

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 692**

51 Int. Cl.:

C08K 5/04 (2006.01)
C08L 101/06 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 3/00 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2008 E 08853768 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2207843**

54 Título: **Utilización de una mezcla citrato/lípido como plastificante de materiales compuestos biodegradables**

30 Prioridad:

08.11.2007 FR 0758878

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

12.12.2013

73 Titular/es:

**VALAGRO CARBONE RENOUVELABLE POITOU-CHARENTES (100.0%)
40 AVENUE DU RECTEUR PINEAU
86022 POITIERS CEDEX, FR**

72 Inventor/es:

**BARBIER, JACQUES;
DEVER, CÉDRIC y
SOUM, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 433 692 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

Utilización de una mezcla citrato/lípido como plastificante de materiales compuestos biodegradables.

5 La presente invención se refiere a la utilización de una mezcla citrato/lípido como plastificante de materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es).

10 La invención se refiere asimismo a unos materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es), que contienen una mezcla citrato/lípido. La expresión "mezcla citrato/lípido" tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una mezcla de un citrato con un lípido.

15 Se sabe que los materiales de biodegradabilidad controlada son cada vez más buscados, en particular los materiales aptos para degradarse en medio natural, sin necesitar la aportación específica de microorganismos tales como los materiales a base de mezclas de polímero(s) biodegradable(s) y de harina(s) vegetal(es). Estos materiales, a base de polímeros biodegradables o de mezclas de polímeros biodegradables y de harinas vegetales, se utilizan generalmente mediante la realización de técnicas de tipo inyección, extrusión-soplado, extrusión-inflado, calandrado, etc., que requiere una fluidez importante en el estado fundido.

20 Ahora bien, las mezclas biodegradables cargadas con harinas vegetales presentan una fluidez baja en el estado fundido.

Una solución utilizada para mejorar la fluidez de estos materiales es añadirles un plastificante, por ejemplo un ftalato, un benzoato, un epóxido, etc., que permite generar un producto flexible, resistente y más fácil de manipular.

25 Sin embargo, los plastificantes empleados actualmente en la industria de los polímeros son de origen petroquímico, no renovables, y no son biodegradables.

Se encuentra al final por lo tanto con unos materiales que no son ecológicos y que no se degradan totalmente.

30 Existe por lo tanto una necesidad de un producto capaz de mejorar la fluidez en el estado fundido de los polímeros biodegradables y de las formulaciones a base de polímeros biodegradables, conservando sus propiedades mecánicas y su carácter degradable.

35 Es a lo que responde la presente invención, proponiendo utilizar una mezcla citrato/lípido como plastificante biodegradable de materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es).

40 Preferiblemente, la invención prevé la utilización de una mezcla citrato/lípido como plastificante biodegradable para mejorar la fluidez en el estado fundido de mezclas de polímeros biodegradables cargadas con harinas vegetales.

La mezcla citrato/lípido de la invención es una combinación de tri-n-butil citrato y de ácido esteárico.

45 Los elementos de la mezcla se añaden a los materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) y/o de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es).

La invención se refiere asimismo a unos materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) y/o de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es), que comprenden tri-n-butil citrato y ácido esteárico.

50 Ventajosamente, la presente invención permite obtener unas formulaciones a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es) que presentan una fluidez en el estado fundido importante, siendo al mismo tiempo degradables en medio natural y por lo tanto no perjudiciales para el medioambiente.

Estas formulaciones poseen además unas resistencias térmicas importantes.

55 Otras características y ventajas se desprenderán de la descripción detallada de la invención siguiente.

60 La presente invención prevé por lo tanto la utilización de por lo menos una mezcla citrato/lípido como plastificante de materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es).

La composición que comprende tri-n-butil citrato y ácido esteárico según la invención se utiliza como plastificante para unos materiales compuestos a base de por lo menos un polímero biodegradable cargado con harina vegetal.

65 A título de ejemplo, los polímeros se pueden seleccionar de entre:

- el almidón y las mezclas de almidón,

- los polipéptidos,
- el polivinilalcohol,
- los polihidroxicanoatos, polihidroxitiratos y polihidroxicvaleratos,
- el ácido poliláctico y los polilactatos,
- la celulosa, y
- los poliésteres.

Las harinas vegetales se pueden seleccionar de entre:

- las harinas de cereales amiláceas, tales como las harinas de trigo, maíz o centeno,
- las harinas de proteínas, tales como las harinas de frijón, altramuza, colza, girasol, soja o caseína, y
- las harinas lignocelulósicas, tales como fibras de madera, cáñamo o lino.

Un ejemplo de material compuesto particularmente adaptado según la invención es un material compuesto que comprende por lo menos un ácido poliláctico, por lo menos un polihidroxicanoato, harina de trigo, de madera o de fibras vegetales, y la mezcla citrato/lípido.

Según un modo de realización particular, la utilización según la invención consiste en extraer por lo menos una mezcla de polímeros biodegradables, de harina vegetal, de citrato y de lípido, a unas temperaturas comprendidas entre 50 y 250°C, más particularmente entre 150 y 200°C.

Ventajosamente, los materiales compuestos a base de polímeros biodegradables eventualmente cargados con harina vegetal obtenidos según la invención presentan buenas propiedades mecánicas y una fluidez en el estado fundido.

Poseen unas resistencias térmicas importantes, que pueden ser superiores a 100°C.

Los materiales compuestos según la invención se pueden utilizar en diferentes campos. Ventajosamente, debido a sus propiedades particulares, se pueden utilizar en el campo de la transformación por calandrado, la termoformación o la inyección.

Estas características se pueden ilustrar mediante el ejemplo siguiente, realizado sobre unos materiales compuestos a base de ácido poliláctico (PLA) cargado con harina de trigo.

Para este ejemplo:

- las características en tracción de las materias plásticas han sido determinadas según la norma ISO/R 527,
- el índice de fluidez en el estado fundido de las materias plásticas sigue la norma ISO 1133, y
- la resiliencia de los materiales ha sido determinada según la norma ISO 179 a partir de probetas no cortadas.

El protocolo de realización es el siguiente.

Se han extruido tres mezclas, señaladas A, B y C, que contienen unas proporciones dadas de PLA, de harina de trigo (Amo La Dorée, con una tasa de humedad residual del 1%) y de tri-n-butyl-citrato con la ayuda de una extrusora co-rotativa Cleextral BC21 (L = 600 mm, L/d = 24) a 170°C en presencia de 0 o 1 o 2% en masa de lípidos (ácido oleico o ácido esteárico).

Los productos obtenidos por granulación son inyectados en una prensa Arburg 100T con el fin de formar unas probetas necesarias para sus caracterizaciones mecánicas y reológicas.

Los resultados obtenidos están presentados en la tabla siguiente que indica las características mecánicas y reológicas de los productos A, B y C, comparadas con las del PLA puro:

| Muestra | | PLA | A | | B | | | C | | |
|---|---------------------------|------|------|---------------------|-----------------------|------|---------------------|-----------------------|---------------------------|-----|
| Contenido másico en citrato en la mezcla (%) | | 0% | 8,7% | | 8,7% | | | 10% | | |
| Contenido másico y natural en lípido en la mezcla | | 0% | 0% | 2%* Ácido oleico | 2% Ácido esteárico | 0% | 1%* Ácido oleico | 2% Ácido esteárico | 0% 2%* Ácido oleico | |
| MFR (2,16 kg, 170°C) g/10 min | | 4,3 | / | 17,6 | 17,9 | / | 5,4 | 13,2 | / | 4,3 |
| Resiliencia kJ/m ² | | 15 | | | | | | | | |
| Flexión | Tensión Max. MPa | 92 | 32 | / | / | 36 | 29 | 27 | 22 | 15 |
| | Módulo de flexión MPa | 3156 | 2036 | / | / | 2320 | 1545 | 1572 | 1061 | 587 |
| Tracción | Tensión Max. MPa | 27 | 19 | 11 | 13 | 23 | 16 | 14 | 10 | 7 |
| | Alargamiento a la ruptura | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 75 | 85 |
| | Módulo de tracción MPa | 1564 | 1550 | 1008 | 1437 | 1775 | 890 | 1044 | 907 | 377 |

* Comparativo

5 Se constata que la combinación de citrato y de lípido permite plastificar los materiales compuestos A, B y C. En efecto, con respecto al PLA solo, la mezcla citrato/lípido según la invención permite mejorar la fluidez en el estado fundido de los materiales compuestos A, B y C a base de PLA cargado con trigo, mientras que hace al material más flexible y por lo tanto más fácil de trabajar.

10 Estos resultados muestran bien que la mezcla citrato/lípido desempeña un papel de plastificante, conservando al mismo tiempo las propiedades mecánicas del PLA, así como su carácter degradable en medio natural.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una mezcla de un citrato con un lípido (mezcla citrato/lípido) como plastificante para unos materiales compuestos a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es), siendo el citrato el tri-n-butyl-citrato y siendo el lípido el ácido esteárico.
2. Utilización de por lo menos una mezcla citrato/lípido según la reivindicación 1, para mejorar la fluidez en el estado fundido de las formulaciones a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) con harina(s) vegetal(es).
- 10 3. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque consiste en extruir por lo menos una mezcla de polímeros biodegradables, de harina vegetal, de lípido y de citrato a unas temperaturas comprendidas entre 50 y 250°C.
- 15 4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque consiste en extruir por lo menos una mezcla de polímeros biodegradables, de harina vegetal, de lípido y de citrato a unas temperaturas comprendidas entre 150 y 200°C.
5. Material compuesto a base de polímero(s) biodegradable(s) cargado(s) en harina(s) vegetal(es), caracterizado porque comprende tri-n-butyl-citrato y ácido esteárico.