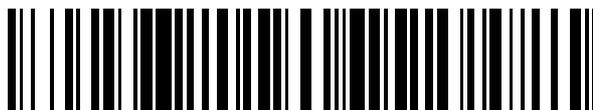


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 590**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/34**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11739067 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2601252**

54 Título: **Nanocompuesto de polímero que comprende ácido poliláctico reforzado con un filosilicato modificado**

30 Prioridad:

**04.08.2010 EP 10382216**

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

**27.01.2016**

73 Titular/es:

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DEL EMBALAJE,  
TRANSPORTE Y LOGÍSTICA ITENE (100.0%)  
Parque Tecnológico de Valencia, C/ Albert  
Einstein, 1  
46980 Paterna (Valencia), ES**

72 Inventor/es:

**AUCEJO ROMERO, SUSANA;  
JORDÁ BENEYTO, MARÍA;  
ALONSO SORIANO, JOSÉ MARÍA;  
GALLUR BLANCA, MIRIAM;  
BERMÚDEZ SALDAÑA, JOSÉ MARÍA y  
HORTAL RAMOS, MERCEDES**

74 Agente/Representante:

**ZEA CHECA, Bernabé**

**ES 2 557 590 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

Nanocompuesto de polímero que comprende ácido poliláctico reforzado con un filosilicato modificado

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nanocompuesto de polímero que contiene un filosilicato modificado, a su proceso de preparación, así como a su uso para envasado, particularmente envasado de alimentos.

## Técnica anterior

- 10 **[0002]** En los últimos años, las resinas biodegradables, por ejemplo, ácido poliláctico (PLA), han adquirido importancia desde el punto de vista de la conservación medioambiental. El PLA es un poliéster alifático termoplástico biodegradable, derivado de fuentes renovables, tales como almidón de maíz o caña de azúcar. El PLA es una resina biodegradable rígida y altamente transparente.

- 15 **[0003]** Sin embargo, el PLA tiene una propiedad de barrera de gas insuficiente para su uso como material para envases de almacenamiento de fluidos tales como envases de almacenamiento de alimentos. El PLA tiene propiedades mecánicas insuficientes en algunas aplicaciones, por ejemplo envasado, debido a su rigidez. Finalmente, el PLA tiene también una resistencia térmica insuficiente para el llenado en caliente o el transporte de botellas durante los meses de verano. El llenado en caliente es uno de los métodos que usan los fabricantes de  
20 bebidas para reducir las posibilidades de que los patógenos terminen en sus productos. El proceso de llenado en caliente implica el llenado de envases inmediatamente después de que el producto se haya esterilizado a través de una etapa de procesamiento térmico a alta temperatura.

- [0004]** Por lo tanto, el PLA tiene limitaciones en sus aplicaciones. Con el fin de modificar las propiedades de barrera  
25 de gas, resistencia térmica y mecánicas del PLA, la incorporación de silicato a nanoescala por dispersión en la matriz polimérica es una buena solución.

- [0005]** Hoy en día, los nanocompuestos se preparan en ocasiones usando silicatos modificados orgánicamente  
30 producidos por una reacción de intercambio iónico entre el silicato y habitualmente una sal de alquilamonio.

- [0006]** Se conoce bien en la técnica la preparación de filosilicatos modificados. De ese modo, en condiciones apropiadas, un compuesto orgánico que contiene un catión que puede reaccionar por intercambio iónico con un  
35 filosilicato que contiene una red cristalina de capa negativa y cationes intercambiables forma el filosilicato modificado.

- [0007]** El documento de solicitud de patente EP1787918 describe una resina de poliéster biodegradable reforzada  
40 con un filosilicato. El filosilicato está sustituido con iones amonio, piridinio, imidazolio, o fosfonio. Algunos ejemplos de iones amonio incluyen tetraetilamonio, octadeciltrimetilamonio, y dimetildioctadecilamonio entre otros iones. La resina mejoró las propiedades de barrera pero no se ofrece ninguna consideración con respecto a las mejoras en las propiedades mecánicas tales como la elongación en la ruptura.

**[0008]** De ese modo, a partir de lo que se conoce en la técnica, se deriva que el desarrollo de un material con propiedades mecánicas, térmicas y de barrera mejoradas aún tiene gran interés.

## 45 Sumario de la invención

- [0009]** Los inventores han descubierto que la incorporación de una composición de filosilicato modificado que  
50 comprende un catión hexadeciltrimetilamonio en un polímero biodegradable, en particular polímero poliláctico (PLA) da como resultado un nanocompuesto de polímero que muestra no solo propiedades mecánicas mejoradas sino también propiedades de barrera y resistencia térmica mejoradas.

- [0010]** El hecho de que el nanocompuesto de polímero de la presente invención muestre excelentes propiedades de  
barrera es ventajoso por una parte, para su uso para almacenamiento de bebidas acuosas (por ejemplo, agua,  
zumo, leche) dado que se minimiza la pérdida de vapor de agua a través de la pared de las botellas. Por otra parte,  
55 también es ventajoso para su uso para almacenamiento de alimentos. Los envases de alimentos deben presentar una buena propiedad de barrera frente a la difusión de oxígeno al interior del contenedor, para evitar el deterioro de los productos alimentarios causado por la presencia de oxígeno los mismos.

- [0011]** Además, el nanocompuesto de polímero de la presente invención muestra excelente resistencia mecánica y  
60 menos rigidez lo que es una ventaja para el envasado de almacenamiento a largo plazo, evitando el nanocompuesto de polímero la deformación y la ruptura. Nada en la técnica sugiere que un filosilicato modificado con un catión hexadeciltrimetilamonio pudiera conferir al PLA excelentes propiedades tanto mecánicas como de barrera, así como resistencia térmica.

- 65 **[0012]** Por lo tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un nanocompuesto de polímero que comprende un polímero poliláctico y una composición de filosilicato modificado que comprende un agente modificador que es

cationes hexadeciltrimetilamonio que se intercalan entre las capas del filosilicato.

**[0013]** El silicato usado en el nanocompuesto de la invención pertenece a la familia de los filosilicatos, preferentemente al grupo de la esmectita. Estos compuestos se caracterizan por sus propiedades de hinchamiento y elevadas capacidades de intercambio catiónico.

**[0014]** Se pueden añadir compuestos diferentes al nanocompuesto de polímero, tales como pigmentos, estabilizadores térmicos, antioxidantes, agentes resistentes al agua, retardadores de llama, agentes de bloqueo terminal, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes antiestáticos, agentes blanqueantes fluorescentes, adyuvantes de procesamiento, prolongadores de cadena, modificadores de impacto, estabilizadores UV, agentes antivaho y/o diferentes cargas. Algunos ejemplos del adyuvante de procesamiento incluyen polímeros acrílicos. Algunos ejemplos de prolongadores de cadena incluyen copolímeros acrílicos. Algunos ejemplos de modificadores de impacto incluyen etileno, copolímeros y polímeros acrílicos. Algunos ejemplos del estabilizador UV incluyen derivados de benzotriazol, benzofenonas y piperidina. Algunos ejemplos de los antioxidantes incluyen fenol, fosfatos y tocoferol. Algunos ejemplos de los antiestáticos incluyen éster graso etoxilado. Algunos ejemplos de los plastificantes incluyen adipatos, poliadipatos, ésteres de citrato, glicoles y poliglicoles. Algunos ejemplos de los agentes antivaho incluyen éster graso etoxilado.

**[0015]** Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación del nanocompuesto que se ha definido anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

a) secado del filosilicato modificado y el polímero poliláctico, y b) mezcla por fusión del polímero biodegradable y el filosilicato modificado mediante una extrusora.

**[0016]** Las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera mejoradas del nanocompuesto de polímero lo hacen especialmente útil para su uso como envase, bolsa o película.

**[0017]** Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un envase, bolsa o película hecha del nanocompuesto que se ha definido anteriormente.

### Breve descripción de las figuras

#### **[0018]**

La Figura 1 muestra el módulo de Young (GPa), (columna blanca) y la elongación en la ruptura (mm), (columna negra) de diferentes muestras.

La Figura 2 muestra el módulo de Young (GPa), (columna blanca) y la elongación en la ruptura (mm), (columna negra) de diferentes muestras.

La Figura 3 muestra un gráfico del flujo térmico frente a la temperatura de diferentes muestras.

### Descripción detallada de la invención

**[0019]** Como se ha mencionado anteriormente, un aspecto de la presente invención se refiere a un nanocompuesto de polímero que comprende un polímero poliláctico y una composición de filosilicato modificado.

**[0020]** La expresión "nanocompuesto de polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a un material polimérico y un material de refuerzo a nanoescala. El material a nanoescala tiene al menos una dimensión en el intervalo de tamaño nanométrico. En el caso de la presente invención, el material de refuerzo a nanoescala es la composición de filosilicato modificado de la presente invención cuyo espesor de láminas es aproximadamente 1 nm.

**[0021]** El término "filosilicatos", como se usa en el presente documento, se refiere a silicatos estratificados en los que los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  están unidos conjuntamente en láminas bidimensionales y están condensados con capas de octaedros de  $\text{AlO}_6$  o  $\text{MgO}$  en la proporción 2:1 o 1:1. Las capas cargadas negativamente atraen cationes positivos (por ejemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) que pueden mantener juntas las capas. Algunos ejemplos no limitantes de filosilicatos que se pueden usar dentro del alcance de la presente invención son montmorillonita sódica, montmorillonita de magnesio, montmorillonita de calcio. En una realización preferente, el filosilicato es montmorillonita sódica.

**[0022]** La expresión "filosilicatos modificados", como se usa en el presente documento, se refiere a filosilicatos en los que los cationes positivos (por ejemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), se intercambian mediante reacciones de intercambio iónico con cationes alquilamonio como agentes modificadores. Particularmente, el filosilicato modificado de la presente invención comprende cationes hexadeciltrimetilamonio y, opcionalmente, acetilcolina o colina, como agentes modificadores.

**[0023]** El término poliláctico (PLA), como se usa en el presente documento, se refiere a un poliéster alifático, termoplástico, biodegradable derivado de fuentes renovables. El término PLA incluye poli-L-lactida (PLLA), el producto resultante de la polimerización de L,L-lactida y poli-D-lactida (PDLA), el producto resultante de la polimerización de D,L-lactida. Se incluyen todas las calidades comerciales en el término PLA como se usa en el presente documento, las calidades comerciales son copolímeros de PLLA y PDLA en diferentes proporciones.

**[0024]** En una realización preferente, la proporción de composición de filosilicato/polímero poliláctico está comprendida entre 0.5:99.5 y 20:80 en proporción peso/peso. En una realización más preferente, la proporción de composición de filosilicato/polímero poliláctico está comprendida entre 2:98 y 18:82 en proporción peso/peso. En otra realización más preferente, la proporción de composición de filosilicato/polímero poliláctico está comprendida entre 4:96 y 16:84 en proporción peso/peso.

**[0025]** Los modificadores se añaden en exceso con respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CEC) del filosilicato y se estableció un valor de 0,5-10 veces la CEC como el óptimo. Para la preparación de estos filosilicatos modificados con una mezcla de modificadores, en primer lugar se llevó a cabo el intercambio con colina o acetilcolina a baja concentración (0,1-1 CEC), y a continuación se llevó a cabo el intercambio con el hexadeciltrimetilamonio (0,4-9,9 CEC). Por lo tanto, en una realización más preferente, en el nanocompuesto con una mezcla de modificadores, la cantidad de acetilcolina o colina es 0,20-0,75 meq/100 g el valor de la CEC del filosilicato y la cantidad de catión hexadeciltrimetilamonio es 5,25-5,80 meq/100 g el valor de la CEC del filosilicato.

**[0026]** Por lo tanto, en otra realización más preferente, en el nanocompuesto con una mezcla de modificadores, la cantidad de acetilcolina o colina es 0,25-0,50 meq/100 g el valor de la CEC del filosilicato y la cantidad de catión hexadeciltrimetilamonio es 5,55-5,75 meq/100 g el valor de la CEC del filosilicato.

**[0027]** Como se ha mencionado anteriormente, el nanocompuesto correspondiente se puede obtener mediante un proceso que comprende las siguientes etapas: a) secar el filosilicato modificado y el polímero, y b) mezclar por fusión el polímero biodegradable y el filosilicato modificado con una extrusora.

**[0028]** En una realización preferente, la etapa de mezcla por fusión se lleva a cabo a una temperatura entre 190 °C-210 °C.

**[0029]** En una realización preferente, el proceso comprende además una etapa previa de preparación del filosilicato modificado que comprende las etapas: (a) dispersar el filosilicato en agua y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; (b) aplicar una onda ultrasónica; (c) opcionalmente añadir sal de colina o sal de acetilcolina; (d) añadir sal de hexadeciltrimetilamonio; (e) mantener la mezcla de la etapa (d) a una temperatura comprendida entre 20 °C y 120 °C; (f) aislar el compuesto obtenido en la etapa (d), en el que las etapas a), b), c), y d) se pueden llevar a cabo en cualquier orden.

**[0030]** En una realización preferente, el filosilicato se dispersa en agua y etanol.

**[0031]** En una realización preferente, la sal de colina añadida es haluro de colina. En una realización más preferente, la sal de colina añadida es cloruro de colina.

**[0032]** En una realización preferente, la sal de acetilcolina añadida es haluro de acetilcolina. En una realización más preferente, la sal de acetilcolina añadida es cloruro de acetilcolina.

**[0033]** En una realización preferente, la sal de hexadeciltrimetilamonio añadida es haluro de hexadeciltrimetilamonio. En una realización más preferente, la sal de hexadeciltrimetilamonio añadida es bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

**[0034]** En una realización preferente, la adición de la sal de colina o la sal de acetilcolina y la adición de la sal de hexadeciltrimetilamonio se llevan a cabo lentamente.

**[0035]** En una realización preferente, la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 20 °C y 90 °C. En otra realización preferente, la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C. En una realización más preferente, la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 65 °C y 75 °C.

**[0036]** En una realización preferente, la etapa de aislamiento comprende purificar el filosilicato modificado preparado. En una realización más preferente, el filosilicato se purifica con una solución de agua:etanol, en particular, la solución se añade al filosilicato modificado, y la mezcla se mantiene con agitación a una temperatura comprendida entre 50 °C-90 °C. El producto se filtra y se mide la conductividad de los licores madre. Este proceso se repite hasta que los licores madre tienen una conductividad inferior a 5-30 mS/cm.

**[0037]** En una realización más preferente, la etapa de aislamiento comprende una etapa de secado del filosilicato después de la purificación. La etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 °C-90 °C. Se puede llevar a cabo en un horno convencional, mediante liofilización o mediante atomización. Generalmente, el proceso de secado dura al menos 12 horas. Después de la etapa de secado, el filosilicato se puede moler, y tamizar.

Generalmente se tamiza hasta un tamaño de partícula inferior a 25 micrómetros.

**[0038]** En la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y las variaciones de la palabra, no se pretende que excluya otras características técnicas, aditivos, componentes, o etapas. Objetivos, ventajas y características adicionales de la presente invención serán evidentes para los expertos en la materia después del examen de la descripción o se pueden aprender mediante la práctica de la intervención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con las figuras y colocados entre paréntesis en una reivindicación, son únicamente un intento de aumentar la inteligibilidad de la reivindicación, y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la reivindicación. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferentes descritas en el presente documento.

### Ejemplos

15 Ejemplo 1: preparación de montmorillonita modificada con cationes hexadeciltrimetilamonio y acetilcolina o colina

Ejemplo 1a: montmorillonita con 5,5 CEC de HDTA y 0,5 CEC de ACO

**[0039]** Se adquirió montmorillonita sódica purificada (Closiste® Na<sup>+</sup>) en Southern Clay Products, con un contenido de humedad entre un 4 y un 9 %. La CEC de la montmorillonita sódica fue 92,6 meq/100 g.

**[0040]** Las sales de amonio cuaternario se suministraron por Acros Organics. Se adquirieron cloruro de colina (CO), cloruro de acetilcolina (ACO), y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTA) con un 99 % de pureza, y bromuro de trimetiloctadecilamonio al 98 % en Fluka.

25 **[0041]** Para la producción del filosilicato modificado con cationes acetilcolina y hexadeciltrimetilamonio, se dispersaron 20 gramos de montmorillonita sódica purificada en agua a 70 °C con agitación energética. A continuación, se añadieron 200 ml de etanol. Posteriormente, la mezcla experimentó un tratamiento ultrasónico.

30 **[0042]** A continuación, se disolvieron 1,48 gramos de cloruro de acetilcolina en 250 ml de etanol al 70 °C. Después de eso, se añadió lentamente la suspensión del filosilicato. Una vez finalizó esta etapa, se disolvieron 37,12 gramos del modificador de bromuro de hexadeciltrimetilamonio en 250 ml de etanol, y se añadió la solución preparada previamente. Después de eso, la solución se mantuvo durante al menos 12 horas (a 70 °C) en agitación continua. Se llevó a cabo una relación de intercambio catiónico entre los cationes hidratados (en el interior de las capas de montmorillonita) y los iones alquilamonio en esta solución acuosa-etanólica.

40 **[0043]** La siguiente etapa consiste en la purificación del filosilicato modificado preparado. Con este fin, se preparó 1 l de solución 50:50 en volumen de agua:etanol. Después de filtrar la mezcla al vacío, se añadió la solución preparada recientemente al filosilicato modificado, y la mezcla se mantuvo en agitación a 70 °C al menos 2 horas. El procedimiento se repitió hasta que el filtrado de la solución tuvo una conductividad inferior a 5 mS/cm.

**[0044]** La siguiente etapa incluye el secado del filosilicato a 70 °C durante al menos 12 horas. Finalmente, el filosilicato se molió, y se tamizó hasta un tamaño de partícula inferior a 25 micrómetros. El filosilicato modificado obtenido es una Cloisita (CLO) con 5,5 CEC de HDTA y 0,5 CEC de ACO.

45 Ejemplo 1b: montmorillonita con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de ACO

**[0045]** Se obtuvo una CLO con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de ACO siguiendo el proceso del Ejemplo 1 b pero usando el haluro de ACO disuelto en 250 ml de etanol. La masa de ACO fue 0,84 gramos, y la masa de HDTA fue 38,81 gramos.

Ejemplo 1c: montmorillonita con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de CO

55 **[0046]** Se obtuvo una CLO con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de CO siguiendo el proceso del Ejemplo 1 b pero usando 0,65 gramos de haluro de CO disuelto en 250 ml de etanol.

Ejemplo 2. Preparación de montmorillonita modificada con cationes hexadeciltrimetilamonio

60 **[0047]** Para la producción de la montmorillonita modificada con cationes hexadeciltrimetilamonio, se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 1 pero partiendo de 40,50 gramos de bromuro de hexadeciltrimetilamonio que se habían disuelto en 500 ml de etanol. El filosilicato modificado obtenido es una CLO con 6 CEC de HDTA.

Ejemplo Comparativo 1: preparación de montmorillonita modificada con cationes trimetiloctadecilamonio (ODTA)

65 **[0048]** Para la producción de la montmorillonita modificada con cationes (ODTA) se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 2 pero partiendo de 43,62 gramos de bromuro de (ODTA). El filosilicato modificado obtenido es una CLO

con 6 CEC de ODTA.

Ejemplo 3. Preparación de nanocompuestos de PLA-filosilicato

5 Ejemplo 3a: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con 5,5 CEC de HDTA y 0,5 CEC de ACO)

**[0049]** Las muestras de los nanocompuestos de PLA se obtuvieron con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1 a, y PLA 4042.

10 **[0050]** Para este fin, se usó un equipo DSM Xplore Microcompounder (15 cc). Se mezclaron microgránulos de PLA (secados durante la noche a 60 °C) con un 4 % en peso del filosilicato modificado en esta microextrusora de doble husillo corrotatorio. La temperatura de procesamiento fue 200 °C. La velocidad de rotación del husillo se mantuvo a 100 rpm, y el tiempo de residencia se ajustó a 10 min. Después de la extrusión, los materiales fundidos se transfirieron a través de un cilindro precalentado (200 °C) a la máquina de moldeado por inyección (4cc) (DSM  
15 Xplore) para obtener muestras de especies similares a huesos (norma ISO 527; tipo de sonda 5A-B).

Ejemplo 3b: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de ACO)

20 **[0051]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1 b.

Ejemplo 3c: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de CO)

**[0052]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1 c.

25 Ejemplo 3d: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con HDTA)

**[0053]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 2.

Ejemplo 3e: PLA2002-filosilicato (montmorillonita con 5,75 CEC de HDTA y 0,25 CEC de ACO)

30 **[0054]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a pero con PLA2002 y el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1b.

Ejemplo 3f: PLA2002-filosilicato (montmorillonita con HDTA)

35 **[0055]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a pero con PLA2002 y el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 2.

Ejemplo Comparativo 2: preparación de PLA4042-filosilicato (montmorillonita con ODTA)

40 **[0056]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a pero con los filosilicatos modificados preparados en el Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo Comparativo 3: preparación de PLA2002-filosilicato (montmorillonita con ODTA)

45 **[0057]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 3a pero con PLA2002 y con los filosilicatos modificados preparados en el Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo 4: caracterización de los nanocompuestos de PLA-filosilicato del Ejemplo 3

50 Propiedades mecánicas

**[0058]** Las propiedades mecánicas se evaluaron usando una máquina de ensayo universal (modelo M350-20CT), siguiendo la norma ISO-527.

55 **[0059]** Los resultados se presentaron en la Figura 1 que muestra el módulo de Young y la elongación en la ruptura de PLA, (nanocompuestos obtenidos en los Ejemplos 3a, 3b, y 3c).

60 **[0060]** Como se puede observar en la Figura 1, el módulo de Young aumentó en el caso del nanocompuesto de PLA con respecto al PLA puro, y también se observó un aumento en la elongación en la ruptura (mejor resultado obtenido con los nanocompuestos preparados en el Ejemplo 3b) con respecto al PLA puro. Esto fue un resultado inesperado dado que un aumento en el módulo de Young implica generalmente una disminución en la elongación en la ruptura.

65 **[0061]** Los resultados comparativos de los nanocompuestos basados en PLA 4042 se muestran en la Figura 2. Se puede observar que el uso del filosilicato modificado de la presente invención produce un aumento en el módulo de Young, y también un aumento en la elongación en la ruptura, como se produjo previamente con respecto al

nanocompuesto del ejemplo comparativo 2. La elongación en la ruptura alcanza mayores valores cuando se usaron los nanocompuestos preparados en los Ejemplos 3f y 3b.

Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR)

5

**[0062]** Las muestras se evaluaron siguiendo la norma ASTM E96 a 23 °C y 50 % de HR (humedad relativa) (método desecante).

10 **[0063]** Los resultados se muestran en la Tabla 1. Cuanto menor es el valor de la permeabilidad de vapor de agua, más excelente es la propiedad de barrera.

**[0064]** La reducción máxima en WVTR en estas condiciones se alcanzó con una muestra en la que el agente modificador es HDTA.

15 Tabla 1. Permeabilidad de vapor de agua de muestras inyectadas basadas en PLA 4042.

Muestra	WVTR (g.mm/m <sup>2</sup> .día)
PLA4042	5,08
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3d	1,33
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3b	2,31
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo Comparativo 2	3,17

20 **[0065]** Se observó que WVTR se redujo cuando se añadieron los filosilicatos. Los nanocompuestos de la invención muestran una mayor reducción de WVTR que los filosilicatos de la técnica anterior más cercanos. Los mejores resultados se alcanzaron con el nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3d, con una mejora de un 74 %.

**[0066]** Se prepararon las mismas muestras con la calidad PLA 2002; los resultados se presentan en la Tabla 2.

25 Tabla 2. Resultados de WVTR a 23 °C y 50 % HR para los materiales compuestos preparados con PLA2002.

Muestra	WVTR (g.mm/m <sup>2</sup> .día)
PLA2002	5,56
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3f	1,85
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3e	3,48
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo Comparativo 3	5,24

30 **[0067]** Los nanocompuestos de la invención muestran una mayor reducción de WVTR cuando se añaden los filosilicatos. Esta reducción es mayor que el PLA puro y la mostrada por el filosilicato de la técnica anterior más cercano (ejemplo comparativo 3). Los mejores resultados se alcanzaron con el nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3f, con una mejora de un 67 %.

Evaluación de la tasa de transmisión de oxígeno en muestras preparadas con PLA de calidad de termoformación (PLA2002D)

35 **[0068]** La tasa de transmisión de oxígeno se evaluó siguiendo la norma ASTM D3985: " Método de ensayo estándar para la tasa de transmisión de oxígeno gaseoso a través de película y lámina plástica usando un sensor colorimétrico". El equipo experimental fue un OX-TRAN 2/20 SM. Las condiciones de medida fueron 23 °C y un 50 % de humedad relativa. El ensayo se llevó a cabo con oxígeno (100 %).

40 **[0069]** Los resultados se presentan en la Tabla 3.

**[0070]** Los resultados muestran la reducción en la permeabilidad de oxígeno de los nanocompuestos de la invención. La mejora más amplia se observa con el nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3b, con una reducción en la permeabilidad de oxígeno de casi un 15 %.

45

Tabla 3. Resultados de permeabilidad de oxígeno a 23 °C y un 50 % de HR en muestras preparadas con calidad PLA4042

MUESTRA	Tasa de transmisión ml/[m <sup>2</sup> -día]	Permeabilidad ml*mm/m <sup>2</sup> *día*Mpa	% de mejora con respecto al PLA puro
PLA4042	11,6	176,8	-
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3b	9,7	150,4	14,9
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 3f	10,9	167,4	5,3
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo Comparativo 2	11,36	176,9	-0,1

Propiedades térmicas

5

**[0071]** Se usó una técnica de calorimetría diferencial de barrido para mostrar lo que sucede en los diferentes nanocompuestos (Ejemplos 3a, 3b, 3d y Ejemplo Comparativo 2) y PLA 4042 cuando se alcanza la temperatura de fusión de los nanocompuestos y el polímero.

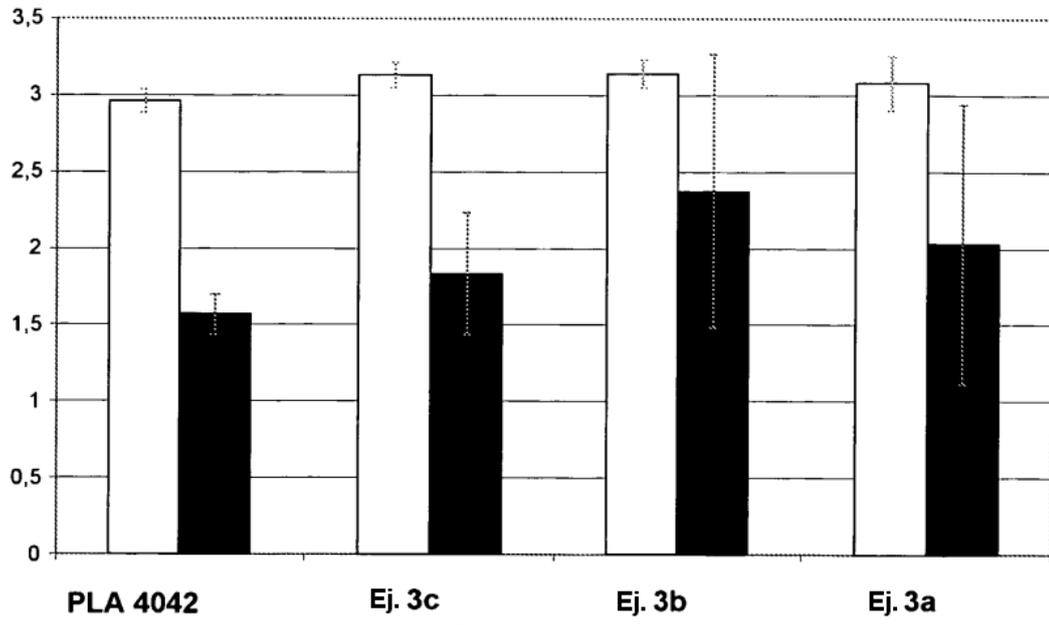
10 **[0072]** Las diferentes muestras se calentaron con una velocidad controlada y se produjo un gráfico de flujo térmico con respecto temperatura (Figura 3).

**[0073]** Con fines de comparación, se incluyó en esta Figura PLA 4042 puro. Se observó que los nanocompuestos de la invención tuvieron un punto de fusión mayor que el PLA. Los nanocompuestos de la invención presentaron propiedades térmicas similares (Ejemplo 3d) o mejores (Ejemplo 3a) que el nanocompuesto con octadeciltrimetilamonio.

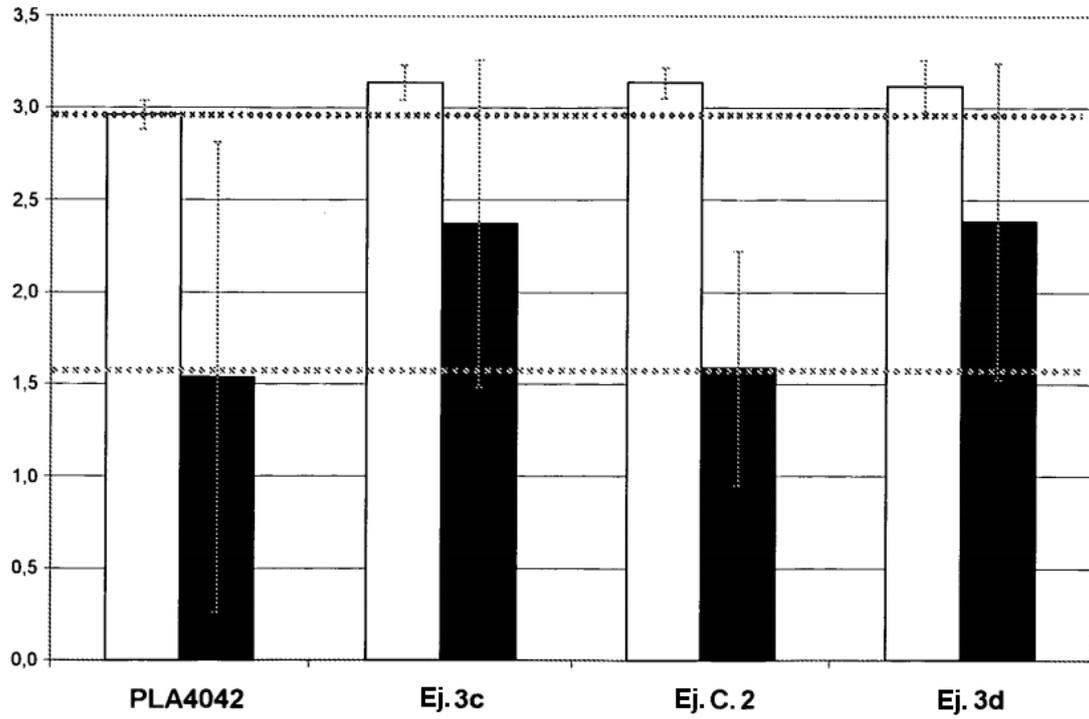
15

## REIVINDICACIONES

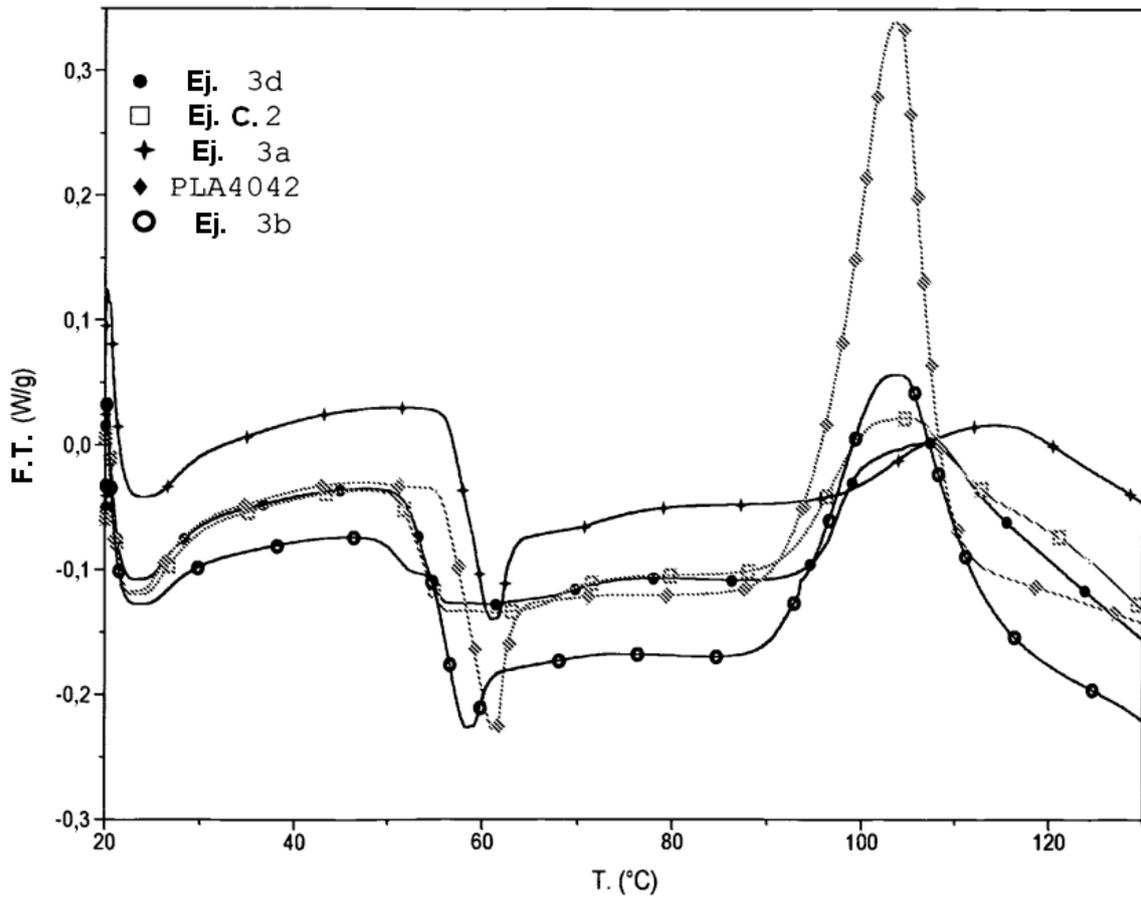
1. Un nanocompuesto de polímero que comprende:
  - 5 a) un polímero poliláctico; y
  - b) una composición de filosilicato modificado que comprende un agente modificador que es cationes hexadeciltrimetilamonio que están intercalados entre las capas del filosilicato, y comprende además cationes acetilcolina o colina como agente modificador; en el que la acetilcolina o colina está presente en una concentración comprendida entre 0,1 – 1 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del
    - 10 filosilicato y los iones hexadeciltrimetilamonio están presentes en una concentración comprendida entre 0,4 - 9,9 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato.
2. El nanocompuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la acetilcolina o la colina está presente en una concentración comprendida entre 0,20 - 0,75 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del
  - 15 filosilicato, y los iones hexadeciltrimetilamonio están presentes en una concentración comprendida entre 5,25 - 5,80 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato.
3. El nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la acetilcolina o la colina está presente en una concentración comprendida entre 0,25-0,50 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio
  - 20 catiónico del filosilicato, y los iones hexadeciltrimetilamonio están presentes en una concentración comprendida entre 5,55 - 5,75 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato.
4. El nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que la proporción de composición de filosilicato/polímero poliláctico está comprendida entre 0,5:99,5 y 20:80 en proporción peso/peso.
  - 25
5. El nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que el filosilicato se selecciona entre el grupo que consiste en montmorillonita sódica, montmorillonita de magnesio, y montmorillonita de calcio.
  - 30
6. El nanocompuesto de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el filosilicato es montmorillonita sódica.
  - 35
7. Un proceso para la preparación del nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende:
  - a) secar el filosilicato modificado y el polímero poliláctico, b) mezclar por fusión el polímero y el filosilicato modificado mediante una extrusora.
    - 40
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la etapa de mezcla por fusión se lleva a cabo a una temperatura entre 190°C-210°C.
  - 45
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en el que el proceso comprende además una etapa previa de preparación del filosilicato modificado que comprende las etapas: (a) dispersar el filosilicato en agua y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; (b) aplicar una onda ultrasónica; (c) llevar a cabo un intercambio catiónico con sal de colina o sal de acetilcolina a una concentración comprendida entre 0,1 – 1 meq/100g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato; (d) llevar a cabo un intercambio catiónico con sal de hexadeciltrimetilamonio a una
  - 50 concentración comprendida entre 0,4 - 9,9 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato; (e) mantener la mezcla de la etapa (d) a una temperatura comprendida entre 20°C y 120°C; (f) aislar el compuesto obtenido en la etapa (d), en el que las etapas a), b), c), y d) se pueden llevar a cabo en cualquier orden.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el filosilicato se dispersa en agua y etanol.
  - 55
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en el que la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 65°C y 75°C.
  - 60
12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en el que la etapa de intercambio catiónico se lleva a cabo en primer lugar con la sal de colina o la sal de acetilcolina y después se lleva a cabo con la sal de hexadeciltrimetilamonio.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que la sal de acetilcolina o la sal de colina es un haluro de acetilcolina o haluro de colina; y la sal de hexadeciltrimetilamonio es un haluro de hexadeciltrimetilamonio.
14. Un envase, bolsa o película fabricado del nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**