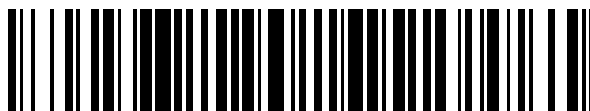


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 020**

51 Int. Cl.:
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01)
B29C 55/16 (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03812564 .7**
96 Fecha de presentación: **09.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1581388**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.10.2005**

54 Título: **Película de capas múltiples biodegradable**

30 Prioridad:
09.12.2002 DE 10258227

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.07.2012

73 Titular/es:
**BIOP BIOPOLYMER TECHNOLOGIES AG
GOSTRITZER STRASSE 61-63
01217 DRESDEN, DE**

72 Inventor/es:
**BERGER, Werner y
DE JONG, Frits Pieter Eduard Anton**

74 Agente/Representante:
Arpe Fernández, Manuel

ES 2 385 020 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

Película de capas múltiples biodegradable

5 La invención se refiere a una película de capas múltiples biodegradable con efecto barrera contra oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂), ácido carbónico (CO₂), y vapor de agua, para su utilización en la industria del embalaje, y más concretamente, para su uso en las industrias alimentaria y agrícola, así como a un método para su fabricación.

Por lo general se exigen los siguientes requisitos a los materiales de embalaje, especialmente en lo que se refiere a los destinados a usos alimentarios:

- Mínima permeabilidad frente al oxígeno (penetrabilidad del oxígeno),
- 10 - Mínima penetrabilidad del vapor de agua,
- Excelentes propiedades mecánicas,
- Capacidad de sellado,
- Capacidad de estiramiento,
- Excelente capacidad de procesado durante la operación de embalaje,
- 15 - Fabricación poco costosa
- Seguridad alimentaria,
- Eliminación barata y no agresiva para con el medio ambiente.

20 Los materiales de embalaje utilizados para las frutas y verduras deben ser capaces de soportar el proceso natural de respiración y maduración de estos productos, proporcionando una penetración controlada del oxígeno y del vapor de agua.

Para poder cumplir los requisitos de permeabilidad mínima de gases como el O₂, N₂, y CO₂, en los últimos años se han desarrollado películas de capas únicas y de capas múltiples basadas en polímeros sintéticos.

Para poder satisfacer esta gran cantidad de requisitos, por lo general suelen combinarse en una película diferentes materiales, y sus diferentes propiedades.

25 La combinación de los diferentes materiales se lleva a cabo mediante uno de los siguientes procesos:

- laminado: posterior aplicación de una capa de laminado sobre una capa base;
- co-extrusión: fabricación simultánea de varias capas en una sola fase funcional;
- fabricación de mezcla: mezcla de los materiales y extrusión para obtener una sola capa

30 Los requisitos previos para la obtención de unas excelentes propiedades de utilización de la película son unos puntos de fusión y unas viscosidades de los componentes durante la extrusión o la co-extrusión que sean comparables. Estos parámetros deberían ser muy similares, aunque puede hacerse que se asemejen entre sí, añadiendo aditivos como agentes de compatibilidad o agentes de adherencia, u otros aditivos.

35 Durante la producción de películas de laminado mediante revestimiento por fusión, los requisitos relativos a estos parámetros no son tan estrictos como en el caso de los restantes métodos anteriormente mencionados. El laminado mediante la aplicación de disolventes resulta muy complejo y costoso. Asimismo, la adherencia de la capa de laminado sobre la capa base suele resultar insuficiente.

40 En el caso de las películas de embalaje utilizadas en la industria alimentaria, en la actualidad siguen utilizándose de forma mayoritaria películas fabricadas a base de materiales sintéticos. Por lo general están compuestas por cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilideno. Desde hace varios años también se utilizan películas de capas múltiples de materiales alternativos sin cloro. Por ejemplo, se han utilizado la poliamida, el polietileno o el alcohol de polivinilo. Para satisfacer el criterio de una mínima permeabilidad al gas, también tienen un revestimiento parcial a base de compuestos de aluminio o silicio.

45 Una de las desventajas es que estas películas a base de polímeros sintéticos no son biodegradables. Debido a la falta de seguridad ambiental y a los elevados costes de eliminación, en los últimos años se ha tratado de sustituir estos materiales por materiales biodegradables basados en materias primas renovables.

Los materiales basados en polímeros biodegradables y materias primas renovables se describen de forma resumida en las siguientes publicaciones:

- J. Schröter, Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW), Kunststoffe 89, (1999) 4, páginas 101 a 104;
- F. Reckert, Biologisch abbaubare Kunststoffe, Kunststoffe 92 (2002) 1, páginas 78 y 79.

5 El tratamiento de estas materias primas biológicas renovables resulta mucho más difícil que el de los polímeros sintéticos. Una razón que explica las dificultades de su procesamiento reside, por ejemplo, en el caso del almidón, en que carece de un rango de temperaturas de fusión definido, y tan sólo tiene una mínima estabilidad a la fusión. Para obtener unas propiedades de fusión satisfactorias y que pueda procesarse, el almidón ha de someterse a un tratamiento previo.

El almidón termoplástico (TPS) se obtiene, por ejemplo, mediante el procesamiento con glicerina y agua (WO9005161).

10 Para emplear el almidón termoplástico como un material procesable y utilizable, deberá procesarse mezclado con otros materiales durante la fusión (DE 19938672 y DE 10062848). Dichas mezclas, formadas por almidón y polímeros termoplásticos se describen en los documentos DE 19513237 A1 y DE 969212557 T2.

El documento WO 02/059198 A1 describe una mezcla de ésteres diácidos poli-dihidroxi, con un peso molecular y unos puntos de fusión definidos, con polilactato. La mezcla puede contener almidón.

15 Se conocen métodos para el reticulado de la superficie del almidón, lo que conlleva una mejora de la resistencia al agua y del comportamiento ante la penetración (U.S. 6.242.102).

En el documento WO 9001043 se describen poliésteres alifáticos (ácidos poli-hidroxi carboxílicos) que, en una disolución, pueden laminarse sobre películas prefabricadas de polímeros hidrófilos, por ejemplo, almidón. A este respecto, los disolventes se evaporan tras el proceso de revestimiento.

20 En el documento EP 0616569 B1 se describe una película laminada con base de almidón, donde la película laminada comprende ceras naturales o sintéticas, o una mezcla de ceras.

En el documento EP 1195401 A1 también se describe una película laminada cuya capa de laminado se caracteriza por ser selectivamente permeable al CO₂ y que está compuesta por poli(4-metil penteno-1).

25 El documento EP 0495950 describe la fabricación de películas de laminado en las que se deposita por vapor un polímero hidrófobo sobre una película de almidón hidrófilo.

Como en el caso de las películas de laminado obtenidas a partir de materiales sintéticos, a este tipo de laminados también le son de aplicación las desventajas relativas a su compleja y costosa fabricación y a la falta de adherencia de la capa de laminado sobre la película base.

30 En conformidad con lo indicado en DE 19613484 A1 también se logra una elevada permeabilidad selectiva para el CO₂ y un excelente efecto barrera mediante películas monocapa de mezclas de acetato de almidón y policarbonatos de cadenas alifáticas lineales o ramificadas. Una de las desventajas de este procedimiento es que previamente se ha de fabricar el acetato de almidón siguiendo un complejo proceso.

En el documento EP 0647184 se describe una película de capas múltiples formada por un polímero sensible a la humedad y polímeros sensibles al calor, así como componentes adicionales.

35 El documento WO 03/035753 (publicado el 1 de mayo de 2003) describe compuestos en forma de película formada por los componentes: almidón desestructurado y un copolímero de polihidroxialcanoato (PHA) con una estructura definida consistente en al menos dos unidades monómeras que se repiten de forma aleatoria. Esta mezcla se utiliza, entre otras cosas, para la elaboración de una película laminada en la que al menos una de sus capas está formada por esta mezcla.

40 En el documento WO 9116375, Tomka describe la fabricación mediante co-extrusión de una película de capas múltiples compuesta por un almidón procesable termoplásticamente, con una capa de polietileno o polipropileno y un agente adherente para mejorar la adherencia entre las capas.

45 El documento DE 4116404 describe una mezcla de polímeros y apunta a la posibilidad de utilizarla para producir mediante co-extrusión una película resistente al agua compuesta por tres capas. Para las capas exteriores de esta película se propone una mezcla de almidón termoplástico (TPS), poliolefina y un copolímero acrilato de polietileno MSA, mientras que para la capa intermedia se propone un almidón termoplástico. Mediante la adición de bórax, sulfato de magnesio y carbonato cálcico puede aumentarse aún más la resistencia al agua.

50 El documento EP 0537657 B1 describe un método para la fabricación de una película de capas múltiples de TPS o de una mezcla de TPS y poliolefinas (polietileno, polipropileno), utilizando agentes de compatibilidad o agentes de adherencia en forma de copolímero de bloque.

- 5 Tanto en el documento EP 0479964 como en el U.S. 6,242,102 se describen sendas películas de capas múltiples compuestas por almidón procesable termoplásticamente que contienen al menos un 20% en peso de un aditivo y una capa adicional de una poliolefina o una mezcla de polímeros formada por almidón y poliolefinas. Como variantes de revestimiento, también se mencionan los revestimientos con monóxido de silicio y la aplicación de siloxanos de alquilo.
- El material base de estas películas de capas múltiples anteriormente mencionadas está formado por almidón biodegradable pero, lamentablemente, todas estas películas también contienen poliolefinas, por ejemplo, polietileno, polipropileno u otros materiales que no son biodegradables.
- 10 La tecnología de procesamiento mediante estiramiento conocida en relación con las películas plásticas no puede aplicarse con facilidad a las películas de almidón, debido a que, como resultado del proceso de estiramiento se produce una separación de la fase del almidón y de la fase del otro polímero, con lo que se obtienen películas no utilizables.
- 15 El documento EP 0537657 B1 deduce que el origen de estas negativas propiedades de estiramiento puede retrotraerse al elevado contenido de agua de las mezclas de almidón conocidas, y propone un método conforme al cual el contenido de agua de la mezcla de almidón utilizada que resulta permisible para la coextrusión es de menos del 1%.
- Para obtener un contenido de agua así de bajo, se debe eliminar del TPS utilizado el contenido de agua, que habrá de pasar de aproximadamente un 18% a menos de un 1%. Una desventaja de este procedimiento es que el proceso de secado provoca fuertes tensiones en el material.
- 20 El objeto de la presente invención consiste en proporcionar una película de capas múltiples para su utilización en la industria del embalaje, donde dicha película de capas múltiples
- es completamente biodegradable,
 - presenta una mínima permeabilidad al oxígeno,
 - puede estirarse, y
- 25 - presenta un efecto barrera frente al N₂, CO₂, y el vapor de agua.
- Conforme a la invención, este objeto se resuelve mediante una película de capas múltiples que se obtiene mediante coextrusión, y que está formada, respectivamente, al menos por:
- 30 a) una capa de mezcla de almidón, compuesta por una mezcla de almidón termoplástico modificado conforme a la reivindicación 1, y
- b) una capa de poliéster compuesta por un poliéster biodegradable conforme a la reivindicación 1.
- La película consta al menos de dos capas. Preferiblemente está compuesta por una capa interior rodeada por dos capas exteriores.
- 35 Como resultado del proceso de fabricación, en el que se funden los materiales de todas las capas y las capas se forman simultáneamente mediante coextrusión, las capas se funden a través de toda la superficie de interacción y quedan física e inseparablemente conectadas entre sí.
- Los materiales de las capas individuales se seleccionan de forma que se equiparen entre sí mediante aditivos, a fin de que tengan unas propiedades de viscosidad y fusión comparables.
- La mezcla de almidón termoplástico modificado está formada por los siguientes componentes:
- De un 30 a un 75%, preferiblemente de un 40 a un 75 %, de almidón
 - 40 - De un 2 a un 10 % de agua
 - De un 10 a un 50 % preferiblemente de un 15 a un 40 %, de poliéster biodegradable,
 - De un 5 a un 20 % de agente de compatibilidad,
 - Hasta un 10 % de agente plastificante,
 - Hasta un 3 % de agente de procesamiento.
- 45 A fin de aumentar la fluidez, puede añadirse hasta un 10 % de plastificantes, preferiblemente glicerina. El contenido de agua actúa como plastificante adicional.

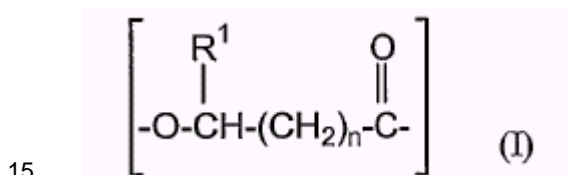
La mezcla de almidón modificado es la principal responsable del efecto barrera frente al oxígeno; mediante la variación del espesor de esta capa y del contenido de almidón, podrá ajustarse la permeabilidad al gas.

El poliéster de la mezcla de almidón modificado, así como el poliéster utilizado para la capa exterior, está preferiblemente compuesto por di-hidroxi compuestos y ácidos dicarboxílicos como monómeros.

- 5 El poliéster que se prefiere especialmente es copoliéster estadístico alifático/aromático compuesto por los monómeros butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico o un poliéster puramente alifático compuesto por los monómeros butanodiol, ácido succínico y ácido adípico. La proporción de ácido tereftálico no debería sobrepasar un 30 % a fin de garantizar la biodegradabilidad.

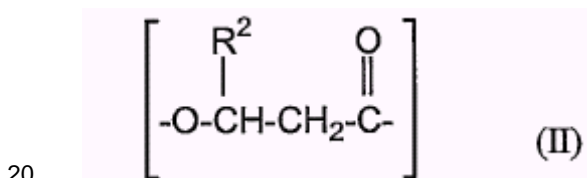
- 10 Alternativamente, dicho poliéster también puede ser, por ejemplo, un poliácido o una mezcla de un poliácido y otro poliéster o un acetato de polivinilo (PVAc).

La capa con la mezcla de almidón no contiene poliéster alguno de los siguientes tipos: polihidroxicanoato, un copolímero formado al menos por dos unidades monoméricas que se repiten aleatoriamente, en el que un primer monómero tiene la estructura (I):

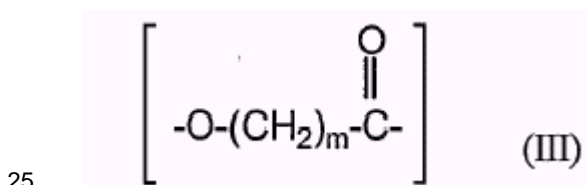


Donde R1 es H o un grupo C1 o C2, siendo n = 1 o 2;

Donde un segundo monómero tiene la estructura (II):



Donde R2 es un grupo alquilo C3 a C19 o un grupo alqueno C3 a C19, o el segundo monómero tiene la estructura (III):



Donde m varía entre 2 y 9.

- 30 Las dos capas exteriores y la proporción de poliéster de la mezcla de almidón pueden estar compuestas por el mismo material de poliéster o por diferentes materiales de poliéster, o por una mezcla de materiales de poliéster, respectivamente.

El poliéster que forma las capas exteriores es el principal responsable del efecto barrera frente al vapor de agua. Mediante la variación del espesor de la capa exterior puede ajustarse la permeabilidad al vapor de agua.

Dado que se utilizan agentes de compatibilidad o agentes intermediadores de fase, se utilizarán preferiblemente componentes poliméricos que contengan grupos hidrófilos configurados en bloques, respectivamente. El agente de

- compatibilidad contiene preferiblemente un acetato de polivinilo saponificado en bloque (DE 19750846). Alternativamente, pueden utilizarse otros agentes de compatibilidad como "Lotader", de CDT Chemie; "Novatec", de Mitsubishi Chemicals, Japón; "Surleyn", de DuPont, EE.UU.; o "Lonly", de MitsuiToatsu, Japón. Como agentes de compatibilidad también se pueden utilizar polímeros con grupos reactivos como grupos epoxi o grupos anhídridos de ácido que reaccionan durante el tratamiento con el almidón (EP 0596437 B2).
- 5
- Sorprendentemente, se observó que el efecto del agente de compatibilidad no es sólo importante para la estabilidad de la mezcla, sino también para la fuerza de la capa adhesiva situada entre las capas interior y exterior de la película de capas múltiples. Presumiblemente, esto se basa en el hecho de que los segmentos de bloque hidrófilo e hidrófobo del agente de compatibilidad migran a la capa que establece la frontera entre fases, y de esta forma, incrementan la adherencia.
- 10
- Entre otros, pueden utilizarse como agentes de procesamiento la amida de ácido de eruca (por ejemplo, Loxamid E, de la empresa Cognis), y el ácido esteárico (Edenor L2SM, de la empresa Cognis), el monoestearato de glicerina (Edenor GMS 50/2, de la empresa Cognis).
- 15
- Preferiblemente, el espesor total de la película es de entre 10µm y 3 00 µm. A este respecto, una capa exterior tiene preferiblemente un espesor de entre 1 µm y 100 µm. El espesor de la capa interior oscila preferiblemente entre 5 µm y 250 µm.
- Preferiblemente, la capa interior tiene un espesor entre dos y 10 veces mayor que el de una capa exterior.
- La película conforme a la presente invención se caracteriza por las siguientes propiedades ventajosas:
- una excelente resistencia al desgarro,
 - unas excelentes propiedades de estiramiento,
 - capacidad de estiramiento (hasta un factor de 1:5),
 - excelente capacidad de sellado,
 - completa biodegradabilidad;
 - segura para uso alimentario.
- 20
- De acuerdo con la invención, la película de capas múltiples conforme a la reivindicación 1 se fabrica mediante un método de coextrusión acorde con las reivindicaciones, en el que se forman simultáneamente, respectivamente, al menos
- 25
- a) una capa compuesta por una mezcla de almidón termoplástico modificado y
 - b) una capa compuesta por un poliéster biodegradable.
- 30
- En general, se conocen perfectamente métodos de co-extrusión que incluyen las variantes de coextrusión por soplado y extrusiones de ranura ancha. Pueden utilizarse alternativamente ambas variantes para el método conforme a la invención. Preferiblemente se utiliza la coextrusión por soplado.
- El método conforme a la invención se caracteriza porque la estructura de los materiales que forman las capas se selecciona de forma que tengan unas propiedades similares de fusión y viscosidad, y porque la capa con la mezcla de almidón contiene hasta un 10% de agua.
- 35
- Preferiblemente, los materiales tienen una viscosidad cuyo valor MFI oscila entre 4 g y 10 g por cada 10 minutos a 130° C y una carga de 10 kg o entre 5 g a 40 g por cada 10 minutos a 160° C y una carga de 10 kg.
- La mezcla de almidón termoplástico modificado se conduce a través de un husillo de barrera con un dispositivo de mezclado de orificio transversal y un filtro de fusión.
- 40
- La temperatura de la mezcla de almidón no debería sobrepasar los 160° C ya que de lo contrario, el agua atrapada se evaporaría, se produciría la descomposición del almidón y se perturbaría la estabilidad de fase de la mezcla.
- El extrusor se hace funcionar preferiblemente con un gradiente pronunciado, de forma que para el componente de la mezcla de almidón se mantenga una temperatura de entre 100° C y 130° C. Se prefiere especialmente que la mezcla de almidón se funda en primer lugar aproximadamente a 110° C, se caliente después de 130° C, se enfríe a 125° C y posteriormente se vuelva a calentar para realizar la extrusión a 135° C.
- 45
- Para producir la capa de poliéster, la temperatura del extrusor ha de mantenerse preferiblemente entre 120° C y 140° C. Resulta especialmente conveniente que el poliéster se funda en primer lugar aproximadamente a 120° C, se caliente después a 150° C, se enfríe a 140° C, y se mantenga a esta temperatura hasta la fase de extrusión.

Cuando se utilizan poliactidas para la capa de poliéster, se precisan unas temperaturas de entre 150° C y 190° C.

Resulta sorprendente que la mezcla de almidón modificado puede contener, en el método conforme a la invención, hasta un 8 % a 10 % de agua sin que el agua se evapore durante el tratamiento y se formen burbujas.

Ventajosamente, los materiales que componen las capas no deben secarse antes del tratamiento.

- 5 Durante la extrusión, la película se sopla preferiblemente a una proporción de entre 1:3 y 1:5. La proporción de soplado se refiere a la proporción entre el diámetro del molde del cabezal de soplado y la anchura de la película al término del proceso.

Sorprendentemente, para una proporción de soplado de 1:5 no se produce separación de fase ni separación de capas.

- 10 Los siguientes parámetros suelen estar íntimamente ligados a las características morfológicas y no pueden modificarse independientemente unos de otros:

- tipo y dimensiones del extrusor,

- relación de masas de los componentes de la mezcla de almidón,

- geometría del husillo,

- 15 - temperatura, tiempo de permanencia,

- velocidad de cizallamiento,

- coeficiente de viscosidad de los componentes en las condiciones de cizallamiento,

- duración de la carga de cizallamiento,

- energía superficial en los límites.

- 20 Sorprendentemente, se observó que los residuos de acetato de Na, en una proporción aproximada de 1.5-3.0 % en peso que quedaban después de la fabricación del agente de compatibilidad actuaban como un agente de retención del agua en la mezcla, por lo que no perturbaban la coextrusión.

Resulta especialmente sorprendente que la película, a pesar del elevado contenido de agua del material del almidón presenta unas excelentes propiedades de estiramiento.

- 25 Las películas pueden estirarse en una proporción de 1:3 a 1:5, tanto monoaxial como biaxialmente. No se observa separación de fase entre la mezcla de almidón y los componentes de poliéster de las capas. Preferiblemente, las películas se estiran en una proporción de hasta 1:5, preferiblemente hasta 1:4. El estiramiento puede llevarse a cabo a una gama de temperaturas que oscile entre 30° C y 70° C. Preferiblemente, el estiramiento se efectúa a una temperatura de entre 40° C y 60° C.

- 30 Ventajosamente, el estiramiento incrementa la resistencia a la tracción y reduce la expandibilidad de la película.

La invención también incluye la utilización de la película de capas múltiples conforme a la invención para el envasado, concretamente, de alimentos.

La invención se explicará en mayor detalle con ayuda de las siguientes realizaciones.

Ejemplo 1 (ejemplo de realización):

- 35 En los siguientes ejemplos se utilizan los siguientes productos para la fabricación de los poliésteres o la capa de mezcla de almidón.

Ecoflex FBX 7011, fabricado por BASF, Ludwigshafen, es un copoliéster estadístico alifático/aromático compuesto por los monómeros butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico. La proporción de ácido tereftálico no debería sobrepasar un 30 %.

- 40 PLA 4042 D, fabricado por Cargill Dow LLC, EE.UU., es una poliactida.

BIOPar7 9345, fabricado por BIOP Biopolymer Technologies AG, Dresde, es una mezcla de almidón que contiene almidón, agentes de compatibilidad, glicerina, agentes de tratamiento y una proporción variable de un poliéster.

BIOPar7 9345/15 contiene:

Aproximadamente de un 40 % a un 50 % de almidón,

ES 2 385 020 T3

De un 10 % a un 20 % de agente de compatibilidad,

De un 1 % a un 3 % de agente de tratamiento,

De un 20 % a un 50 % de EcoFlex FBX 7011 (MFI 10)

Un 10 % de glicerina.

- 5 Las siguientes mezclas de almidón tienen una composición análoga, pero contienen diferentes proporciones de poliéster:

BIOPar7 9345/31 contiene un 50 % de EcoFlex FBX 7011 (MFI 10)

BIOPar7 9345/30 contiene un 40 % de EcoFlex FBX 7011 (MFI 10)

BIOPar7 9312/23 contiene un 30 % de EcoFlex FBX 7011 (MFI 10)

- 10 BIOPar7 9313/24 contiene un 20 % de EcoFlex FBX 7011 (MFI 10)

En la tabla siguiente se comparan las viscosidades y las temperaturas de fusión de los componentes utilizados para la estructura de capas de las películas de capas múltiples.

ES 2 385 020 T3

Componente	Viscosidad de fusión MFI a 130° C y una carga de 10,0 kg (g/10 min)	Viscosidad de fusión MFI a 160° C y una carga de 10,0 kg (g/10 min)	Temperatura de fusión (DSC) (° C)
Ecoflex FBX 7011 (MFI 3)	5,4	33,5	110 -115
Ecoflex FBX 7011 (MFI 10)	10	Aprox, 40	110-115
BIOPar7 9345/31	9,1	18,8	
BIOPar7 9345/30	8,8	18,7	
BIOPar7 9345/15	8,2	18,7	
BIOPar7 9712/23	4,3	9,6	
BIOPar7 9713/24	1,4	5,2	
Ecoflex (3/10)*	6,9	Aprox, 19	
PLA 4042 D	-	3,8	200
Mezcla de un 75 % de Ecoflex (3/10)* y un 25 % de PLA 4042 D	-	33	
Mezcla de un 60 % de Ecoflex (3/10)* y un 40 % de PLA 4042 D	-	26,5	
Mezcla de un 45 % de Ecoflex (3/10)* y un 55 % de PLA 4042D	-	17,2	

*Ecoflex (3/10) define una mezcla de un 50 % de Ecoflex FBX 7011 (MFI 10) y un 50 % de Ecoflex FBX 7011 (MFI 3).

Ejemplo 2 (ejemplo de realización):

Lo que se describe es la fabricación de una película de tres capas del tipo ABA cuyas capas exterior e interior (A) están formadas por un poliéster biodegradable Ecoflex FBX 7011 y la capa intermedia (B) está compuesta por la mezcla de almidón BIOPar7 9345-30 o BIOPar7 9345-15.

- 5 La fabricación se lleva a cabo con un dispositivo de coextrusión de soplado de película de tres capas, de la empresa Windmüller & Hölscher, y del tipo Varex7; con un rebobinador doble Optifil Plus de Filmatic-K.

Este dispositivo está equipado con los siguientes componentes.

- extrusor A, Varex7, 60.30 D para la capa exterior de Ecoflex FBX 7011;
- extrusor B, Varex7, 90.30 D para la capa intermedia BIOPar7 9345-30 con un husillo LTS 37021001;
- 10 - extrusor C, Varex7, 60.30 D para la capa interior de Ecoflex FBX 7011;
- dispositivos de medición para los materiales granulares y cintas transportadoras de husillo, con zonas especiales de mezclado y homogeneización, e intercambiadores de pantalla;
- un molde de soplado de película para películas de tres capas con un diámetro de molde de 280 mm, y una anchura de separación de 0.8 mm
- 15 Se consigue una anchura de película de 1.530 mm y un espesor de película ~~para~~ los siguientes parámetros:
 - producción total de material de 169.6 kg/h,
 - presión capa exterior 280 bar, intermedia 247 bar, interior 250 bar, y
 - temperaturas:

- 20 Filtro cilindro exterior: - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140° C
Filtro cilindro intermedio: - 100 - 120 - 130 - 130 - 130 - 125 - 125 - 130° C
Filtro cilindro inferior: - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140° C
Temperatura molde de soplado 130° C
- velocidad de salida 17.7 m/min

- 25 - proporción de soplado 1:3.5 a 1:5.

Ejemplo 3 (ejemplo de realización):

A continuación se describe la fabricación de una película de tres capas del tipo ABA con una composición de capas análoga a la del ejemplo 2, con la diferencia de que la fabricación se lleva a cabo con un dispositivo de soplado de película de la marca Kuhne, máquina Nº 2000-140312-0100; KFB 45 - 70 - 1.6000 BC.

- 30 Este dispositivo se encuentra equipado con los siguientes componentes:
- un extrusor exterior K 45-24 D C para la capa exterior de Ecoflex FBX 7011,
 - un extrusor principal K 70-30 D-B con husillo de barrera para la capa intermedia de BIOPar7 9345-30,
 - un extrusor interior K 45-24 D C para la capa interior de Ecoflex FBX 7011,
 - dispositivos de medición de los materiales granulares, y
 - 35 - un molde de soplado de película para películas tricapa, con un diámetro del molde de 220 mm, y una separación del molde de 1.0 mm, y
 - unos sistemas de retirada adecuados.

Se consigue una anchura de película de entre 880 mm y 1000 mm y un espesor de película de 30µm para los siguientes parámetros:

- 40 - producción total de material de: 125 kg/h a
- presión: exterior 135 bar, intermedia 260 bar, interior 195 bar, y

- temperaturas:

Filtro cilindro exterior - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140° C,

Filtro cilindro intermedio - 100 - 120 - 130 - 130 - 130 - 125 - 125 - 130° C,

Filtro cilindro interior - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140° C,

5 Temperatura del molde de soplado 130° C,

- proporción de soplado de 1:2 a 1:4,

- velocidad de salida 20 m/min.

Ejemplo 4 (ejemplo de realización):

10 A continuación se describe la fabricación de una película de tres capas del tipo ABA con una composición de capas análoga a la del ejemplo 2, con la diferencia de que la fabricación se lleva a cabo con un dispositivo de investigación de la empresa BFA Plastic GmbH, Rossdorf.

Este dispositivo se encuentra equipado con los siguientes componentes:

- un extrusor exterior BFA 30-25, LD 1:25, husillo PE con cabezal de mezclado para la capa exterior de FBX 7011,

15 - un extrusor principal del tipo Battenfeld Uni-Ex 1-45-25 B, LD 1:25, con husillo de barrera, diámetro del husillo 45 mm, husillo PE y elemento Maddock para la capa intermedia de BIOPar7 9345-30,

- un extrusor interior BFA 30-25, LD 1:25, husillo PE con cabezal de mezclado para la capa interior de Ecoflex FBX 7011,

- dispositivos de medida para los materiales granulares, en forma de tolvas de alimentación gravimétricas ConPro Typo KTW G3, y

20 - un molde de soplado de película para películas monocapa o de 3 a 5 capas, diámetro del molde 80 mm, separación del molde 1.0 mm, y

- los adecuados sistemas de retirada.

Se consiguió una anchura de película de 450 mm a 8000 mm y un espesor de película de 30 a 50 µm para los siguientes parámetros:

25 - producción total de material de 20 kg/h a

- presión: exterior 220 bar, intermedia 380 bar, interior 220 bar, y

- temperaturas:

Filtro cilindro exterior: - 140 - 151 - 155 - 145 - 142° C

Filtro cilindro intermedio: - 110 - 140 - 140 - 135 - 135° C

30 Filtro cilindro interior: - 140 - 151 - 155 - 145 - 142° C

Temperatura del molde de soplado 130° C

- proporción de soplado de 1:3.2

- velocidad de salida 8 m/min.

Ejemplo 5 (ejemplo de realización):

35 En la siguiente tabla se comparan las propiedades mecánicas de películas tricapa del tipo ABA, fabricadas de forma análoga al ejemplo 4, en función de la composición de la mezcla de almidón para la capa intermedia B (variación de los componentes del poliéster). Para las capas exterior e interior A se utilizó, respectivamente, el poliéster biodegradable Ecoflex (3/10).

40 Cada una de las películas tiene una proporción de masas de las capas A:B:A de 10:80:10 y un espesor total de 50 µm. Se fabricaron con una velocidad de salida de 8 m por minuto y una proporción de soplado de 1:3.2 a 1:3.3.

ES 2 385 020 T3

Composición de la capa intermedia B	Dirección de medición	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de desgarro (%)	Resistencia al desgarro (cN/mm)	Resistencia al impacto (J/mm)
Biopar 9345/30 Con un 40 % de Ecoflex (3/10)	extrusión	130	12,1	393	608	2,92
	expansión	171	13,0	495	1184	
Biopar 9712/23 Con un 30 % de Ecoflex (3/10)	extrusión	171	10,7	226	464	3,0
	expansión	129	10,2	346	880	
Biopar 9713/24 Con un 20 % de Ecoflex (3/10)	extrusión	222	7,1	64	272	0,8
	expansión	161	6,2	82	400	

Véanse las composiciones del producto en el ejemplo 1.

Cuando se altera la composición de la capa intermedia B, las propiedades mecánicas pueden verse notablemente alteradas, por ejemplo, por la proporción de poliestireno presente en la mezcla de almidones.

Ejemplo 6 (ejemplo de realización):

- 5 En la siguiente tabla se comparan las propiedades mecánicas de películas tricapa del tipo ABA, fabricadas de forma análoga al ejemplo 4, en función de la composición del poliéster biodegradable utilizado para las capas exterior e interior A. Para estas capas se utilizó un poliéster formado por los componentes Ecoflex (3/10) y la polilactida PLA 4042 D. La Columna 1 muestra la relación de masas del componente PLA 4042 D. El resto del poliéster está formado por Ecoflex (3/10), respectivamente. A su vez, para la capa intermedia se utilizó la mezcla de almidón
- 10 Biopar 9345/30.

Cada una de las películas tiene una proporción de masas de las capas A:B:A de 15:70:15 y un espesor total de 50 µm. Se fabricaron con una velocidad de salida de 8 m por minuto y una proporción de soplado de 1:3.5.

ES 2 385 020 T3

Proporción de masas de PLA 4042 D en las capas A (%)	Dirección de medición	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de desgarro (%)	Resistencia al desgarro (cN/mm)	Resistencia al impacto (J/mm)
25	extrusión	134	13.1	386	816	4.00
	expansión	74	10.9	397	1344	
40	extrusión	328	14.5	286	1312	8.04
	expansión	123	11.0	256	2560	
55	extrusión	603	16.5	238	533	10.80
	expansión	190	10.0	104	2507	
100	extrusión	989	20.6	60	3111	8.71
	expansión	993	20.0	53	5600	

5 Al variar la composición de los componentes del poliéster de las capas que rodean a la mezcla de almidón, pueden mejorarse de forma significativa las propiedades mecánicas.

Ejemplo 7 (Ejemplo de realización):

En la siguiente tabla se comparan los coeficientes de penetración de los gases O₂, N₂, CO₂ conforme a DIN 53380, y del vapor de agua conforme a DIN 53122 (fecha en 1992) de tres películas de tres capas del tipo ABA fabricadas de forma análoga al Ejemplo 2, en función de

10 - la composición de la mezcla de almidón para la capa intermedia B (filas 2, 3, 5),

ES 2 385 020 T3

- estiramiento (filas 6 y 7),
- humedad (fila 8).

	Composición	Espesor de la película (µm)	Humedad relativa (%)	Penetración del gas (cm ³ /m ² x día x bar) conforme a DIN 53380			Penetración del vapor de agua (g/m ² x día) conforme a DIN 53122
				O ₂	N ₂	CO ₂	
1	Ecoflex FBX 70111 (datos facilitados por BASF)			1600*			140
2	BIOPar7 37.7 (30 % Ecoflex)	50	40	95			-
			85	1100			
3	BIOPar7 9345/15 (40 % Ecoflex)	47	40	14-95			148
			85	1035			
4	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar7 9345/15 A: Ecoflex (3/10)	45	40	12			121
			85	720			
5	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar7 9383 A: Ecoflex (3/10)	30	40	41			57
			85	770			
6	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar7 9345/15 A: Ecoflex (3/10)	70	40	18			110
			85	685			
7	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar 7 9345/15 A: Ecoflex (3/10)	35	50	128			
8	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar7 9345/15 A: Ecoflex (3710)*	55	0	19	95	116	
			52	134	50	1662	
			85	474	157	4169	

- 5 Para llevar a cabo una comparación con las películas de capas múltiples, en las filas 1 y 2 y 3 se incluye una relación de los datos de las películas mono-capa fabricadas con el poliéster Ecoflex FBX 7011, las mezclas de almidón BIOPar7 37.7 (30 % poliéster), y BIOPar7 9345/15 (40 % de poliéster).

Las películas de tres capas del tipo ABA que se incluyen en las filas 4 a 8 están formadas por una capa interior y una exterior A de Ecoflex (3/10)*, respectivamente. La composición de la mezcla de almidón utilizada para la capa intermedia B se indica en la tabla (puede encontrarse más información relativa a las composiciones del producto en el ejemplo 1).

Las películas de tres capas tienen una proporción de masas de las capas A:B:A de 10:80:10.

La película incluida en la fila 5 contiene en la capa de mezcla de almidón un 4 % de un agente colorante; en lo demás, la mezcla de almidón es idéntica a la de las filas 3 y 4. La película indicada en la fila 6 presenta la misma composición que la de la fila 4, pero tiene un mayor espesor.

ES 2 385 020 T3

La composición y fabricación de las películas de la fila 7 se corresponde con la de la fila 6, con la diferencia de que la película se estiró a 60° C a una proporción de 1:3.

Cuando se comparan las películas monocapa de las filas 1 y 3, el incremento en la proporción de poliéster conlleva una fuerte reducción de la penetrabilidad del O₂.

- 5 La proporción del 4 % de agente colorante incrementa tan solo los valores de penetración del O₂ y no produce efectos en el resto de parámetros medidos.

El estiramiento monoaxial incrementa los valores de penetración del O₂.

- 10 En todas las películas, el incremento de los valores de penetración para el O₂ y el vapor de agua, con una humedad relativa del 85 % con respecto a los valores medidos al 40 % es significativo. La fila 8 muestra que el aumento de la humedad conlleva en general un aumento de los valores de penetración, lo que también sucede con el N₂ y el CO₂.

Ejemplo 8 (ejemplo de realización):

En la siguiente tabla se comparan las propiedades mecánicas de películas de tres capas del tipo ABA, fabricadas de forma análoga al ejemplo 4, en función de la proporción del espesor de la capa en las capas interior, intermedia y exterior.

- 15 Para las capas exterior e interior A se utilizó, respectivamente, el poliéster biodegradable Ecoflex (3/10). Para la capa intermedia se utilizó la mezcla de almidón Biopar 9345/30.

Las películas tienen un espesor total de 50 µm, respectivamente. Se fabricaron con una velocidad de salida de 8 m por minuto y una proporción de soplado de 1:3.5.

- 20 En la columna 1 se indica la proporción de masas de las capas A:B:A como masa para la proporción de espesor del aire.

Proporción de masas A:B:A	Dirección de medición	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de desgarro (%)	Resistencia al desgarro (cN/mm)	Resistencia al impacto (J/mm)
10:80:10	extrusión	62	13,9	555	1176	3,44
	expansión	64	13,1	579	1344	
20:60:20	extrusión	64	15,5	587	15424	3,04
	expansión	64	15,5	527	4064	
25:50:25	extrusión	61	16,5	573	13984	3,24

	expansión	63	15.2	534	14304	
--	-----------	----	------	-----	-------	--

Cuando se alteran las proporciones de masas de las capas se mejora significativamente la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro, mientras que la elongación de desgarro, sorprendentemente, permanece constante.

Ejemplo 9 (Ejemplo de realización):

- 5 En la siguiente tabla se comparan las propiedades mecánicas de películas de tres capas del tipo ABA, fabricadas de forma análoga al ejemplo 2 (filas 1 y 2) y de forma análoga al ejemplo 3 (filas 3 y 4) en función de la separación del molde y de la velocidad de salida.

Para las capas exterior e interior A se utilizó, respectivamente, el poliéster biodegradable Ecoflex (3/10). Para la capa intermedia se utilizó la mezcla de almidón Biopar 9345/15 (filas 1 y 2) o Biopar 9345/30 (filas 3 y 4).

- 10 Cada una de las películas tiene una proporción de masas de las capas A:B:A de 11:78:11 (filas 1 y 2) y de 10:80:10 (filas 3 y 4).

Un importante parámetro de diferenciación de los dispositivos utilizados en el ejemplo 2 (filas 1 y 2) y en el Ejemplo 3 (filas 3 y 4) es la separación del molde del molde de soplado:

Ejemplo 2 (filas 1 y 2): 0.8 mm

- 15 ejemplo 3 (filas 3 y 4): 1.0 mm

ES 2 385 020 T3

	Velocidad de salida (m/min)	Espesor total (µm)	Proporción de soplado	Dirección de medición	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de desgarro (%)	Resistencia al desgarro (cN/mm)	Resistencia al impacto (J/mm)
1	32,0	30	1:3.4	extr.*	49	19,9	718	6044	2,60
2	17,6	50	1:3.4	extr.*	125	16,2	1085	693	4,2
3	30,3	30	1:2.5	extr.*	118	13,7	274	1013	3,2
				exp.*	106	10,2	467	4213	
4	21,3	30	1:3.6	extr.*	114	11,7	361	5813	2,67
				exp.*	90	10,6	446	2933	

*extr. = extrusión; exp. = expansión

5 Los resultados evidencian que para una separación del molde de 0.8 mm (filas 1 y 2) en comparación con 1 mm (filas 3 y 4) se consiguen unas propiedades mecánicas significativamente mejoradas. Una mejora adicional de estas propiedades se consigue incrementando las velocidades de salida.

Ejemplo 10 (ejemplo de realización):

10 En la siguiente tabla se explica la capacidad de estiramiento de una película de tres capas del tipo ABA fabricado de forma análoga a la del ejemplo 2 y el efecto del posterior estiramiento de la película sobre las propiedades mecánicas de la película.

Para las capas exterior e interior A se utilizó, respectivamente, el poliéster biodegradable Ecoflex (3/10), y para la capa intermedia, la mezcla de almidón Biopar 9345/15.

La película inicial se fabricó con una velocidad de salida de 11.3 m por minuto y una proporción de soplado de 1:3.4.

El estirado se efectuó monoaxialmente, a 60° C y una proporción de estiramiento de 1:3.

ES 2 385 020 T3

Espesor total	Estiramiento	Dirección de medición	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de desgarro (%)	Resistencia al desgarro (cN/mm)
70 µm	No	extrusión	18,2	894	1067	6.03
35 µm	Sí	Extrusión	43 a 55	442	-	-

Mediante una ulterior acción de estirado, la resistencia a la tracción de la película mejora significativamente.

Ejemplo 11 (ejemplo de realización):

- 5 Se describe la fabricación de una película de dos capas del tipo AB, cuya capa exterior (A) está fabricada en poliéster biodegradable Ecoflex FBX 7011, y la capa interior (B) está realizada a base de una mezcla de almidón BIOPar7 9345-30.

La fabricación es análoga a la del ejemplo 4, con la diferencia de que el dispositivo está equipado tan sólo con dos extrusores.

Ejemplo 12 (ejemplo de realización):

- 10 Se describe la fabricación de una película de tres capas del tipo ABC, en la que la capa exterior (A) está hecha de poliéster biodegradable Ecoflex FBX 7011, la capa intermedia (B) de la mezcla de almidón BIOPar 7 9345-30, y la capa interior de la polilactida PLA 4042 D.

La fabricación se lleva a cabo en una forma análoga a la del ejemplo 4, con la diferencia de que el extrusor C de la polilactida funciona a una temperatura de entre 150° C y 190° C.

15

REIVINDICACIONES

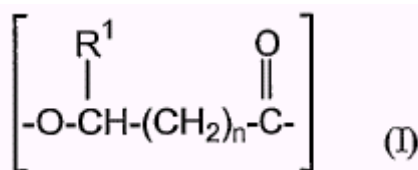
1. Película de capas múltiples obtenida mediante extrusión, que está compuesta, respectivamente al menos por:

a) una capa de mezcla de almidón compuesta por una mezcla de almidón termoplástico modificado que está formada por los siguientes componentes:

- De un 30 a un 75% de almidón
- De un 2 a un 10 % de agua
- De un 10 a un 50 % de poliéster biodegradable,
- De un 5 a un 20 % de agente de compatibilidad,
- Hasta un 10 % de agente plastificante, y
- Hasta un 3 % de agente de procesamiento, y

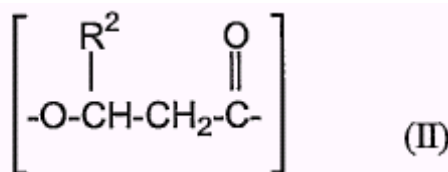
b) una capa de poliéster formada por un poliéster biodegradable, donde la capa con la mezcla de almidón no contiene ningún copolímero polihidroxialcanoato formado al menos por dos unidades monoméricas que se repiten aleatoriamente,

en el que un primer monómero tiene la estructura (I):



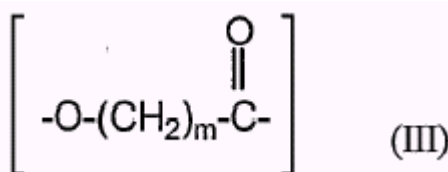
Donde R1 es H o un grupo C1 o C2, siendo n = 1 o 2;

Donde un segundo monómero tiene la estructura (II):



Donde R2 es grupo alquilo C3 a C19 o un grupo alqueno C3 a C19

o el segundo monómero tiene la estructura (III):



Donde m varía entre 2 y 9.

2. Película de capas múltiples conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque la capa con la mezcla de almidón está rodeada por dos capas de poliéster.

3. Película de capas múltiples conforme a las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el poliéster biodegradable está compuesto por compuestos de di-hidroxi y ácidos dicarboxílicos como monómeros.

4. Película de capas múltiples conforme a la reivindicación 3, caracterizada porque los monómeros son butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico, o butanodiol, ácido succínico y ácido adípico.

5. Película de capas múltiples conforme a las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque la capa de poliéster comprende un poliácido; o una mezcla de un poliácido y otro poliéster o un acetato de polivinilo.

6. Película de capas múltiples conforme a las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el agente de compatibilidad comprende un componente polimérico que contiene grupos hidrófilos e hidrófobos configurados en bloques, respectivamente.

7. Película de capas múltiples conforme a la reivindicación 6, caracterizada porque el agente de compatibilidad comprende un acetato de polivinilo hidrolizado saponificado en bloques.

8. Película de capas múltiples conforme a las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el plastificante es glicerina.
- 5 9. Película de capas múltiples conforme a cualquiera de las las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el espesor total de la película oscila entre 10 µm y 300 µm.
- 10 10. Película de capas múltiples conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el espesor de una capa de poliéster oscila entre 1 µm y 100 µm.
- 10 11. Película de capas múltiples conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el espesor de una capa de mezcla de almidón oscila entre 5 µm y 250 µm.
- 15 12. Película de capas múltiples conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque una capa de mezcla de almidón tiene un espesor de dos a diez veces mayor que el de una capa de poliéster.
- 15 13. Método de fabricación mediante coextrusión, preferiblemente mediante coextrusión por soplado, de una película de capas múltiples conforme a la reivindicación 1, en la que, respectivamente, se fabrican acumulan al menos:
a) una capa de una mezcla de almidón termoplástico modificado y
20 b) una capa compuesta por un poliéster biodegradable,
donde los materiales de la capa de mezcla de almidón y de la capa de poliéster tienen propiedades de fusión y de viscosidad comparables, la capa con la mezcla de almidón modificado contiene hasta un 10% de agua y la temperatura de la mezcla de almidón no sobrepasa los 160 °C.
- 25 14. Método conforme a la reivindicación 13, caracterizado porque los materiales de la capa interior y de la capa exterior tienen una viscosidad cuyo valor MFI oscila entre 4 g y 10 g por cada 10 minutos a 130° C y una carga de 10 kg o cuyo valor MFI oscila entre 5 g a 40 g por cada 10 minutos a 160° C y una carga de 10 kg.
- 30 15. Método conforme a las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado porque la temperatura de la mezcla de almidón se mantiene entre 90° C y 140° C.
- 30 16. Método conforme a una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque la temperatura del poliéster se mantiene entre 110° C y 150° C o, cuando se utilizan polilactidas para la capa de poliéster, se mantiene entre 150° C y 190° C.
- 35 17. Método conforme a una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por una proporción de soplado de 1:2 a 1:5 y unas velocidades de salida de entre 8 m y 30 m por minuto.
- 40 18. Método conforme a una de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque la película se estira tras la extrusión.
- 40 19. Método conforme a la reivindicación 18, caracterizado porque la película se estira a una temperatura de entre 40° C y 80° C.
- 45 20. Método conforme a las reivindicaciones 18 o 19, porque la película se estira en una relación de hasta 1:5.
- 45 21. Utilización de una película de capas múltiples conforme a una de las reivindicaciones 1 a 12 como material de embalaje.
- 50 22. Utilización de una película de capas múltiples conforme a una de las reivindicaciones 1 a 12 como material de embalaje para uso alimentario.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citado en la descripción

- WO 9005161 A [0013]
- DE 19938672 [0014]
- DE 10062848 [0014]
- DE 19513237 A1 [0014]
- DE 969212557 T2 [0014]
- WO 02059198 A1 [0015]
- US 6242102 B [0016] [0029]
- WO 9001043 A [0017]
- EP 0616569 B1 [0018]
- EP 1195401 A1 [0019]
- EP 0495950 A [0020]
- DE 19613484 A1 [0022]
- EP 0647184 B1 [0024]
- WO 03035753 A1 [0025]
- WO 9116375 A [0026]
- DE 4116404 A1 [0027]
- EP 0537657 B1 [0028] [0032]
- EP 0479964 A [0029]
- DE 19750846 [0049]
- EP 0596437 B2 [0050]

10 **Bibliografía de patentes citada en la descripción**

- **J. SCHRÖTER.** Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW) Kunststoffe, 1999, vol. 89 (4), 101-104 [0011]
- **F. RECKERT.** Biologisch abbaubare Kunststoffe. Kunststoffe, 2002, vol. 92 (1), 78-79 [0011]