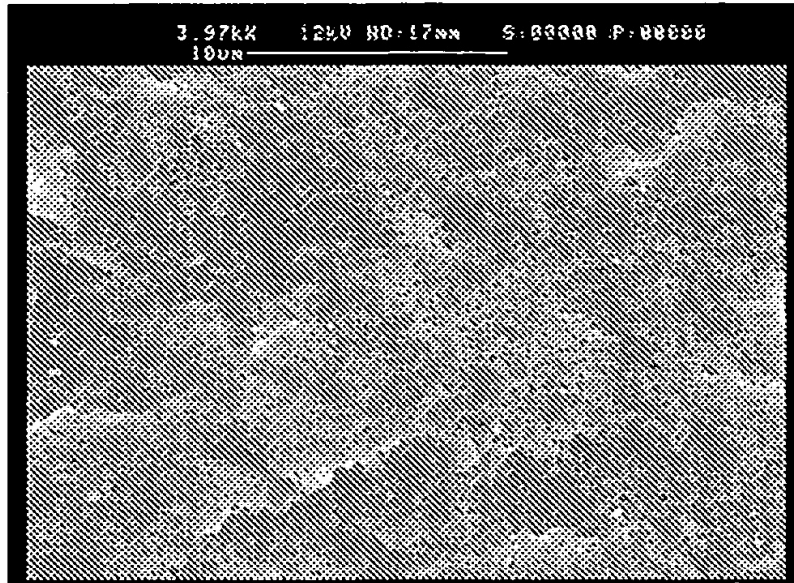


FIG. 1

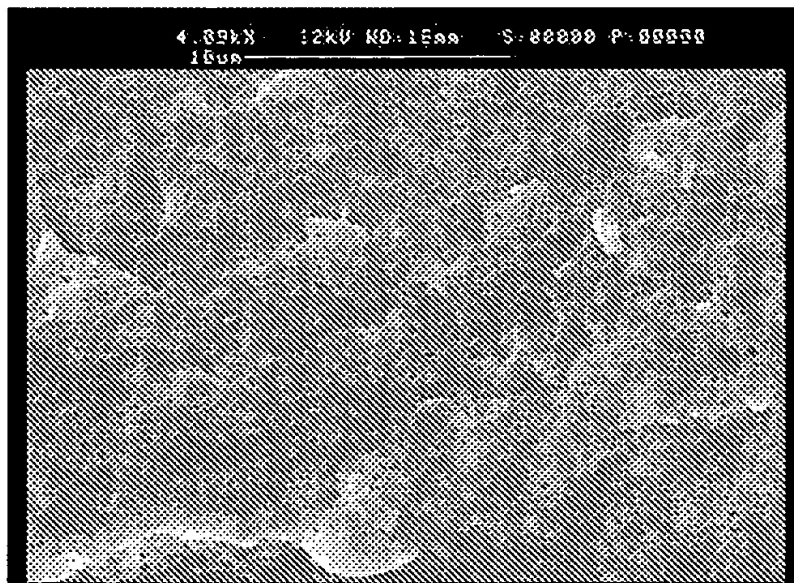


FIG. 2

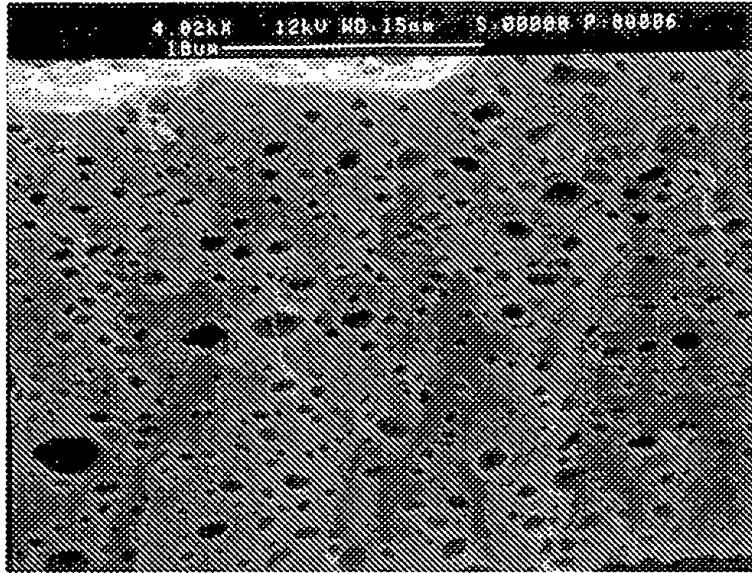


FIG. 3