

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 557**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2009 E 09744108 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **22.06.2011 EP 2334734**

54 Título: **Mezclas para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, constituidas sobre la base de poliésteres alifáticos y de polvos poliméricos redispersables en agua**

30 Prioridad:

16.10.2008 DE 102008042893

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.02.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**PFAADT, MARCUS y
TANGELDER, ROBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 394 557 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

Mezclas para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, constituidas sobre la base de poliésteres alifáticos y de polvos poliméricos redispersables en agua.

5 El invento se refiere a mezclas para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, constituidas sobre la base de poliésteres alifáticos y de polvos poliméricos redispersables en agua, así como a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente mediante las mencionadas mezclas, y su utilización.

10 Unos poliésteres alifáticos tales como un poli(ácido láctico) se emplean para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, por ejemplo de láminas para envases destinados a la industria alimentaria. Un poli(ácido láctico), sin embargo, se puede hilar también para formar fibras y encuentra uso por consiguiente como material de relleno para almohadas cabeceras, fibras de alfombras y paños cosméticos. Resulta problemática la fragilidad de los poliésteres alifáticos.

15 En el documento de solicitud de patente internacional WO 96/31561 A1 se toman como tema las propiedades insatisfactorias de los materiales, que se obtienen al emplear poliésteres alifáticos para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente. Por lo tanto, se proponen unas mezclas que se basan en un almidón, que contienen además todavía por lo menos otro biopolímero, por ejemplo poliésteres aromáticos o poli(éster-amidas). Unas mezclas de un poli(ácido láctico) con un almidón, un agente plastificante y un polímero termoplástico, tal como un poli(alcohol vinílico) o copolímeros de etileno y alcohol vinílico, se proponen en el documento WO 98/40434 A1. El documento WO 2005/059031 propone mejorar las propiedades de los cuerpos moldeados constituidos sobre la base de un poli(ácido láctico) mediante una adición de un agente reticulable modificador de la resistencia al impacto. Como agente modificador de la resistencia al impacto se propone un copolímero de etileno y un (met)acrilato, que contiene unidades de (met)acrilato con grupos epoxi. El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2008/0188597 A1 describe unas mezclas destinadas a la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, que como componentes degradables biológicamente contienen poliésteres alifáticos, en particular un poli(ácido láctico). Los poliésteres alifáticos se mezclan, con el fin de mejorar la resistencia mecánica, con un polímero termoplástico que tiene una temperatura de transición vítrea T_g relativamente alta, de $\geq 80^\circ\text{C}$, por ejemplo un poliestireno o un PMMA. Con el fin de mejorar la ignifugación, se añade un ácido fosfórico orgánico. En el documento WO 2006/074815 A1 se propone, con el fin de mejorar las propiedades de los productos finales y de evitar la costosa desecación previa de un poli(ácido láctico), emplear, antes de su elaboración en condiciones termoplásticas, unos poliésteres alifáticos, tales como un poli(ácido láctico), en mezcla con poliésteres alifáticos-aromáticos y en particular además todavía agentes reticuladores epoxídicos, tales como polímeros con funciones epoxi o epóxidos de bisfenol A. En el documento de patente de los EE.UU. US 5.726.220 se propone producir cuerpos moldeados degradables biológicamente a partir de una mezcla de un poli(ácido láctico) con un copolímero de etileno y acetato de vinilo.

35 Resulta problemática, al realizar la mezclado de un poli(ácido láctico) con otros biopolímeros más flexibles y/o polímeros termoplásticos, la insatisfactoria miscibilidad de los componentes individuales.

Subsistía por lo tanto la misión de poner a disposición unas masas constituidas sobre la base de poliésteres alifáticos, en particular de un poli(ácido láctico), que se distinguen tanto por una buena elaborabilidad como también por unas propiedades mecánicas mejoradas.

40 Sorprendentemente, se encontró que ciertos polvos poliméricos redispersables en agua son excelentemente miscibles con poliésteres alifáticos, y también son compatibles con respecto a mezclas de un poli(ácido láctico) con otros biopolímeros (poliésteres alifáticos, poliésteres alifáticos-aromáticos), así como que mejoran las propiedades mecánicas de cuerpos moldeados constituidos sobre la base de biopolímeros.

45 Son objeto del invento unas mezclas destinadas a la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, constituidas sobre la base de uno o varios poliésteres alifáticos, estando caracterizadas estas mezclas porque ellas contienen además todavía uno o varios polvos poliméricos redispersables en agua.

50 Unos apropiados poliésteres alifáticos son, por ejemplo, un poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxi-ácidos grasos) poli(hidroxi-alcanoatos), tales como un ácido poli-(3-hidroxi-butanoico) (PHB), poli(succinatos de alquileo) o poli(adipatos de alquileo) con alquileos de C_2 hasta C_6 , por ejemplo un poli(succinato de butileno) o un poli(adipato de butileno). Se prefiere un poli(ácido láctico). Por el concepto de poli(ácido láctico) se entienden en este contexto unos homopolímeros de L-ácido láctico, de D-ácido láctico o de mezclas racémicas de L- y D-ácidos lácticos. Como poli(ácidos lácticos) se entienden también unos copolímeros que, junto a las unidades de ácido láctico, contienen además todavía otras unidades de comonómeros. Por ejemplo, se citan unos copolímeros de ácido láctico con unidades de ácido hidroxi-butírico, caprolactona y/o ácido glicólico. La proporción de las unidades de comonómeros es, en este caso, de $< 50\%$ en moles, de manera preferida de $< 10\%$ en moles.

Los mencionados poliésteres alifáticos se pueden preparar mediante conocidos procedimientos de polimerización, por ejemplo una policondensación o una polimerización con apertura de anillos, o mediante procedimientos microbiológicos conocidos (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry [enciclopedia Ullmann de la química industrial], 7ª edición, versión Online, DOI 10.1002/14356007). Un poli(ácido láctico) es obtenible en el comercio por ejemplo como NatureWorks® PLA. Un poli(ácido hidroxi-butírico) está en el comercio como los poliésteres Biomer®.

Se encontró que los polvos poliméricos redispersables en agua hacen posible también la mezcladura de un poli(ácido láctico) con otros poliésteres alifáticos o poliésteres alifáticos-aromáticos. La mezcla conforme al invento abarca por lo tanto de manera preferida, junto a mezclas de un poli(ácido láctico) con polvos poliméricos redispersables en agua, también unas composiciones con mezclas de un poli(ácido láctico) con otros poliésteres alifáticos y con polvos poliméricos redispersables en agua, y con mezclas de un poli(ácido láctico) con poliésteres alifáticos-aromáticos, eventualmente con poliésteres alifáticos diferentes del poli(ácido láctico), y de polvos poliméricos redispersables en agua. Unos apropiados poliésteres alifáticos-aromáticos son por ejemplo los poliésteres parcialmente aromáticos que se mencionan en el documento WO 2006/074815 A1. Un producto de este tipo es obtenible en el comercio como EastarBio®. Las mezclas, junto a los mencionados biopolímeros, pueden contener también unos biopolímeros tales como almidones, proteínas o ésteres de celulosas. De manera preferida las mezclas no contienen ningún almidón.

Como un polvo polimérico redispersable en agua se designa a unas composiciones pulverulentas, que son accesibles mediante una desecación de las correspondientes dispersiones acuosas de los polímeros de base en presencia de coloides protectores. A causa de este proceso de producción, la resina finamente dividida de la dispersión es envuelta con una cantidad suficiente de un coloide protector soluble en agua. Al realizar la desecación, el coloide protector actúa como una envoltura, que impide el pegamiento conjunto de las partículas. Al redispersarse en agua, el coloide protector se disuelve de nuevo en agua y se presenta una dispersión acuosa de las partículas poliméricas originales (Schulze J. en TIZ, nº 9, 1985).

Unos polímeros apropiados son los constituidos sobre la base de uno o varios monómeros tomados del conjunto que comprende ésteres vinílicos, ésteres de ácidos (met)acrílicos, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, compuestos 1,3-diénicos y halogenuros de vinilo y eventualmente otros monómeros copolimerizables con ellos.

Unos apropiados ésteres vinílicos son los de ácidos carboxílicos con 1 hasta 15 átomos de C. Se prefieren acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, 1-metil-acetato de vinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α con 9 hasta 11 átomos de C, por ejemplo VeoVa9® o VeoVa10® (nombres comerciales de la entidad Resolution). Es especialmente preferido el acetato de vinilo.

Unos apropiados monómeros tomados del conjunto formado por los ésteres de ácido acrílico o de los ésteres de ácido metacrílico son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 hasta 15 átomos de C. Unos preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo.

Como compuestos vinil-aromáticos se prefieren estireno, metil-estireno y vinil-tolueno. Un preferido halogenuro de vinilo es cloruro de vinilo. Las olefinas preferidas son etileno y propileno, y los compuestos diénicos preferidos son 1,3-butadieno e isopreno.

Eventualmente se puede copolimerizar además todavía de 0,1 a 5 % en peso de unos monómeros auxiliares, referido al peso total de la mezcla de monómeros. Se emplea de manera preferida de 0,5 a 2,5 % en peso de monómeros auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida acrilamida y acrilonitrilo; mono- y diésteres del ácido fumárico y del ácido maleico, tales como los ésteres dietílicos y diisopropílicos, así como el anhídrido de ácido maleico; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o respectivamente sus sales, preferiblemente ácido vinil-sulfónico, o ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico. Otros ejemplos son unos comonómeros que se han de reticular previamente tales como comonómeros etilénicamente insaturados múltiples veces, por ejemplo ftalato de dialilo, adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o unos comonómeros que se han de reticular posteriormente, por ejemplo ácido acrilamido-glicólico (AGA), éster metílico de ácido metilacrilamido-glicólico (MAGME), N-metilol-acrilamida (NMA), N-metilol-metacrilamida, N-metilol-carbamato de alilo, éteres alquílicos tales como el isobutoxi-éter o ésteres de la N-metilol-acrilamida, de la N-metilol-metacrilamida y del N-metilol-carbamato de alilo. Son apropiados también unos comonómeros con funciones epoxídicas tales como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Otros ejemplos son unos comonómeros con funciones silícicas tales como acriloxipropil-tri(alcoxi)- y metacriloxipropil-tri(alcoxi)-silanos, vinil-trialcoxi-silanos y vinilmetil-dialcoxi-silanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi, radicales de etoxi- y etoxi-propilenglicol-éteres. Se han de mencionar también monómeros con grupos hidroxi o CO, por ejemplo ésteres hidroxialquílicos de ácido metacrílico y de ácido

acrílico, tal como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo así como compuestos tales como diacetona-acrilamida y acrilato o metacrilato de acetil-acetoxi-etilo.

La elección de los monómeros o respectivamente la elección de las proporciones ponderales de los comonómeros se efectúa en este contexto de tal manera que por lo general resulte una temperatura de transición vítrea T_g de $\leq 120^\circ\text{C}$, de manera preferida de -40°C a $+80^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferida de -20°C a $+50^\circ\text{C}$. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros se puede determinar de una manera conocida mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC = acrónimo de Differential Scanning Calorimetry). La T_g se puede calcular previamente de un modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se realiza que: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción másica (% en peso/100) del monómero n , y T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n . Unos valores de T_g para homopolímeros se exponen en el Manual de Polímeros Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Se prefieren unos homopolímeros o polímeros mixtos (= copolímeros), que contienen uno o varios monómeros tomados del conjunto formado por acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α con 9 hasta 11 átomos de C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de *n*-butilo, metacrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo o estireno. Se prefieren especialmente polímeros mixtos con acetato de vinilo y etileno; con acetato de vinilo, etileno y un éster vinílico de los ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α con 9 hasta 11 átomos de C; con acrilato de *n*-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo y/o metacrilato de metilo; con estireno y con uno o varios monómeros tomados del conjunto formado por acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, con acetato de vinilo y con uno o varios monómeros tomados del conjunto formado por acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y eventualmente etileno; con 1,3-butadieno y estireno y/o metacrilato de metilo así como eventualmente otros ésteres de ácido acrílico; pudiendo las mencionadas mezclas contener habitualmente todavía uno o varios de los monómeros auxiliares arriba mencionados.

La preparación de los polímeros se efectúa de acuerdo con el procedimiento de polimerización en emulsión o de acuerdo con el procedimiento de polimerización en suspensión en presencia de coloides protectores, de manera preferida de acuerdo con el procedimiento de polimerización en emulsión, siendo la temperatura de polimerización en general de 20°C a 100°C , de manera preferida de 60°C a 90°C , y pudiéndose trabajar, al realizar la copolimerización de comonómeros gaseosos, tales como etileno, también bajo presión, por lo general entre 5 bares y 100 bares. La iniciación de la polimerización se efectúa con los agentes iniciadores o las combinaciones de compuestos redox y de agentes iniciadores, solubles en agua o respectivamente solubles en monómeros, que son habituales para la polimerización en emulsión o respectivamente para la polimerización en suspensión. Ejemplos de agentes iniciadores solubles en agua son persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno y azo-bis-isobutironitrilo. Ejemplos de agentes iniciadores solubles en monómeros son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitohexilo, peróxido de dibenzoilo. Los mencionados agentes iniciadores se emplean por lo general en una proporción de 0,01 a 0,5 % en peso, referida al peso total de los monómeros. Como agentes iniciadores - redox se utilizan unas combinaciones a base de los mencionados agentes iniciadores en combinación con agentes de reducción. Unos apropiados agentes de reducción son por ejemplo sulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La proporción del agente de reducción es de manera preferida de 0,01 a 0,5 % en peso, referida al peso total de los monómeros.

Con el fin de regular el peso molecular, se pueden emplear durante la polimerización unas sustancias reguladoras. Caso de que se empleen las sustancias reguladoras, éstas se emplean usualmente en unas proporciones comprendidas entre 0,01 y 5,0 % en peso, referidas a los monómeros que se han de polimerizar, y se pueden añadir dosificadamente por separado o también mezclados previamente con componentes de reacción. Ejemplos de tales sustancias son *n*-dodecil-mercaptano, terc.-dodecil-mercaptano, ácido mercapto-propiónico, éster metílico de ácido mercapto-propiónico, isopropanol y acetaldehído. De manera preferida, no se emplea ninguna sustancia reguladora.

Para la estabilización de la tanda de polimerización se emplean unos coloides protectores, eventualmente en combinación con unos agentes emulsionantes. Unos apropiados coloides protectores son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados; poli(vinil-pirrolidonas); poli(vinil-acetales); polisacáridos en forma soluble en agua tales como almidones (amilosa y aminopectina) o dextrinas o ciclodextrinas, celulosas y sus derivados con carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas tales como caseína o un caseinato, una proteína de soja, gelatinas; lignina-sulfonatos; polímeros sintéticos tales como un poli(ácido(met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómeros que tienen funciones carboxilo, una poli(met)acrilamida, poli(ácidos vinil-sulfónicos) y sus copolímeros solubles en agua, formaldehído-sulfonatos de melamina, formaldehído-sulfonatos de naftaleno, copolímeros de estireno y ácido maleico y de vinil-éteres y ácido maleico. Se prefieren unos poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados. Se prefieren especialmente unos poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 95 % en moles y una viscosidad de Höppler en una solución acuosa al 4 % de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C , norma DIN 53015).

Después de la terminación de la polimerización, para realizar la eliminación de monómeros restantes se puede polimerizar posteriormente con uso de métodos conocidos, por ejemplo mediante una polimerización posterior iniciada con un catalizador redox. Unos monómeros residuales volátiles se pueden eliminar también mediante destilación, de manera preferida bajo presión reducida, y eventualmente conduciendo a su través o por encima de ellos unos gases de arrastre inertes, tales como aire, nitrógeno o vapor de agua. Las dispersiones acuosas obtenibles de esta manera tienen un contenido de materiales sólidos de 30 a 75 % en peso, de manera preferida de 50 a 60 % en peso.

Para la producción de las composiciones de polvos poliméricos redispersables en agua, las dispersiones, eventualmente después de haber añadido otros coloides protectores como un medio auxiliar de desecación, son secadas, por ejemplo mediante desecación en capa turbulenta, desecación por congelación (liofilización) o desecación por atomización. De manera preferida, las dispersiones se secan por atomización. La desecación por atomización se efectúa en este contexto en usuales instalaciones de desecación por atomización, pudiendo efectuarse la atomización mediante boquillas para un solo material, para dos materiales o para múltiples materiales o con un disco rotatorio. La temperatura de salida es escogida por lo general en el intervalo de 45°C a 120°C, de manera preferida de 60°C a 90°C, según sean la instalación, la Tg de la resina y el deseado grado de desecación. La viscosidad de la alimentación que se ha de atomizar es ajustada a través del contenido de materiales sólidos, de manera tal que se obtenga un valor de < 500 mPas (viscosidad de Brookfield a 20 revoluciones y 23°C), de manera preferida de < 250 mPas. El contenido de materiales sólidos de la dispersión que se ha de atomizar es de > 35 %, de manera preferida de > 40 %.

Por regla general el medio auxiliar de desecación se emplea en una proporción total de 0,5 a 30 % en peso, referida a los componentes poliméricos de la dispersión. Esto quiere decir que la cantidad total de coloide protector antes del proceso de desecación debe de ser por lo menos de 1 a 30 % en peso, referido a la proporción de polímeros; de manera preferida se emplean de 5 a 20 % en peso, referido a la proporción de polímeros.

Unos apropiados medios auxiliares de desecación son conocidos para un experto en la especialidad y son por ejemplo los coloides protectores ya mencionados. Son especialmente preferidos unos poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 95 % en moles y una viscosidad de Höppler en una solución acuosa al 4 % de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C, norma DIN 53015).

Al realizar la atomización se ha manifestado como favorable en muchos casos un contenido de hasta 1,5 % en peso, de un agente antiespumante, referido al polímero de base. Para la elevación de la capacidad de almacenamiento por mejoramiento de la estabilidad frente al apelmazamiento, en particular en el caso de polvos con una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido puede ser aprestado con un agente antiapelmazante (agente antiaglomerante), de manera preferida con 1 a 30 % en peso, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes antiapelmazantes son carbonato de Ca o respectivamente de Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolines tales como metacaolín, silicatos con unos tamaños de partículas situados de manera preferida en el intervalo de 10 nm a 10 µm.

Se prefieren sumamente unas composiciones de polvos redispersables que contienen homopolímeros de acetato de vinilo, o polímeros mixtos con acetato de vinilo y etileno, o polímeros mixtos con acetato de vinilo, etileno y un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α con 9 hasta 11 átomos de C como el polímero formador de películas y un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado como el coloide protector.

Es especialmente ventajoso con frecuencia el empleo de mezclas de unos polvos poliméricos redispersables en agua que tienen un valor de Tg relativamente bajo de -20°C a 20°C, por ejemplo los que están constituidos sobre la base de polímeros mixtos de acetato de vinilo y etileno, con unos polvos poliméricos redispersables en agua que tienen un valor de Tg relativamente alto de +30°C hasta +60°C, por ejemplo los que están constituidos sobre la base de un homopolímero de acetato de vinilo. Mientras que con el polvo polimérico que tiene una Tg relativamente baja se puede optimizar la flexibilidad de los cuerpos moldeados, con el polvo polimérico que tiene una Tg relativamente alta se optimiza la resistencia mecánica de los cuerpos moldeados.

Los polvos poliméricos redispersables se pueden emplear también en mezcla con polímeros termoplásticos habituales, no redispersables (polímero termoplástico). Ejemplos de polímeros termoplásticos habituales son un polietileno, un polipropileno, un PVC (= poli(cloruro de vinilo)), un ABS (= copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno) y una resina sólida de poli(acetato de vinilo). La proporción ponderal de estos polímeros termoplásticos en una mezcla con el polvo polimérico redispersable no debería sobrepasar preferiblemente un 70 % en peso. Eventualmente, el polvo polimérico redispersable se puede emplear también en mezcla con agentes reticulantes. Ejemplos de esto son agentes reticulantes epoxídicos tales como Epicote o agentes reticulantes que contienen un isocianato.

La proporción de los polvos poliméricos redispersables en agua en la mezcla destinada a la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, es de 1 a 95 % en peso, de manera preferida de 2 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 40 % en peso, en cada caso referida al peso total a base de biopolíésteres

así como eventualmente del biopolímero, y de un polvo redispersable así como eventualmente de un polímero termoplástico.

5 Eventualmente, en la mezcla pueden estar contenidas todavía otras sustancias aditivas, que son usuales en el caso de la elaboración en condiciones termoplásticas de materiales sintéticos. Ejemplos de ellas son colorantes, pigmentos, agentes estabilizadores, agentes plastificantes, agentes de deslizamiento y agentes ignífugantes. Por lo general, la proporción de tales aditivos es hasta de 20 % en peso, de manera preferida de 1 a 10 % en peso, en cada caso referida al peso total de la mezcla destinada a la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente.

10 De manera preferida se emplean también unos materiales de carga. Los apropiados materiales de carga son materiales de carga inorgánicos y orgánicos. Ejemplos de materiales de carga inorgánicos son dolomita, greda y polvo fino de cuarzo. Se prefieren materiales de carga orgánicos tales como aserrín de madera, en particular materiales fibrosos vegetales o animales tales como fibras de algodón, yute, madera, lino, sisal, cáñamo, coco o cuero. Se pueden utilizar también fibras artificiales tales como fibras de poliésteres o de polipropileno. Los materiales de carga se emplean por lo general en una relación ponderal del polímero : al material de carga de 5 : 95 hasta 15 100 : 0, estando compuesta la porción polimérica también a base de la porción de biopolíéster, eventualmente la porción de biopolímero, la porción de polvo polimérico redispersable y eventualmente la porción de polímero termoplástico.

20 Para la producción de los cuerpos moldeados, los poliésteres alifáticos y los polvos poliméricos redispersables en agua, así como eventualmente otras sustancias aditivas, se mezclan entre sí por ejemplo en un mezclador de polvo o en un mezclador en caliente y se elaboran para formar cuerpos moldeados mediante las usuales técnicas de conformación. Por el concepto de un cuerpo moldeado se entiende el producto de un procedimiento de conformación, por ejemplo de prensado, granulación por compresión, granulación o técnicas de conformación en condiciones termoplásticas. Ejemplos de procedimientos de conformación en condiciones termoplásticas son 25 procedimientos de moldeo por inyección, procedimientos de soplado con inyección, procedimientos de soplado de láminas, procedimientos de calandrado y procedimientos de extrusión. De manera preferida la elaboración se efectúa mediante extrusión con una correspondiente zona de desgasificación y moldeo por inyección. La temperatura de elaboración es por lo general de 60°C a 200°C, de manera preferida de 90°C a 160°C. De manera preferida se trabaja a una presión elevada, de manera preferida a unas presiones de 10 a 600 bares absolutos. La producción de los cuerpos moldeados se puede efectuar también pasando por la etapa de los granulados.

30 De modo sorprendente, se ha mostrado que, en el caso de la utilización de polvos poliméricos redispersables en agua al realizar la elaboración en condiciones termoplásticas, no se necesita ninguna desecación previa de los biopolíésteres ni eventualmente de los biopolímeros, puesto que el vapor de agua que se pone en libertad al realizar la elaboración es fijado por el polvo polimérico redispersable en agua. La producción de cuerpos moldeados es por lo tanto facilitada considerablemente con el procedimiento conforme al invento.

35 Los productos del procedimiento son apropiados para la utilización como cuerpos moldeados degradables biológicamente. Para la utilización como materiales de envasado compostables, por ejemplo láminas, materiales de relleno espumados, recipientes tales como bolsas, botellas, botes, tubos y envases blister. Para la utilización en productos compostables para servicios de comidas a domicilio, tales como vajillas, cubiertos, recipientes para bebidas y bombillas para beber compostables. En la jardinería y la agricultura, los productos del procedimiento se 40 pueden emplear como productos compostables tal como en calidad de una lámina de acolchado, o de macetas para plantas y cultivos. Unas utilidades como productos compostables en el sector de la medicina son las que se efectúan como materiales para cápsulas y píldoras, un material quirúrgico de sutura e implantes resorbibles. Una utilización como productos compostables en el sector de la acampada es para la dedicada a la producción de anillos compostables para tiendas de campaña.

45 Con las mezclas conformes al invento se puede ampliar de una manera significativa el espectro de usos de los poliésteres alifáticos. Un poli(ácido láctico) (PLA) se puede elaborar normalmente solo como con dificultades con los biopolíésteres más flexibles obtenibles en el mercado tales como poliésteres parcialmente aromáticos o un poli(ácido hidroxi-butírico). Por adición de polvos poliméricos redispersables en agua se puede mejorar la compatibilidad de un PLA y de otros biopolíésteres.

50 Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento.

Con el fin de realizar los ensayos se emplearon los siguientes componentes:

Polvo polimérico redispersable 1 (RDP 1):

Vinnex[®] 2510: Un polvo polimérico redispersable en agua, constituido sobre la base de un homopolímero de acetato de vinilo estabilizado con un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con una Tg de 43°C.

ES 2 394 557 T3

Polvo polimérico redispersable 2 (RDP 2):

Vinnex[®] 2504: Un polvo polimérico redispersable en agua constituido sobre la base de un copolímero de acetato de vinilo y etileno, estabilizado con un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con una Tg de -4°C.

Biopolímero 1 (Bio1):

- 5 NatureWorks[®] PLA Polymer 2002D: poli(ácido láctico) de la entidad Nature-Works

Biopolímero 2 (Bio2):

Eastar[®]Bio: copolíéster alifático-aromático de la entidad Novamont

Agente de deslizamiento (GM):

Estearato de calcio Caesit 1 de la entidad Bärlocher

- 10 Con las recetas indicadas en la Tabla 1 y en la Tabla 2, a las temperaturas de los cilindros que se indican en las Tablas, se produjeron unas láminas en bruto de laminación, se sacaron a las temperaturas indicadas en las tablas, y se prensaron para formar planchas con un espesor dependiente del requisito normalizado.

El comportamiento de fusión (de una película) se valoró visualmente. La densidad fue determinada de acuerdo con la norma DIN 53479. La dureza Shore D se determinó de acuerdo con la norma DIN 53505.

- 15 La viscosidad de las mezclas empleadas se midió mediante viscosimetría capilar de alta precisión (boquilla: 30x2) a una velocidad de cizalladura de 100 s⁻¹ y a unas temperaturas de 150°C (Visko1) y de 170°C (Visko2). Se determinó la resistencia mecánica mediante un ensayo de tracción de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527, y se midió la tensión de tracción a la rotura (ZSB).

- 20 La dureza de los cuerpos moldeados se determinó como Vicat A de acuerdo con la norma DIN EN ISO 306 con un peso de 1.019 g. Para la valoración de la resistencia al impacto (tenacidad a los golpes) (SZ) se midió la imagen de fractura de acuerdo con la norma DIN EN ISO 179-1eU.

Tabla 1

	Ej.C. 1	Ej. 1	Ej.C. 2	Ej. 2	Ej. 3	Ej.C. 3	Ej. 4	Ej.C. 4	Ej. 5	Ej. 6
Bio 1 [partes en peso]	100	90	90	90	70	70	70	50	50	50
RDP 1 [partes en peso]		10			30				50	
Bio 2 [partes en peso]			10			30		50		
RDP 2 [partes en peso]				10			30			50
GM [partes en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cilindro [°C]	140	170	170	170	170	170	170	170	170	170
Retirada [°C]	140	140	120	140	140	120	140	80	140	140
Plancha [°C]	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
Película	buena	buena	mediana	buena	buena	mediana	buena	mala	buena	buena
Densidad [g/cm ³]	1,333	1,298	1,323	1,322	1,269	1,292	1,300	1,215	1,245	1,275
Shore D	82,2	81,7	71,7	81,4	82,4	66,1	69,3	n.m.	81,4	47,1
Visko1 [Pas]	14.496	12.644	14.585	14.398	7.469	6.385	8.103	547	5.244	4.927
Visko2 [Pas]	3.355	1.687	1.954	2.801	1.539	619	2.280	n.m.	1.322	1.922
ZSB [MPa]	51,63	43,94	28,76	41,33	57,1	3,64	19,7	n.m.	53,27	6,33
Vicat [°C]	155,7	153,2	155,2	149,5		109,0	153,2			53
SZ [kJ/m ²]	10,85	20,8	6,13	16,72			20,8			

Ej.C = Ejemplo comparativo

n.m. = no medida

Tabla 2

	Ej.C. 5	Ej. 7	Ej.C. 6	Ej. 8	Ej.C. 7	Ej. 9
Bio 1 [partes en peso]	93	93	95	95	98	98
RDP 1 [partes en peso]						
Bio 2 [partes en peso]	7		5		2	
RDP 2 [partes en peso]		7		5		2
GM [partes en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cilindro [°C]	170	170	170	170	170	170
Retirada [°C]	140	140	140	140	140	140
Densidad [g/cm]	1,313	1,307	1,315	1,308	1,321	1,316
Shore D	80,0	80,8	79	83,0	81,8	82,8
Vicat [°C]	155,0	154,2	154,9	152,6	156,0	157,0
SZ [kJ/m ²]	16,7	17,82	16,11	19,37	11,37	15,92

5 Se pudo mostrar que los polvos redispersables se pueden incorporar de una manera muy sencilla en un PLA: Mientras que un polvo a base de un PLA y un biopolíéster no proporciona en la masa fundida ninguna lámina en bruto de laminación homogénea (ya unas pequeñísimas adiciones de un biopolíéster flexible dan lugar a un manifiesto aumento de las heterogeneidades, que se pueden deshacer solamente mediante un fuerte efecto de cizalladura), con ayuda de un polvo redispersable RD en mezcla arbitraria con un PLA se puede obtener siempre una lámina en bruto de laminación homogénea (comparación de las películas de los Ej.C. 2 y Ej.C. 3 con las de los Ej. 1 hasta Ej. 6). Las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados con PLA y RDP son manifiestamente mejores que las mezclas preparadas de un PLA y un biopolíéster (comparación de las ZSB y SZ del Ej.C. 2 y del Ej. 1 así como del Ej.C. 2 y del Ej. 2). Las propiedades finales de una de tales mezclas preparadas se regulan mediante la elección del polvo RD (comparación de la ZSB del Ej. 5 y del Ej. 6).

15 Los polvos poliméricos redispersables se pueden mezclar con un PLA en una cantidad manifiestamente más alta que los biopolíésteres (biopolímeros). Aquí se muestra la sobresaliente compatibilidad de los polvos poliméricos redispersables con un PLA. La tensión de tracción ZSB se puede mantener en un alto nivel, mientras que la tensión de tracción en el caso de unos altos contenidos de un biopolíéster se desmorona o ya no se puede medir (comparación de los Ejemplos 3 y 4 con el Ejemplo comparativo 3 y comparación de los Ejemplos 5 ó 6 con el Ejemplo comparativo 4).

REIVINDICACIONES

1. Mezclas para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente, constituidas sobre la base de uno o varios poliésteres alifáticos, estando caracterizadas las mezclas porque ellas contienen además todavía uno o varios polvos poliméricos redispersables en agua.
- 5 2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque como poliésteres alifáticos están contenidos uno o varios tomados del conjunto formado por un poli(ácido láctico), poli(hidroxi-ácidos grasos), poli(succinatos de alquilenos) y poli(adipatos de alquilenos) con alquilenos de C₂ hasta C₆.
- 10 3. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, estando caracterizadas las mezclas porque ellas contienen un poli(ácido láctico) y un polvo polimérico redispersable en agua; o un poli(ácido láctico) y por lo menos otro poliéster alifático y un polvo polimérico redispersable en agua; un poli(ácido láctico) y por lo menos un poliéster alifático-aromático, y eventualmente por lo menos un poliéster alifático diferente del poli(ácido láctico) y un polvo polimérico redispersable en agua.
- 15 4. Mezclas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, estando caracterizadas las mezclas porque ellas contienen además todavía por lo menos un biopolímero tomado del conjunto de los almidones, las proteínas y los ésteres de celulosas.
- 20 5. Mezclas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas porque como un polvo polimérico redispersable en agua están contenidos uno o varios constituidos sobre la base de los homopolímeros de acetato de vinilo, de los polímeros mixtos con acetato de vinilo y etileno, de los polímeros mixtos con acetato de vinilo, etileno y un éster vinílico de los ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α con 9 hasta 11 átomos de C, en cada caso con un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado como el coloide protector.
- 25 6. Mezclas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizadas porque como polvo polimérico redispersable en agua están contenidas unas mezclas de unos polvos poliméricos redispersables en agua que tienen una Tg relativamente más baja de -20°C a +20°C con unos polvos poliméricos redispersables en agua que tienen una Tg relativamente alta de +30°C a +60°C.
- 30 7. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente con unas mezclas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que se mezclan entre sí los poliésteres alifáticos y los polvos poliméricos redispersables en agua así como eventualmente otras sustancias aditivas, y se elaboran mediante unas técnicas de conformación en condiciones termoplásticas para dar cuerpos moldeados.
- 35 8. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se emplean además todavía las sustancias aditivas usuales en el caso de la elaboración en condiciones termoplásticas de materiales sintéticos.
9. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados degradables biológicamente de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que se emplean además todavía unos materiales de carga inorgánicos u orgánicos.
10. Utilización de los productos del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 hasta 9 como cuerpos moldeados degradables biológicamente.
11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, como materiales de envasado compostables, como productos compostables para servicios de comidas a domicilio, como productos compostables en la jardinería y en la agricultura, como productos compostables en el sector de la medicina y como productos compostables en el sector de la acampada.