

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 653**

51 Int. Cl.:

**C08L 67/04** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)  
**C08L 33/10** (2006.01)  
**C08L 33/08** (2006.01)  
**C08L 33/12** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08K 5/101** (2006.01)  
**C08K 5/11** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11715175 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2558535**

54 Título: **Composición de polímeros procedentes de recursos renovables**

30 Prioridad:

**13.04.2010 BE 201000239**

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

**23.10.2014**

73 Titular/es:

**FUTERRO S.A. (100.0%)  
Place d'Escanaffles, 23  
7760 Escanaffles, BE**

72 Inventor/es:

**COUPIN, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 511 653 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

Composición de polímeros procedentes de recursos renovables

**Campo técnico de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición de polímeros procedentes de recursos renovables, en particular el poliláctido (PLA), así como a los objetos obtenidos mediante procedimientos usuales de transformación de materia plástica a partir de esta composición. En particular, la composición de polímeros de la invención comprende un plastificante que es deseable que esté exento de ftalato, así como aditivos que mejoran su resistencia al impacto; más particularmente, la presente invención se refiere a este tipo de composición de polímeros procedentes de recursos renovables que tienen propiedades de elongación a la rotura superiores al 200 % así como mejoradas propiedades de resistencia al calor.

10 La presente invención también se refiere a los objetos, que tienen un conjunto de propiedades mecánicas y térmicas mejoradas, obtenidos a partir de esta composición mediante procedimientos usuales de transformación de materias plásticas, en particular mediante moldeo, termoconformado o mediante cualquier otro procedimiento de realización.

**Antecedentes tecnológicos**

15 Los polímeros sintéticos basados en compuestos procedentes de la petroquímica han tenido un impacto industrial muy importante a mediados del siglo XX. A pesar de las numerosas ventajas de estos materiales, por el momento quedan dos inconvenientes por solucionar: la utilización de recursos renovables para su producción y su valoración después de utilización. Teniendo en cuenta sus propiedades intrínsecas, los polímeros procedentes de recursos renovables se han convertido, por lo tanto, en una alternativa importante y se han logrado numerosos avances tanto desde el punto de vista de la síntesis como de la transformación de estos materiales. Por otra parte, estos se utilizan en un gran número de aplicaciones como el moldeo, el envasado o incluso el textil.

20 Entre la variedad de polímeros procedentes de recursos renovables, el ácido poliláctico o poliláctido (PLA) es uno de los más utilizados corrientemente. Teniendo en cuenta la utilización de recursos renovables, los polímeros como el PLA han retenido particularmente la atención, en particular para remplazar en parte ciertos artículos y objetos moldeados en policloruro de vinilo (PVC), que a pesar de sus buenos balances de propiedades, presentan ciertas lagunas desde el punto de vista de la humectabilidad o incluso de la resistencia térmica.

25 Sin embargo, estos polímeros procedentes de recursos renovables también tienen que realizarse mediante moldeo o mediante inyección, para fabricar objetos que tienen que responder a ciertos criterios desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas y físicas. Por consiguiente, parece necesario elaborar composiciones que comprendan estos polímeros y que contengan al menos un plastificante y otros aditivos con el fin de responder a las propiedades exigidas, como la flexibilidad, la dureza, la humectabilidad, la resistencia al impacto o incluso la elongación. Además, y en función de las políticas de respeto al medio ambiente, es deseable que el plastificante utilizado esté exento de ftalato.

30 También parece deseable que la composición polimérica contenga compuestos para mejorar la resistencia al impacto. En este marco, a menudo se ha constatado que la utilización de plastificante exento de ftalato, modificaba la temperatura de transición vítrea (Tg) de la composición, lo que en consecuencia tenía una influencia en la resistencia al impacto.

De manera general, es cierto que se desea tener una influencia favorable en el medio ambiente y, por lo tanto, se pretende remplazar los objetos en PVC por objetos fabricados en polímeros procedentes de recursos renovables.

35 Por otra parte, se ha observado que incluso las composiciones a base de PVC sufren ciertos inconvenientes como un alargamiento a la rotura insuficiente, una resistencia térmica o incluso una humectabilidad inadecuadas, estas dos últimas propiedades se expresan en los objetos que presentan aparición de fisuras o incluso dificultad para pintarse.

45 Además, actualmente, para ciertos objetos moldeados, como por ejemplo las figuras, se exige que las composiciones poliméricas de las que proceden respondan a al menos tres criterios, concretamente a propiedades de alargamiento a la rotura significativamente mejoradas, porque tienen que ser capaces de resistir a una deformación sin daños, lo que puede adquirirse si este alargamiento a la rotura es superior al 200 %, a una dureza Shore A comprendida entre 60 y 95 porque tienen que conservar su estabilidad y a una humectabilidad expresada mediante una tensión superficial superior a 34 dyn/cm de manera que pueda aplicarse fácilmente un revestimiento de pintura. Ahora bien, actualmente, las composiciones poliméricas existentes de las que proceden los objetos moldeados o inyectados no alcanzan la totalidad de estas propiedades.

50 Además, es muy deseable que las composiciones poliméricas cuyo objetivo es la preparación de objetos moldeados, como por ejemplo las figuras, conserven como complemento un buen balance de otras propiedades mecánicas y físicas, concretamente como se indica a continuación:

una dureza Shore D < 50;  
 una resistencia térmica expresada mediante el módulo de conservación a 54 °C > 20 MPa;  
 una buena resistencia al impacto expresada mediante un índice de ductilidad > 30 %;  
 una energía total de fractura > 8 Julios;  
 una deflexión > 18 mm y  
 una buena resistencia a la temperatura sin presentar grietas.

El documento US 2005/154114 describe una composición que comprende del 5 al 95 % en peso de un polímero biodegradable flexible que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C, del 95 al 5 % en peso de un polímero biodegradable rígido que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C, y del 0,25 al 10 % en peso de un agente de compatibilidad. En un modo de realización específico, el polímero biodegradable flexible es un copoliéster alifático aromático, el polímero biodegradable rígido es un ácido poliláctico, y el agente de compatibilidad es un copolímero de estireno, metacrilato y metacrilato de glicidilo. La composición tiene una alta resistencia Izod a los impactos a y una mejorada aptitud al tratamiento mediante moldeo. También es posible añadir a la composición un plastificante y preferentemente un plastificante soluble en el poliéster.

Sin embargo, no hay ninguna indicación en esta patente sobre la forma de realizar la combinación anterior de propiedades físicas y mecánicas de la composición descrita.

Por lo tanto, existe una necesidad de elaborar composiciones de polímeros procedentes de recursos renovables que respondan simultáneamente a todos los criterios y que permitan fabricar objetos mediante procedimientos usuales de transformación de materia plástica.

## **Resumen de la invención**

La presente invención proporciona una composición que responde a los criterios requeridos de elongación, dureza Shore A y humectabilidad que se quieren alcanzar conservando al mismo tiempo un buen balance de otras propiedades mecánicas y físicas, tal como se define anteriormente y que permita obtener objetos, mediante procedimiento usual de transformación de materia plástica, que responden a las propiedades mecánicas y físicas solicitadas; comprendiendo dicha composición poliláctido, un agente modificador de cadenas, un compuesto elastomérico para mejorar la ductilidad y un plastificante preferentemente exento de ftalato.

La Solicitante ha encontrado que las composiciones de la invención presentan no solamente propiedades principales mejoradas tales como el alargamiento a la rotura mínimo, el nivel de dureza shore A y la humectabilidad, expresada mediante la tensión superficial, si no también todas las otras propiedades mecánicas y físicas deseables.

Un objeto de la invención es proporcionar una composición de polímeros procedentes de recursos renovables que presente a la vez:

- una propiedad de elongación a la rotura > 200 % medida mediante el método ASTM D-638,
- una dureza Shore A comprendida entre 60 y 95 medida mediante el método ASTM D-2240 y
- una humectabilidad, expresada mediante una tensión superficial > 34 dyn/cm medida mediante el método ASTM D-2578.

Otro objeto de la invención es que la composición tenga propiedades de resistencia térmica, expresada mediante un módulo de conservación a 54 °C > 20 MPa medida mediante el método ASTM D-4062.

Otro objeto de la invención es que la composición tenga una resistencia mecánica expresada mediante una dureza Shore D < 50 medida mediante ASTM D-2240.

Otro objeto de la invención, es que la composición tenga un índice de ductilidad > 30 % medido mediante ASTM D-3763.

Otro objeto de la invención es que la composición tenga un índice total de fractura superior a 8 Julios medido mediante ASTM D-3763.

Otro objeto de la invención es que las composiciones tengan una deflexión superior a 18 mm medida mediante ASTM D-3763.

La presente invención también tiene por objeto proporcionar artículos que tengan el buen balance de propiedades a partir de dicha composición mediante los procedimientos usuales de transformación de la materia plástica como el termoconformado, el moldeo por extrusión, inyección o por compresión.

La presente invención también tiene por objeto proporcionar una composición que durante el desmoldeo presente muy poco desgarro de materia solamente.

La Solicitante ha encontrado de manera inesperada que la composición de la invención permite alcanzar el balance de buenas propiedades de ductilidad, dureza y elongación a la rotura (> 200 %), así como buenas propiedades de superficie (suavidad) y desmoldeo.

Además, la Solicitante también ha encontrado de manera inesperada que tal composición presenta buenas propiedades de humectabilidad que permiten de esta manera pintar fácilmente los objetos obtenidos con esta composición.

**Descripción detallada de la invención**

5 La presente invención proporciona una composición polimérica para preparar objetos moldeados o inyectados que comprende poliláctido y, basado en el peso de este polímero, del 17 al 25 % en peso de un compuesto modificador de cadenas, del 30 al 55% en peso de un polímero elastomérico y del 20 al 45 % en peso de un plastificante que es deseable que esté exento de ftalato.

10 La composición de la presente invención por lo tanto comprende poliláctido y un conjunto de aditivos que comprende necesariamente un plastificante, un aditivo modificador de cadenas y un polímero elastomérico de origen renovable, como aditivo que mejora la ductilidad.

La presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende:

- 15 a) poliláctido, y basado en el peso de este polímero,
- b) del 17 al 25 % en peso de un compuesto modificador de cadenas seleccionado entre los copolímeros y los terpolímeros que comprenden etileno o estireno y un monómero insaturado portador al menos de una fracción epóxido o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y opcionalmente de una fracción (met)acrilato,
- c) del 30 al 55 % en peso de un polímero elastomérico seleccionado entre los poliésteres biodegradables, los copoliésteres alifáticos, los copoliésteres aromáticos y sus mezclas y
- d) del 20 al 45 % en peso de un plastificante.

20 El poliláctido utilizado en la composición de la invención tienen una masa molecular media en número, expresada en equivalente poliestireno (PS) generalmente comprendida entre 50.000 y 250.000.

En la presente invención, se entiende por poliláctido, el poli-L-láctido (PL-LA), el poli-D-láctido (PD-LA), los copolímeros a base de láctidos, así como los estéreocomplejos de PLA tales como los descritos en las solicitudes de patentes WO2008/037773 y WO2008/037772. De preferencia, el poliláctido es el poli-L-láctido.

25 El PLA, puede utilizarse junto con estabilizantes usuales con el fin de evitar las degradaciones de coloración o incluso de transesterificación.

La Solicitante ha encontrado ahora de manera inesperada que añadiendo al polímero elastomérico para mejorar la ductilidad, un plastificante, preferentemente exento de ftalato y un agente modificador de cadenas se obtenía una composición que tiene las propiedades requeridas.

30 En la presente invención, se entiende por modificador de cadenas todos los copolímeros o terpolímeros tales como los descritos a continuación que se injertan en la cadena de PLA.

35 Como compuesto modificador de cadenas, se selecciona generalmente entre los copolímeros y los terpolímeros que comprenden etileno o estireno y un monómero insaturado portador al menos de una fracción epóxido o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y opcionalmente de una fracción (met)acrilato. En la presente invención, el término fracción es sinónimo de grupo.

Preferentemente, el compuesto modificador de cadenas se selecciona entre los copolímeros y los terpolímeros que comprenden etileno o estireno y un monómero insaturado portador de una fracción de anhídrido de ácido carboxílico o portador de una fracción epóxido y de una fracción (met)acrilato.

40 Más preferentemente, el compuesto modificador de cadenas se selecciona entre los copolímeros de etileno o estireno y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico y los terpolímeros de etileno o estireno, (met)acrilato de alquilo y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico. Entre los (met)acrilatos de alquilo, pueden citarse aquellos cuyos alquilos tienen entre 1 y 10 átomos de carbono como por ejemplo el metacrilato de metilo, el acrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de n-octilo.

45 Los copolímeros de etileno o estireno y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico pueden contener del 50 al 99 % en peso de etileno o de estireno y del 1 al 50 % en peso de (met)acrilato de glicidilo o de anhídrido maleico, preferentemente del 90 al 98 % en peso de etileno o de estireno y del 2 al 10 % en peso de (met)acrilato de glicidilo o de anhídrido maleico, haciendo el total de los porcentajes 100 %.

50 Los terpolímeros de etileno o estireno, (met)acrilato de alquilo y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico pueden contener del 50 al 97 % en peso de etileno o de estireno, del 1 al 50 % en peso de (met)acrilato de alquilo y del 0,2 al 10 % en peso de (met)acrilato de glicidilo o de anhídrido maleico, haciendo el total de los porcentajes 100 %. Preferentemente, los terpolímeros contienen del 55 al 95 % en peso de etileno o de estireno, del 2 al 35 % en peso de (met)acrilato de alquilo y del 0,3 al 8 % en peso de (met)acrilato de glicidilo o de anhídrido maleico.

Aún más preferentemente, el compuesto modificador de cadenas se selecciona entre los copolímeros de etileno y metacrilato de glicidilo y los terpolímeros de etileno o estireno, acrilato de alquilo y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico.

5 Entre estos puede utilizarse el copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo vendido bajo la denominación Lotader®AX8840 por Arkema France, el terpolímero de etileno, acrilato de etilo y anhídrido maleico vendido bajo la denominación Lotader®AX4700 por Arkema France así como el terpolímero de estireno, acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo vendido bajo la denominación Joncryl® por la sociedad BASF.

10 Los terpolímeros de etileno o estireno, acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo son verdaderamente preferidos. En particular se prefiere utilizar un terpolímero de etileno, acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo. Un ejemplo de tal terpolímero es el Lotader®AX8900 vendido por Arkema France que comprende el 68 % en peso de etileno, el 24 % en peso de acrilato de metilo y el 8 % en peso de metacrilato de glicidilo. El compuesto modificador de cadenas se utiliza generalmente en cantidades comprendidas entre el 17 y el 25 % en peso basado en el peso del poliláctido.

15 Como compuesto para mejorar la ductilidad, se utiliza un polímero de tipo elastomérico de origen renovable y/o biodegradable. En la presente invención, se entiende por polímero elastomérico, un polímero que presenta propiedades elásticas que soporta grandes deformaciones al igual que vuelve a su estado inicial después del cese de la tensión. El término renovable se aplica a un recurso natural cuya reserva puede reconstituirse en un periodo de tiempo corto en la escala humana. El término biodegradable se aplica a un material orgánico si se degrada bajo la acción de microorganismos en presencia de oxígeno en dióxido de carbono, agua y sales minerales y, dado el caso, en subproductos (residuos, nueva biomasa) o si se degrada en ausencia de oxígeno en dióxido de carbono, metano, sales minerales y creación de una nueva biomasa.

20

Los polímeros de tipo elastomérico utilizados en la presente invención pueden seleccionarse entre los biopoliésteres (poliésteres biodegradables). Pueden citarse como biopoliésteres, los polihidroxialcanoatos, preferentemente los copolímeros de polihidroxialcanoatos tales como por ejemplo el poli(hidroxitirato-co-3-hidroxicaprolato) (PHBV), el poli(hidroxitirato-co-3-hidroxiadecanoato) o el poli(hidroxiadecanoato-co-3-hidroxiheptanoato). Los polímeros de tipo elastomérico utilizados en la presente invención también pueden seleccionarse entre los copoliésteres alifáticos o aromáticos y sus mezclas como el poli(butileno adipato-co-tereftalato) o el poli(butileno succinato-co-adipato). Como productos comercializados que responden a esta definición y que pueden utilizarse en la composición de la invención, pueden citarse el Ecoflex®, producto vendido por BASF o incluso el NP EL 01 (grado experimental), proporcionado por NaturePlast o el Apinat® vendido por la sociedad Api. Generalmente se utiliza en cantidades comprendidas entre el 20 y el 55 % en peso basado en el peso de PLA.

25

30

Como plastificante, se utiliza preferentemente un plastificante exento de ftalato con el objetivo de respetar el medio ambiente entendiéndose que también pueden convenir otros plastificantes.

35 Se entiende por plastificante, una sustancia química orgánica que cuando se añade a la composición de la invención aumenta la flexibilidad de esta última y por lo tanto su aptitud a dejarse modelar. Como plastificante exento de ftalatos que puede utilizarse, podemos referirnos a los citados en "Van Nostrand's Encyclopedia of chemistry", quinta edición, editada por Glenn D. Considine en la página 1316. Entre estos, pueden citarse por ejemplo los fosfatos tales como el tricresil fosfato, los ésteres de ácidos alifáticos dibásicos tales como los adipatos, sebazatos y azelatos, los ésteres de ácidos grasos. Entre los plastificantes exentos de ftalato, pueden utilizarse, en particular, los de la familia de los citratos, en particular de los ésteres citratos (ésteres del ácido cítrico) como el citrato de terbutileno o tributil citrato (TBC, número CAS: 77-94-1) o incluso de los ésteres butiratos (ésteres del ácido butírico) como el trietilenglicol di 2-etil hexil butirato proporcionado por Proviron bajo la denominación L807 (grado experimental) o sus mezclas. Preferentemente, se utiliza TBC. El plastificante generalmente se utiliza en cantidades comprendidas entre el 20 y el 45 % en peso basado en el peso de PLA.

40

45 La Solicitante ha encontrado de manera inesperada que utilizando una composición que contiene PLA y una mezcla de Ecoflex® como agente que mejora la ductilidad, Lotader®AX8900 como modificador de cadenas y TBC como plastificante respetando las cantidades en peso de los diferentes constituyentes basadas en la cantidad en peso de polímero procedente de recursos renovables (el PLA), se mejoraban no solamente las propiedades de elongación a la rotura para ser generalmente > 200 % con una dureza Shore A comprendida entre 60 y 95 y una humectabilidad expresada mediante una tensión superficial superior a 34 dyn/cm, si no también las propiedades de desmoldeo a lo largo del que ya no se observa desgarramiento de materia.

50

La composición de la invención también puede comprender aditivos para mejorar el aspecto de la superficie de los objetos moldeados. Finalmente la composición también puede comprender polvos de relleno como el talco u otros análogos sin que esto afecte a las propiedades finales del objeto moldeado o inyectado.

55 La composición de la invención está adaptada particularmente bien al moldeo por extrusión, inyección o compresión o por termoconformado, según con procedimientos de moldeo usuales y con condiciones operativas de temperatura y presión usuales.

La Solicitante ha constatado de manera inesperada que si la composición comprendía en particular el plastificante seleccionado entre el citrato de terbutileno (tributil citrato) y el trietilenglicol di 2-etil hexil butirato, se podían

desmoldar fácilmente los objetos moldeados sin que hubiera desgarramiento de materia.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de la composición según con la invención caracterizado porque se mezcla, en estado fundido, el poliláctido, el modificador de cadenas, el polímero elastomérico y el plastificante.

- 5 La composición de la invención generalmente se obtiene mezclando los diversos compuestos que entran en la composición. Se procede generalmente a una temperatura comprendida entre 160 y 190 °C. La mezcla puede realizarse en un mezclador usual que también puede ser un mezclador estático o en un dispositivo de extrusión. Cuando la mezcla tiene lugar en un mezclador, todos los compuestos pueden introducirse simultáneamente. Si la mezcla se realiza en una extrusora, el plastificante se introduce preferentemente después de los otros compuestos, cuando estos se presentan ya en estado fundido. Después de la mezcla, la composición según con la invención se condiciona preferentemente en forma de gránulos.

- 15 La composición es seguidamente destinada a ser conformada con ayuda de procedimientos usuales de transformación de materias plásticas, en particular mediante moldeo, termoconformado o cualquier otro procedimiento de realización para la obtención de artículos. La presente invención proporciona de esta manera un procedimiento de fabricación de un artículo caracterizado porque consiste en transformar la composición de la invención mediante moldeo por extrusión, inyección o compresión o mediante termoconformado.

La invención también se refiere a un artículo susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la invención. Entre estos, pueden citarse las figuras.

### Ejemplos

- 20 En los ejemplos según con la invención y los ejemplos comparativos, se ha utilizado el poliláctido como polímero rígido procedente de recursos renovables. Más particularmente, se ha utilizado el poli-L-láctido identificado a continuación como PLA 4042 vendido por NatureWorks que tiene una masa molecular media en número de aproximadamente 120.000 (equivalente PS) o el poli-L-láctido identificado a continuación como PLA 6201 vendido por NatureWorks que tiene una masa molecular media en número de aproximadamente 100.000 (equivalente PS).

- 25 Como agente modificador de cadenas, se ha utilizado Lotader®AX8900 vendido por la sociedad Arkema France. El Lotader®AX8900 comprende el 68 % en peso de etileno, el 24 % en peso de acrilato de metilo y el 8 % en peso de metacrilato de glicidilo.

- 30 Como polímero elastomérico para mejorar la ductilidad, se ha utilizado poli(butilen adipato-co-tereftalato) vendido por la sociedad BASF bajo la denominación Ecoflex® F blend A1200 o NP EL 01 vendido en Europa por la sociedad NaturePlast.

Como agente plastificante exento de ftalato, se ha utilizado trietilenglicol di 2-etil hexil butirato proporcionado por Proviron bajo la denominación L807 (grado experimental) o tributil citrato (TBC) vendido por Jungbunzlauer Landenburg gmbh bajo el nombre comercial Citrofol®.

- 35 Los resultados de las medidas de los ejemplos según con la invención y de los ejemplos comparativos se indican a continuación en las diversas tablas. Las normas ASTM utilizadas para medir las diferentes propiedades son las siguientes:

- Dureza Shore A y D: D-2240;
- Tensión superficial: D-2578;
- Propiedad de tracción (alargamiento a la rotura): D-638;
- 40 • Módulo de conservación a 54 °C: D-4065;
- Ensayo de impacto (ductilidad, energía total de fractura y deflexión): D-3763. El índice de ductilidad se expresa a partir de la siguiente fórmula

$$\left( \frac{\text{Energía a la rotura} - \text{Energía máxima}}{\text{Energía a la rotura}} \right) \times 100$$

### Ejemplos 1-2

- 45 Se ha introducido PLA, bien 4042 (ejemplo 1) o bien 6201, en un mezclador interno de tipo Brabender, a 190 °C de temperatura, a una velocidad de 40 vueltas por minuto y durante 15 minutos. Se ha añadido primero una mezcla de agentes estabilizantes de PLA (Ultranox 626 e Irganox 1024) y a continuación se ha añadido un agente que mejora la ductilidad así como un plastificante exento de ftalato en las proporciones recogidas en la Tabla 1. También se ha añadido en el mezclador TiO<sub>2</sub> como colorante y modificador de cadenas (Lotader®AX8900).

- 50 Se ha recuperado de esta mezcla una composición apta al moldeo por inyección. Esta composición se ha inyectado en un molde para probetas a una temperatura de 190 °C y bajo una presión de 2 bares. Se ha mantenido esta composición en el molde durante 10 segundos. Se han desmoldado las probetas y se han medido las propiedades del objeto moldeado.

## ES 2 511 653 T3

En ninguno de los objetos moldeados con la composición de la invención se ha observado desgarramiento de materia durante el desmoldeo.

En ninguno de los objetos moldeados con la composición de la invención se ha observado la aparición de fisuras incluso después de un tratamiento térmico que va de 20 a 160 °C en 45 minutos (calentamiento de 3 °C por minuto).

### 5 Ejemplo 1

El agente que mejora la ductilidad es el Ecoflex® F blend A1200.  
El plastificante es el L807.

### Ejemplo 2

- 10 El agente que mejora la ductilidad es el NP EL 01.  
El plastificante es el TBC.  
Se constata que con estas composiciones se alcanza la totalidad de las propiedades, principales y deseables.

TABLA 1

	Ejemplos	1	2
	Referencias	TC2	TC6
Composición (% en peso)	PLA	46	51
	Agente que mejora la ductilidad	23	18
	Talco		
	Plastificante	20	20
	Modificador de cadenas	10	10
	TiO <sub>2</sub>	0,5	0,5
	Ultranox 626	0,25	0,25
	MD 1024	0,25	0,25
	Total	100	100
Propiedades			
Dureza Shore A	Barras Izod (4mm)	85	83
Dureza Shore D	Barras Izod (4mm)	49	40
Superficie	Tensión superficial (dyn/cm)	36	36
Tracción	Elongación a la rotura (%)	283	290
Análisis termomecánico	Módulo de conservación a 54 °C (MPa)	73,4	42,5
Ensayo de impacto	Índice de ductilidad (%)	46	33
	Energía Total (J)	10,2	9,6
	Deflexión (mm)	19	19

### Ejemplos 3 y 4

- 15 Se ha preparado en un mezclador de husillo doble a una temperatura de materia de 180 °C, una composición con PLA que contiene todos los elementos de la formulación que permiten alcanzar las propiedades principales así como las propiedades deseables.  
El PLA es el 4042.  
El plastificante es el TBC.
- 20 El modificador de cadenas es el Lotader®AX8900.

### Ejemplo 3

El agente que mejora la ductilidad es el NP EL 01.

### Ejemplo 4

- 25 El agente que mejora la ductilidad es una mezcla de NP EL 01 y Ecoflex® F blend A1200. Se ha añadido talco como constituyente complementario en este ejemplo.  
Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2.

Se constata que con estas composiciones se alcanzan la totalidad de las propiedades, principales y deseables.

TABLA 2

	Ejemplos	3	4
	Referencias	TC13	TC17
Composición (% en peso)	PLA	50	53,2
	Agente que mejora la ductilidad		
	NL EL 01	20	10
	Ecoflex		6,9
	Talco		6,9
	Plastificante	19	12
	Modificador de cadenas	10	10
	TiO <sub>2</sub>	0,5	0,5
	Ultranox 626	0,25	0,25
	MD 1024	0,25	0,25
	Total	100	100
Propiedades			
Dureza Shore A	Barras Izod (4mm)	93	94
Dureza Shore D	Barras Izod (4mm)	36	40
Superficie	Tensión superficial (dyn/cm)	35	35
Tracción	Elongación a la rotura (%)	203	207
Análisis termomecánico	Módulo de conservación a 54 °C (MPa)	39	38
Ensayo de impacto	Índice de ductilidad (%)	32	33
	Energía Total (J)	9	12,3
	Deflexión (mm)	20	19

**Ejemplo 5 (comparativo)**

- 5 Se ha preparado una composición con PLA como en el ejemplo 1 y 2 pero que no contenía agente que mejora la ductilidad.  
 El PLA es el 6021.  
 El plastificante es el L807.

El modificador de cadenas es el Lotader®AX8900.

10 **Ejemplo 6 (comparativo)**

- Se ha preparado una composición con PLA como en el ejemplo 1 y 2 pero que no contenía agente que mejora la ductilidad.  
 El PLA es el 6021.  
 El plastificante es el TBC.

- 15 El modificador de cadenas es el Lotader®AX8900.

**Ejemplo 7 (comparativo)**

Se ha preparado en un mezclador de husillo doble a una temperatura de materia de 180 °C, una composición con PLA pero que no contenía plastificante.  
 El PLA es el 6021.

- 20 El agente que mejora la ductilidad es el NP EL 01.  
 El modificador de cadenas es el Lotader®AX8900.

**Ejemplo 8 (comparativo)**

Se ha preparado en un mezclador de husillo doble a una temperatura de materia de 180 °C, una composición con PLA pero que no contenía modificador de cadenas.  
 El PLA es el 6021.

- 25

El agente que mejora la ductilidad es el NP EL 01.  
El plastificante es el TBC.

**Ejemplo 9 (comparativo)**

- 5 En un mezclador de husillo doble a una temperatura de materia de 180 °C, se ha preparado una composición con PLA que no contenía agente que mejora la ductilidad.  
El PLA es el 6021.  
El plastificante es el TBC.  
El modificador de cadenas es el Lotader®AX8900.

- 10 Los resultados obtenidos en los ejemplos comparativos 5 a 9 se indican en la Tabla 3. En ninguno de los objetos moldeados de los ejemplos comparativos 5 a 9, se ha observado la aparición de fisuras incluso después de un tratamiento térmico que va de 20 a 160 °C en 45 minutos (calentamiento de 3 °C por minuto). Se constata que ninguno de los objetos moldeados alcanzan la totalidad de las propiedades, principales y deseables.

TABLA 3

	Ejemplos comparativos	5	6	7	8	9
	Referencias	TC1	TC5	TC10	TC11	TC12
Composición (% en peso)	PLA	69	69	69	59	69
	Agente que mejora la ductilidad			20	20	
	Plastificante	20	20		20	20
	Modificador de cadenas	10	10	10		10
	TiO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Ultranox 626	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	MD 1024	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Total	100	100	100	100	100
Propiedades						
Dureza Shore A	Barras Izod (4mm)	>95	>95	99	92	94
Dureza Shore D	Barras Izod (4mm)	62	54	74	39	45
Superficie	Tensión superficial (dyn/cm)	36	36	38	32	35
Tracción	Elongación a la rotura (%)	253	250	253	258	190
Análisis termomecánico	Módulo de conservación a 54 °C (MPa)	28,5	16,7	485	24	6,9
Ensayo de impacto	Índice de ductilidad (%)	47	21	27	33	14
	Energía Total (J)	16	13,5	8,5	17,2	18
	Deflexión (mm)	20	19	16	22	22

15 **Ejemplos 10 y 11 (comparativo)**

A modo de comparación se han moldeado las mismas probetas en las mismas condiciones operativas pero con dos grados de PVC usuales que convienen generalmente a este tipo de moldeo por inyección.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.

- 20 En todos los objetos moldeados a partir de dos grados de PVC, se ha observado la aparición de fisuras después de un tratamiento térmico que va de 20 a 160 °C en 45 minutos (calentamiento de 3 °C por minuto).

Se constata que el alargamiento a la rotura es a penas la mitad de lo que se obtiene con las composiciones de la invención.

Tabla 4

	Ejemplos comparativos	10	11
	Referencias	PVC 88	PVC 92
Propiedades			

## ES 2 511 653 T3

(continuación)

	Ejemplos comparativos	10	11
Dureza Shore A	Barras Izod (4mm)	86	91
Dureza Shore D	Barras Izod (4mm)	40	48
Superficie	Tensión superficial (dyn/cm)	32	32
Tracción	Elongación a la rotura (%)	130	125
TMA	Módulo de conservación a 54 °C (MPa)	20,8	49,3
Ensayo de impacto	Índice de ductilidad (%)	25	26
	Energía Total (J)	9,2	9,3
	Deflexión (mm)	17	18

## REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende:
- a) poliláctido, y basado en el peso de este polímero,
  - b) del 17 al 25 % en peso de un compuesto modificador de cadenas seleccionado entre los copolímeros y los terpolímeros que comprenden etileno o estireno y un monómero insaturado portador al menos de una fracción epóxido o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y opcionalmente de una fracción (met)acrilato,
  - c) del 30 al 55 % en peso de un polímero elastomérico seleccionado entre los poliésteres biodegradables, los copoliésteres alifáticos, los copoliésteres aromáticos y sus mezclas y
  - d) del 20 al 45 % en peso de un plastificante.
2. Una composición según con la reivindicación 1 **caracterizada porque** el poliláctido tiene una masa molecular media en número comprendida entre 50.000 y 250.000.
3. Una composición según con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el compuesto modificador de cadenas es seleccionado entre los copolímeros y los terpolímeros que comprenden etileno o estireno y un monómero insaturado portador de una fracción de anhídrido de ácido carboxílico o portador de una fracción epóxido y de una fracción (met)acrilato.
4. Una composición según con la reivindicación 3 **caracterizada porque** el compuesto modificador de cadenas es seleccionado entre los copolímeros de etileno o estireno y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico y los terpolímeros de etileno o estireno, (met)acrilato de alquilo y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico.
5. Una composición según con la reivindicación 4 **caracterizada porque** el compuesto modificador de cadenas es seleccionado entre el copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo y los terpolímeros de etileno o estireno, acrilato de alquilo y (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico.
6. Una composición según con la reivindicación 5 **caracterizada porque** el compuesto modificador de cadenas es seleccionado entre el copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo y los terpolímeros de etileno o estireno, acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo, preferentemente el terpolímero de etileno, acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo.
7. Una composición según con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el polímero elastomérico es seleccionado entre el poli(butilen adipato-co-tereftalato) y el poli(butilen succinato-co-adipato).
8. Una composición según con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el plastificante se selecciona entre los ésteres citratos, los ésteres butiratos y sus mezclas.
9. Procedimiento de preparación de una composición según con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado porque** se mezcla en estado fundido, el poliláctido, el modificador de cadenas, el polímero elastomérico y el plastificante.
10. Procedimiento de fabricación de un artículo **caracterizado porque** consiste en transformar la composición según con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 mediante moldeo por extrusión, inyección o compresión o mediante termoconformado.
11. Artículo susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento según con la reivindicación 10.
12. Artículo según con la reivindicación 11 **caracterizado porque** el artículo es una figura.