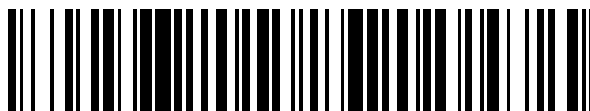


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 062**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2011 E 11700056 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2524004**

54 Título: **Método para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse**

30 Prioridad:

02.12.2010 EP 10193484

14.01.2010 EP 10150730

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

01.02.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FÜSSL, ANDREAS;
SAMPATH, BANGARU;
HOFMANN, MAXIMILIAN;
BELLIN, INGO;
NALAWADE, SAMEER;
HAHN, KLAUS;
KÜNKEL, ANDREAS y
LOOS, ROBERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 558 062 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

Método para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse

La invención se refiere a un método para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, que incluye las etapas de:

- 5 a) fusión y mezcla de los componentes i) 50 a 98,9 % en peso de poliácido láctico, referido al peso total de los componentes i a iii, ii) 1 a 49,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo, iii) 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico y iv) 0 a 10 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de uno o varios aditivos,
- 10 b) mezcla de v) 3 a 7 % en peso referido a los componentes i a iv) de un agente propelente orgánico en el fundido de polímero por medio de un mezclador estático o dinámico, a una temperatura de por lo menos 140°C,
- c) descarga a través de una placa de toberas con perforaciones cuyo diámetro a la salida de la toberas es de máximo 1,5 mm y
- 15 d) producción de gránulos del fundido que tiene agente propelente, directamente delante de la placa de toberas bajo agua a una presión en el rango de 1 a 20 bar.

Además, la presente invención se refiere a granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, con una cantidad de materia seca de 93 a 97 % en peso, que contiene:

- i) 50 a 98,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- 20 ii) 1 a 49,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo,
- iii) 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
- iv) 0 a 10 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de uno o varios aditivos;
- 25 y una cantidad de v) 3 a 7 % en peso de un agente propelente orgánico.

Además, la invención se refiere a un método para la producción de partes conformadas de espuma de partículas según la reivindicación 7, el empleo de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, según la reivindicación 8, mezclas de polímeros que contienen poliácido láctico según las reivindicaciones 9 y 10, granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, según la reivindicación 11, así como espumas según la reivindicación 12.

30

JP 2007 169394 y EP 2135 724 describen la producción de perlas de espuma de poliácido láctico que pueden expandirse, mientras la presente invención se refiere a la producción de espumas de partículas que pueden expandirse, a partir de mezclas de polímeros que contienen poliácido láctico y poliésteres alifáticos o bien alifáticos-aromáticos.

35 DE 10 2008 018964 y WO 2006/074815 describen mezclas de polímeros de poliácido láctico y poliésteres alifáticos-aromáticos, los cuales exhiben ácidos dicarboxílicos en una relación molar de ácido tereftálico a ácido adípico de 45:55 así como en general su aptitud para la producción de espumas. Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención PM' exhiben los ácidos dicarboxílicos C₈-C₂₀ de cadena larga en una concentración molar de solamente 0,5 a 10 %. A partir de las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención PM' se producen espumas de

40 partículas con elevada cristalinidad y estabilidad al conformado con calor.

En WO 01/012706 se describen en general métodos para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse (espumas de partículas que contienen poliácido láctico), en donde no se indica la mezcla especial de poliácido láctico (ver componentes i) a iv) en la etapa a) ni el modo ventajoso de operar vía granulación bajo agua suministrada a presión (ver las etapas de acuerdo con la invención c) a e). Este método no

45 conduce a espumas reproducibles en amplios rangos de partículas y en particular no impide la producción prematura de espuma de los granulados que pueden expandirse.

5 WO 08/130226 describe un elaborado método de varias etapas para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, en el cual las partículas de poliácido láctico son recubiertas y entonces son impregnadas adicionalmente con dióxido de carbono o bien las partículas se impregnan adicionalmente con dióxido de carbono y son recubiertas después. La impregnación adicional con dióxido de carbono conduce además a partículas con formación previa de espuma, la cual involucra una tecnología completamente diferente para procesamiento posterior de la espuma de partículas.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición un método simple, con capacidad para ser operado, para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, con pequeño tamaño de granulado y distribución uniforme de tamaño de granulado.

10 De acuerdo con ello, se encontró el método descrito al principio.

A continuación se describe en más detalle el método de acuerdo con la invención.

El polímero que contiene poliácido láctico, que es producido en la etapa a), es por regla general una mezcla de:

- i) 50 a 98,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- 15 ii) 1 a 49,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo,
- iii) 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
- iv) 0 a 10 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de uno o varios aditivos

Preferiblemente el polímero que contiene poliácido láctico consiste en una mezcla que tiene:

- 20 i) 55 a 98,9 % en peso, en particular preferiblemente 70 a 94,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- ii) 1 a 44,9 % en peso, en particular preferiblemente 5 a 29,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo o de polialquilensuccinato-co-tereftalato,
- 25 iii) 0,1 a 2 % en peso, en particular preferiblemente 0,1 a 1 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
- iv) 0.1 a 2 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de formación de núcleo.

En particular preferiblemente el polímero que tiene poliácido láctico PM' consiste en una mezcla que contiene:

- 30 i) 60 a 98,9 % en peso, en particular preferiblemente 65 a 79,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- ii) 1 a 39,9 % en peso, en particular preferiblemente 20 a 34,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de:
 - a) 90 a 99,5 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido succínico;
 - 35 b) 0,5 a 10 % molar, referido a los componentes i a ii, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₈-C₂₀, preferiblemente elegidos de entre ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido sebáico y/o ácido brasílico;
 - c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i a ii, de 1,3 propanodiol o de 1,4-butanodiol;
- 40 iii) 0,1 a 2 % en peso, en particular preferiblemente 0,1 a 1 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y

iv) 0 a 1 % en peso y preferiblemente 0,1 a 1 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de formación de núcleo.

5 Como muestra el Ejemplo 14, a partir de los polímeros que tienen poliácido láctico PM' últimamente mencionados, se producen granulados que pueden expandirse y a partir de ellos espumas con estabilidad mejorada a la conformación por calor, propiedades mecánicas mejoradas y baja densidad. El polímero que tiene poliácido láctico PM' y las espumas producidas a partir de él son por ello así mismo preferidos.

Como componente i) se emplea preferiblemente poliácido láctico con el siguiente perfil de propiedades:

- una relación de volumen del fundido (MVR a 190° C y 2.16 kg según ISO 1133 de 0.5 a 15 preferiblemente 1 a 9, de modo particular preferiblemente 2 a 8 ml/10 minutos)
- 10 • un punto de fusión inferior a 180° C;
- un punto de vidrio (Tg) superior a 40°C
- un contenido de agua inferior a 1000 ppm
- un contenido residual de monómeros (lactida) inferior a 0.3%.
- un peso molecular mayor a 50 000 Dalton.

15 Son por ejemplo poliácidos lácticos preferidos de NatureWorks® el Ingeo® 2002 D, 4032 D, 4042 D y 4043 D, 8251 D, 3251 D y en particular 8051 D así como 8052D. NatureWorks 8051 D y 8052 D son poliácidos lácticos de la compañía NatureWorks, con las siguientes propiedades de producto: Tg: 65,3°C, Tm: 153,9°C, MVR: 6,9 [ml/10 Minutos], Mw: 186000, Mn:107000. Además, estos productos exhiben un número ácido algo elevado.

20 Para la producción de los granulados que pueden expandirse de acuerdo con la invención han probado ser ventajosos en particular poliácidos lácticos con un MVR según ISO 1133 [190°C/2,16 kg] de 5 a 8 ml/10 minutos.

25 En particular son poliácidos lácticos adecuados, los que exhiben el rango MVR arriba mencionado y/o exhiben una temperatura de inicio para la cristalización en frío en el rango de 80°C a 125°C, preferiblemente a 90°C a 115°C y en particular preferiblemente a 95°C a 105°C, medidas por medio de DSC (calorimetría de barrido diferencial) a una tasa de calentamiento de 20 K/min (rango de medición -60°C a 220°C; Mettler DSC 30 con un controlador TC15/TA, Mettler-Toledo AG).

30 Se encontró que la mayoría de tipos de poliácido láctico que se pueden obtener en el mercado bajo las condiciones mencionadas, exhiben una temperatura de inicio para la cristalización en frío inferior a 80°C. Una confrontación de los tipos de poliácido láctico (PLA) de NatureWorks® 8051 D, 8052D y 4042D debería clarificar el diferente comportamiento de cristalización de los granulados producidos a partir de ellos (ver tabla). La tabla muestra mediciones DSC de granulados que pueden expandirse, de dos tipos de PLA, en los que en cada caso se había hecho nucleación con 0,3 % en peso de talco y habían sido cargados con 5,7 % en peso de n-pentano como agente propelente.

Tabla: datos de DSC a una tasa de calentamiento de 20 K/min (rango de medición -60°C a 220°C)

Ejemplo	Tg (temperatura de vidrio)	Inicio Tc	Tc (cristalización en frío)	Tm (punto de fusión)
PLA 4042 D	42,4°C	71,8°C	82,5°C	155,6°C
PLA 8051 D	41,1°C	94,7°C	106,9°C	147,6°C

35 Por regla general, los granulados que pueden expandirse exhiben después de la producción una fracción cristalina de sólo unos pocos puntos porcentuales; también, ellos son predominantemente amorfos. Una elevada temperatura de inicio para la cristalización en frío en el rango de 80°C a 125°C, preferiblemente a 90°C a 115°C y en particular preferiblemente a 95°C a 105°C promueve una formación de espuma con vapor de agua. La tendencia a la cristalización y comportamiento de formación de espuma de los granulados que pueden expandirse son ajustados de modo armonizado óptimamente para tipos de PLA como NatureWorks® 8051 D, 8052D.

40

Se entienden como componentes ii poliésteres alifáticos o parcialmente aromáticos (alifáticos-aromáticos).

5 Como componente ii) son adecuados como se mencionó, poliésteres alifáticos puros. Se entiende por poliésteres alifáticos los poliésteres de alcanodiolos C₂-C₁₂ y alcanocidos dicarboxílicos C₄-C₃₆ alifáticos como polibutilensuccinato (PBS), polibutilenadipato (PBA), polibutilensuccinatoadipato (PBSA), polibutilensuccinatosebacato (PBSSe), polibutilensebacatoadipato (PBSeA), polibutilensebacato (PBSe) o las correspondientes poliesteramidas. Los poliésteres alifáticos son comercializados por las compañías Showa Highpolymers bajo los nombres Bionolle y de Mitsubishi bajo los nombres GSPIa. En la EP08165370.1 se describen nuevos desarrollos.

10 Los poliésteres alifáticos exhiben por regla general números de viscosidad según DIN 53728 de 150 a 320 cm³/g y preferiblemente 150 a 250 cm³/g.

La MVR (rata de volumen de fundido) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) está en general en 0,1 a 70, preferiblemente en 0,8 a 70 y en particular en 1 a 60 cm³/10 min.

Los números de ácido según DIN EN 12634 están en general en 0,01 a 1,2 mg KOH/g, preferiblemente en 0,01 a 1,0 mg KOH/g y en particular preferiblemente en 0,01 a 0,7 mg KOH/g.

15 Los poliésteres parcialmente aromáticos que son adecuados así mismo como componente ii), consisten en dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos así como aromáticos. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales de cadena no alargada (WO 92/09654). En particular son asociados de mezcla adecuados poliésteres alifáticos/aromáticos de butanodiol, ácido tereftálico y ácidos dicarboxílicos alifáticos C₄-C₁₈ como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido 20 brasílico (como se describe por ejemplo en WO 2006/097353 a 56). Preferiblemente como componente ii se emplean poliésteres de cadena alargada y/o ramificados parcialmente aromáticos. Los últimos son conocidos a partir de los escritos mencionados al principio WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o la WO 98/12242, sobre los cuales se hace expresa referencia. Así mismo entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos.

25 Para el método de acuerdo con la invención para la producción de espuma de partículas, son adecuados en particular poliésteres ii alifáticos-aromáticos, que pueden ser degradados por vía biológica, que contienen:

a) 40 a 70 % molar, referido a los componentes a a b, de uno o varios derivados de ácidos dicarboxílicos o ácidos dicarboxílicos elegidos de entre el grupo consistente en: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;

30 b) 60 a 30 % molar, referido a los componentes a a b, de un derivado de ácido tereftálico;

c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes a a b, de un alquilendiol C₂-C₈ u oxialquilendiol C₂-C₆;

d) 0,00 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes a a c, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en: un isocianato di o polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, peróxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido 35 carboxílico por lo menos trifuncional.

Los poliésteres alifáticos/aromáticos ii empleados preferiblemente contienen:

a) 50 a 65 y en particular 58 % molar, referido a los componentes i a ii, de uno o varios derivados de ácidos dicarboxílicos o ácidos dicarboxílicos elegidos de entre el grupo consistente en ácido succínico, ácido azelaico, ácido brasílico y preferiblemente ácido adípico, en particular preferiblemente ácido sebácico;

40 b) 50 a 35 y en particular 42 % molar, referido a los componentes i a ii, de un derivado de ácido tereftálico;

c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i a ii, de 1,4-butanodiol y

d) 0 a 2 % en peso, preferiblemente 0,01 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, anhídrido de ácido carboxílico como anhídrido maleico, epóxido (en particular un poli(met)acrilato que contiene epóxido) y/o un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico 45 por lo menos trifuncional.

Como ácidos dicarboxílicos alifáticos son adecuados preferiblemente, ácido succínico, ácido adípico y en particular

preferiblemente ácido sebácico. Los poliésteres de ácido succínico y ácido sebácico tienen por ventaja que ellos están disponibles también como materia prima renovable.

Los poliésteres ii empleados preferiblemente contienen:

- a) 90 a 99,5 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido succínico;
- 5 b) 0,5 a 10 % molar, referido a los componentes i a ii, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₈-C₂₀
- c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i a ii, de 1,3 propanodiol o 1,4-butanodiol.

En particular los poliésteres ii empleados preferiblemente contienen:

- a) 90 a 99,5 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido succínico;
- 10 b) 0,5 a 10 % molar, referido a los componentes i a ii, de ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico
- c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes i a ii, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol y
- 15 d) 0,01 a 5 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido (en particular un poli(met)acrilato que contiene epóxido), un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico por lo menos trifuncional.

La síntesis de los poliésteres ii descritos ocurre según el método descrito en WO-A 92/09654, WO-A 96/15173 o preferiblemente en WO-A 09/127555 y WO-A 09/127556, preferiblemente en una cascada de reacciones de dos etapas. Primero reaccionan los derivados de ácidos dicarboxílicos junto con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación hasta dar un prepoliéster. Este prepoliester exhibe en general un número de viscosidad (VZ) de 50 a 100mL/g, preferiblemente 60 a 80 mL/g. Como catalizadores se usan comúnmente catalizadores de zinc, aluminio y en particular titanio. Los catalizadores de titanio como tetra(isopropil)ortotitanato y en particular tetrabutylortotitanato (TBOT) tienen, frente a los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo empleados frecuentemente en la literatura como por ejemplo dioctanato de estaño, como ventaja que las cantidades de catalizador o de producto de reacción del catalizador residuales remanentes en el producto, son menos tóxicas. Esta circunstancia es de particular importancia para los poliésteres que pueden ser degradados por vía biológica, puesto que mediante la producción de compost ellas pueden llegar inmediatamente al ambiente.

Los poliésteres ii son producidos a continuación en una segunda etapa según el método descrito en WO-A 96/15173 y EP-A 488 617. El prepoliéster reacciona con agentes de alargamiento de cadena (vib), por ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epóxido, en una reacción de alargamiento de cadena hasta dar un poliéster con un VZ de 50 a 450 mL/g, preferiblemente 80 a 250 mL/g.

Por regla general se emplea 0,01 a 2 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,0 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,3 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de entrecruzamiento (d') y/o agente de alargamiento de cadena (d), elegidos de entre el grupo consistente en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, peróxido, anhídrido carboxílico, un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico por lo menos trifuncional. Como agentes de alargamiento de cadena d entran en consideración isocianatos polifuncionales y en particular difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídridos carboxílicos o epóxidos.

Los agentes de alargamiento de cadena así como alcoholes o derivados de ácidos carboxílicos con por lo menos tres grupos funcionales pueden ser mirados también como agentes de entrecruzamiento d'. Los compuestos particularmente preferidos tienen tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloetano; pentaeritritol; polietertrioles y glicerina, ácido trimesínico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Por medio de los componentes d y d' se construyen poliésteres con una viscosidad estructural, que pueden ser degradados biológicamente. El comportamiento reológico del fundido mejora; los poliésteres que pueden ser degradados biológicamente se procesan más fácilmente. Los compuestos d actúan por dilución por cizallamiento, es decir a elevadas velocidad de corte la viscosidad es menor.

Por regla general los poliésteres ii exhiben un peso molecular promedio aritmético (Mn) en el rango de 5000 a 100000, en particular en el rango de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el rango de 15000 a 38000 g/mol, un peso molecular promedio ponderado (Mw) de 30000 a 300000, preferiblemente 60000 a 200000 g/mol y una relación

Mw/Mn de 1 a 6, preferiblemente 2 a 4. El número de viscosidad está entre 50 y 450, preferiblemente de 80 a 250 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación de peso 50/50). El punto de fusión está en el rango de 85 a 150, preferiblemente en el rango de 95 a 140°C.

5 Los poliésteres mencionados pueden exhibir grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo en cualquier relación. Los mencionados poliésteres parcialmente aromáticos pueden también ser modificados con grupos terminales. De este modo pueden por ejemplo modificarse de modo ácido grupos terminales OH mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido piromelítico. Se prefieren poliésteres con números ácido inferiores a 1,5 mg KOH/g.

10 Los poliésteres ii que pueden degradarse biológicamente pueden contener otros ingredientes conocidos por los expertos, pero no esenciales de acuerdo con la invención. Por ejemplo los aditivos comunes en la industria de los plásticos como estabilizantes; agentes de formación de núcleo; agentes lubricantes y agentes de separación como estearatos (en particular estearato de calcio); suavizantes (plastificantes) como por ejemplo ésteres de ácido cítrico (en particular acetil-tributilcitrato), ésteres de ácido glicérico como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, surfactantes como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras como por ejemplo cera de abejas o ésteres de cera de abejas; antiestáticos, sustancias que absorben UV; estabilizantes de UV; agentes antiniebla o colorantes. Los aditivos son empleados en concentraciones de 0 a 5 % en peso, en particular 0,1 a 2 % en peso referidas al poliéster de acuerdo con la invención. Los plastificantes pueden estar presentes en 0,1 a 10 % en peso en los poliésteres de acuerdo con la invención.

A continuación se describe en más detalle el componente iii).

20 Se entienden por epóxidos en particular copolímeros que tienen grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente glicidil(met)acrilato. Han probado ser ventajosos los copolímeros con una proporción de glicidilmetacrilato mayor a 20, de modo particular preferiblemente mayor a 30 y en particular preferiblemente mayor a 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente 150 a 3000 y en particular preferiblemente 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular promedio (promedio ponderado) Mw de los polímeros es preferiblemente 2000 a 25.000, en particular 3000 a 8.000. El peso molecular promedio (promedio aritmético) Mn de polímero es preferiblemente 400 a 6.000, en particular 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) está en general entre 1.5 y 5. Los copolímeros que tienen grupos epóxido del tipo mencionado arriba son distribuidos por ejemplo por BASF Resins B.V. bajo las marcas Joncristil® ADR. Como agente de alargamiento de cadena es particularmente adecuado
30 Joncristil® ADR 4368.

35 Se entiende por componente iv en particular uno o varios de los siguientes aditivos: estabilizantes, agentes de formación de núcleo, lubricantes y agentes de separación, surfactante, ceras, antiestáticos, agentes antiniebla, colorantes, pigmentos, sustancias que absorben UV, estabilizantes de UV u otros aditivos para plásticos. En particular, como ya se mencionó, se prefiere el uso de 0,5 a 1 % en peso referido a los componentes i y ii de un agente de formación de núcleo. Se entiende por agente de formación de núcleo en particular talco, tiza, hollín, grafito, estearato de calcio o de zinc, poliácido -D- láctico, N,N'etileno-bis-12-hidroxiestearamida o ácido poliglicólico: como agente de formación de núcleo se prefiere particularmente talco.

El agente propelente puede ser interpretado como otro componente v.

40 El fundido de polímero que contiene agente propelente contiene por regla general uno o más agentes propelentes en distribución homogénea en una proporción de en total 2 a 10 % en peso preferiblemente 3 a 7 % en peso, referida al fundido de polímero que contiene el agente propelente. Como agentes propelentes, son adecuados los agentes propelentes físicos usados comúnmente en EPS, como hidrocarburos alifáticos con 2 a 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres, amidas, o hidrocarburos halogenados. Preferiblemente se usan iso-butano, n-butano, n-pentano y en particular iso-pentano. Además, preferiblemente son mezclas de n-pentano y iso-pentano.

45 Las cantidades adicionadas de agente propelente son elegidas de modo que los granulados que pueden expandirse exhiben un poder de expansión α , definido como densidad aparente antes de la formación previa de espuma, de 500 a 800 y preferiblemente 580 a 750 kg/m³ y una densidad aparente después de la formación previa de espuma de máximo 125, preferiblemente 8 a 100 kg/m³.

50 Mediante empleo de materiales de relleno pueden, dependiendo del tipo y cantidad del material de relleno, alcanzarse densidades aparentes en el rango de 590 a 1200 kg/m³.

Además, pueden añadirse al fundido de polímero, aditivos, formadores de núcleo, materiales de relleno, plastificantes, agentes de retardo de la llama, colorantes y pigmentos solubles e insolubles orgánicos y/u orgánicos, por ejemplo sustancias que absorben IR, como hollín, grafito o polvo de aluminio conjuntamente o separados espacialmente, por ejemplo mediante mezclador o extrusor lateral. Por regla general se añaden colorantes y

5 pigmentos en cantidades en el rango de 0,01 a 10, preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso. Para la distribución homogénea y microdispersa de los pigmentos en el polímero puede ser apropiado en particular para pigmentos polares utilizar un agente auxiliar dispersante, por ejemplo organosilanos, polímeros que contienen grupos epoxi o polímeros injertos con anhídrido maleico. Son plastificantes preferidos aceites minerales, ftalatos, que pueden ser añadidos en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, referidas al polimerizado.

10 Para la producción de los granulados que pueden expandirse de acuerdo con la invención se incorpora mezclando el agente propelente en el fundido de polímero. El método incluye las etapas de A) generación del fundido, B) mezcla C) entrega y D) producción del gránulo. Cada una de estas etapas puede ser ejecutada mediante los aparatos o combinaciones de aparatos conocidos en el procesamiento de plásticos. Para la incorporación mediante mezcla son adecuados los mezcladores estáticos o dinámicos, por ejemplo extrusores. El fundido de polímero puede ser generado directamente mediante fusión de granulados de polímero. Según necesidad, puede reducirse la temperatura del fundido mediante un enfriador. Para la formación de los gránulos entran en consideración por ejemplo la formación de gránulos bajo agua acelerada a presión, formación de gránulos con cuchillos rotativos y enfriamiento mediante nebulización por atomización de líquidos atemperados. Para la ejecución del método son por ejemplo disposiciones adecuadas de aparatos:

i) Extrusor -mezclador estático -enfriador -granulador

ii) Extrusor - granulador

Además, la disposición puede exhibir un extrusor lateral para la incorporación de los aditivos, por ejemplo de materiales sólidos o aditivos térmicamente sensibles.

20 La mezcla de fundido que contiene agente propelente es entregada por regla general con una temperatura en el rango de 140 a 300°C, preferiblemente en el rango de 160 a 240°C mediante la placa de toberas.

25 La placa de toberas es calentada por lo menos a la temperatura del fundido de polímero que tiene agente propelente. Preferiblemente la temperatura de la placa de toberas está en el rango de 20 a 100°C por encima de la temperatura del fundido de polímero que tiene agente propelente. Mediante ello se impiden las deposiciones de polímero en las toberas y se garantiza una formación de gránulos libre de interferencia.

Para obtener tamaños de granulados adecuados al mercado, el diámetro (D) de las perforaciones de las toberas a la salida de las mismas debería estar en el rango de 0,1 a 1,5 mm, preferiblemente en el rango de 0,1 a 1,2 mm, de modo particular preferiblemente en el rango de 0,1 a 0,8 mm. Con ello se ajusta de modo focalizado también, según el ancho de la cuerda, tamaños de granulados por debajo de 2 mm, en particular en el rango 0,2 a 1,4 mm.

30 El ancho de la cuerda puede también influir en la distribución de peso molecular, a través de la geometría de las toberas. La placa de toberas exhibe preferiblemente perforaciones con una relación UD de por lo menos 2, en donde la longitud (L) define el área de las toberas, cuyo diámetro corresponde máximo al diámetro (D) a la salida de la tobera. Preferiblemente la relación UD está en el rango de 3 - 20.

35 En general el diámetro (E) de las perforaciones a la entrada de la tobera de la placa de toberas debería ser por lo menos el doble del diámetro (D) a la salida de la tobera.

40 Una forma de operación de la placa de toberas exhibe perforaciones con entrada cónica y un ángulo de entrada α inferior a 180°, preferiblemente en el rango de 30 a 120°. En otra forma de operación, la placa de toberas posee perforaciones con salida cónica y un ángulo de salida β inferior a 90°, preferiblemente en el rango de 15 a 45°. Para poder generar distribuciones focalizadas de tamaño de granulados de los polímeros, las placas de toberas están dotadas con perforaciones de diferentes diámetros de salida (D). Las diferentes formas de ejecución de geometría de las toberas pueden ser combinadas también mutuamente.

45 Además se encontró que una disminución de la temperatura en la producción de gránulos bajo agua hasta 5 a 20 °C conduce a granulados que pueden expandirse que tienen poliláctico, con espacios vacíos definidos con un diámetro promedio en el rango de 0,1 a 50 μm . Por regla general los granulados exhiben un diámetro promedio en el rango de 0,1 a 2 mm y 50 a 300 espacios vacíos/ mm^2 de superficie de sección transversal. Mediante la reducción de la temperatura en la producción de gránulos bajo agua puede disminuirse la densidad aparente hasta el rango de 580 a 750 kg/m^3 y preferiblemente 580 a 720 kg/m^3 . Además los granulados que tienen poliláctico que pueden expandirse así producidos, exhiben una elevada estabilidad al almacenamiento. Ellos pueden ser transformados sin problema en espuma aún después de semanas.

Mediante el empleo de agente copropelente vi) volátil, líquido/gaseoso que forma espacios vacíos, puede ajustarse una estructura celular en los granulados que pueden expandirse, con cuya ayuda puede mejorar el posterior procedimiento de producción de espuma y puede controlarse el tamaño de las celdas.

Como agentes de formación de núcleo iv) y agente propelente v) son adecuados los agentes previamente descritos.

- 5 El método para el ajuste de esta morfología de espacio vacío puede ser denominado también como producción previa de núcleos, en donde esencialmente se forman los espacios vacíos mediante el agente copropelente vi).

10 El agente copropelente vi) que forma espacios vacíos se diferencia del verdadero agente propelente v en su solubilidad en los polímeros. Para la producción se disuelven completamente primero agente propelente v) y agente copropelente vi) en los polímeros a una presión suficientemente alta. A continuación se reduce la presión, preferiblemente dentro de corto tiempo, y con ello se reduce la solubilidad del agente copropelente vi). Mediante ello se ajusta una separación de fases en la matriz de polímeros y surge una estructura con formación previa de núcleo. El verdadero agente propelente v) permanece disuelto predominantemente en los polímeros, debido a su elevada solubilidad y/o su baja velocidad de difusión. Simultáneamente a la reducción en la presión se ejecuta preferiblemente una disminución en la temperatura, para impedir una fuerte formación de núcleos en el sistema y disminuir una difusión del verdadero agente propelente v). Se alcanza esto mediante agente copropelente vi) en conexión con óptimas condiciones de formación de gránulo.

15 Preferiblemente el agente copropelente vi) escapa en hasta por lo menos 80 % en peso dentro de 24 h, de las partículas termoplásticas que pueden expandirse por un almacenamiento a 25°C, presión normal y humedad relativa de 50%. La solubilidad del agente copropelente vi) en las partículas termoplásticas que pueden expandirse está preferiblemente por debajo de 0,1 % en peso

20 En todos los casos la cantidad adicionada del agente copropelente vi) empleado en la formación previa de núcleo, debería superar la solubilidad máxima para las condiciones existentes de proceso. De allí que se emplean preferiblemente agentes copropelentes vi) que exhiben una solubilidad baja pero suficiente en los polímeros. Para ello se cuentan en particular gases como nitrógeno, dióxido de carbono, aire o gases nobles, de modo particular preferiblemente nitrógeno, cuya solubilidad en muchos polímeros se reduce a bajas temperaturas y presiones. Son concebibles también otros aditivos líquidos.

25 De modo particular preferiblemente se emplean gases inertes como nitrógeno y dióxido de carbono. Ambos gases se distinguen además de sus propiedades físicas adecuadas, por bajos costos, buena disponibilidad, facilidad de manipulación e inercia de reacción o bien comportamiento inerte. Por ejemplo, en presencia de ambos gases en casi ningún caso tiene lugar ninguna degradación del polímero. Puesto que los gases pueden ser obtenidos de la atmósfera en sí mismos, poseen además un comportamiento ambiental neutro.

30 Al respecto, las cantidades empleadas del agente copropelente vi) deberían: (a) ser suficientemente bajas para disolverse a las temperaturas y presiones indicadas de fusión en la impregnación del fundido hasta la formación de gránulos; (b) ser suficientemente alta para separarse del polímero y formar núcleos a la presión de agua en la formación de gránulos y la temperatura de formación de gránulos. En una forma preferida de ejecución por lo menos uno de los agentes propelentes empleados es líquido a temperatura ambiente y bajo presión normal.

35 De modo particular preferiblemente se emplean talco como agente de formación de núcleo iv) en combinación con nitrógeno como agente copropelente vi).

40 Para el transporte y almacenamiento de los granulados que pueden expandirse, están para el uso entre otros fibras metálicas y octabinas. En el uso de fibras es de considerar que por la liberación del agente copropelente vi) puede establecerse dado el caso presión en el recipiente. De allí que como agente del empaque se emplean preferiblemente contenedores abiertos como octabinas o fibras, que hacen posible una pérdida de presión por permeación de gas desde el recipiente. De allí que se prefieren de modo particular fibras que hacen posible una difusión del agente copropelente vi) y minimizan o bien impiden una difusión del verdadero agente propelente v). Esto puede ser posibilitado por ejemplo por la elección del material de sellamiento sobre el agente propelente o bien agente copropelente vi). Preferiblemente la permeabilidad del material de sellamiento para el agente copropelente vi) es más alta en un factor de por lo menos 20 veces que la permeabilidad de material de sellamiento para el agente propelente v)

45 Mediante la formación previa de núcleo como por ejemplo por adición de pequeñas cantidades de nitrógeno y dióxido de carbono, en los granulados que contienen agente propelente que pueden expandirse puede ajustarse una morfología celular. Al respecto, el tamaño celular promedio en el centro de la partícula es entonces mayor que en la periferia, la densidad en la periferia de la partícula es mayor. Mediante ello se minimizan tan ampliamente como sea posible las pérdidas de agente propelente.

5 Mediante la formación previa de núcleo puede alcanzarse una distribución claramente mejor de tamaño celular y una reducción del tamaño celular después de la formación previa de espuma. Además es menor la cantidad necesaria de agente propelente para alcanzar una densidad aparente mínima y mejora la estabilidad al almacenamiento del material. Pequeñas cantidades de nitrógeno o dióxido de carbono por adición en el fundido pueden conducir a una clara reducción en los tiempos de formación previa de espuma, para contenido constante de agente propelente o bien a una clara disminución de las cantidades de agente propelente para tiempos constantes de formación de espuma y densidades mínimas de espuma. Además mediante la formación previa de núcleo mejoran la homogeneidad del producto y su capacidad para ser procesado.

10 Además es posible una nueva impregnación claramente más rápida del granulado de polímero de acuerdo con la invención con agentes propelentes, comparada con los granulados con composición idéntica y estructura compacta, es decir no celular. Por un lado son menores los tiempos de difusión, por otro lado de modo análogo para sistemas impregnados directamente se requieren menores cantidades de agente propelente para la formación de espuma.

15 Finalmente, mediante la formación previa de núcleo puede disminuirse el contenido de agente propelente que se requiere para alcanzar una cierta densidad, y con ello se reducen los tiempos de remoción del molde en la producción del bloque o bien parte conformada. Con ello pueden reducirse los costos de reprocesamiento y mejorar la calidad del producto.

20 El principio de formación previa de núcleo puede ser usado tanto para la tecnología de suspensión como también para tecnología de impregnación de fundido, para la producción de partículas que pueden expandirse. Se prefiere la aplicación en el método de extrusión en fundido, en el cual la adición del agente copropelente vi) es granulada por la formación de gránulos bajo agua promovida por presión, después de la descarga del fundido cargado con agente propelente. Mediante elección de los parámetros de producción del gránulo y del agente copropelente vi) puede controlarse la microestructura del granulado, como se describió arriba.

25 Para mayores cantidades de agente copropelente vi), por ejemplo en el rango de 1 a 10 % en peso, referidas al fundido de polímero que contiene agente propelente, es posible una reducción de la temperatura del fundido o de la viscosidad del fundido y con ello un claro aumento del desempeño. Con ello es posible también una incorporación más suave de aditivos termolábiles, por ejemplo agentes de retardo de la llama, al fundido de polímero. Mediante ello, no se modifica la composición de las partículas termoplásticas que pueden expandirse, puesto que en la extrusión en fundido el agente copropelente, esencialmente escapa. Para explotar este efecto se usa preferiblemente CO₂. Con N₂ son menores los efectos sobre la viscosidad. De allí que se usa predominantemente nitrógeno para el ajuste de la estructura celular deseada.

30 La cámara llena con líquido para la formación de gránulos de las partículas termoplásticas de polímero que pueden expandirse, es operada preferiblemente a una temperatura en el rango de 20 a 80°C, de modo particular preferiblemente en el rango de 30 a 60°C.

35 Granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, con una cantidad de materia sólida de 93 a 97 % en peso que contienen:

- i) 50 a 98,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- ii) 1 a 49,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo,
- 40 iii) 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
- iv) 0 a 10 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de uno o varios aditivos;

y una cantidad de v) 3 a 7 % en peso de un agente propelente orgánico.

45 Para mantener la degradación térmica del poliácido láctico tan baja como sea posible, es además conveniente mantener tan baja como sea posible la introducción de energía térmica y mecánica en todas las etapas del proceso. Las ratas promedio de corte en el canal del tornillo sin fin deberían ser bajas, preferiblemente se satisfacen ratas de corte por debajo de 250/seg, preferiblemente por debajo de 100/seg, y temperaturas por debajo de 260°C así como cortos tiempos de residencia, en el rango de 2 a 10 minutos en las etapas c) y d). Los tiempos de residencia están, sin etapa de enfriamiento, por regla general en 1,5 a 4 minutos y cuando se provee una etapa de enfriamiento están por regla general en 5 a 10 minutos. El fundido de polímero puede ser impulsado y entregado mediante bombas de presión, por ejemplo bombas de engranajes.

50

Para el mejoramiento de su capacidad para ser procesados, los granulados producidos que pueden expandirse pueden ser recubiertos mediante ésteres de glicerina, antiestáticos, o agentes antiadherentes.

5 Los granulados que pueden expandirse de acuerdo con la invención exhiben una menor adherencia frente a granulados, que contienen plastificantes de bajo peso molecular y se distinguen por una baja pérdida de pentano durante el almacenamiento. En una primera etapa, puede producirse espuma con los granulados que pueden expandirse de acuerdo con la invención, por medio de aire caliente o vapor de agua hasta partículas de espuma con una densidad en el rango de 8 a 100 kg/m³ y en una 2ª etapa ser fundidos en una forma cerrada hasta porciones en forma de partícula.

10 De modo sorprendente, las perlas de espuma exhiben frente a los granulados que pueden expandirse, una cristalinidad claramente mayor. La cristalinidad puede ser determinada con ayuda de termoanálisis diferencial (DSC). Los granulados que pueden expandirse exhiben después de la producción por regla general una proporción cristalina de sólo unos pocos puntos porcentuales - por consiguiente son predominantemente amorfos -, mientras que las perlas transformadas en espuma exhiben una cristalinidad claramente mayor de 8 a 40 % y con ello una estabilidad al conformado por calor claramente mayor. De modo sorprendente, este efecto es claramente marcado en el uso de polímeros que tienen poliácido láctico, que contienen 1 a 49,9 y preferiblemente 1 a 29,9 % en peso de un poliéster alifático o parcialmente aromático (componente ii), comparado con un polímero que tiene poliácido láctico que no exhibe componente ii. El componente ii parece ejercer un efecto de formación de núcleo sobre el polímero que tiene poliácido láctico. De modo interesante, en el proceso de formación de espuma se alcanza una elevada cristalinidad de las perlas de espuma, sin que se perjudique el comportamiento de formación de espuma de los granulados que pueden expandirse.

Los granulados producidos con el método de acuerdo con la invención exhiben una elevada capacidad para ser degradados por vía biológica, con simultáneas buenas propiedades en la formación de espuma.

25 En el sentido de la presente invención, el rasgo "degradable biológicamente" es satisfecho para un material o mezcla de materiales entonces cuando este material o mezcla de materiales exhibe, de modo correspondiente a DIN EN 13432, un grado porcentual de degradación biológica de por lo menos 90%.

30 En general, la capacidad para ser degradados biológicamente conduce a que los granulados o bien las espumas producidas con ellos se descompongan en un intervalo de tiempo razonable y mensurable. La degradación puede ocurrir por vía enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o por acción de la radiación electromagnética, por ejemplo radiación UV, y la mayoría de las veces puede ser provocada predominantemente por el efecto de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La capacidad para ser degradados biológicamente se determina de modo cuantitativo por ejemplo mezclando el poliéster con compost y almacenándolos por un tiempo determinado. Por ejemplo se hace fluir aire libre de CO₂ según DIN EN 13432 a través de compost maduro durante el proceso de producción de compost. El compost es sometido a un programa definido de temperatura. Aquí se define la capacidad para ser degradada biológicamente por la relación de la liberación neta de CO₂ de la muestra (después de descontar la liberación de CO₂ por el compost sin muestra) a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra), como grado porcentual de la degradación biológica. Los granulados que pueden degradarse biológicamente muestran por regla general ya después de pocas semanas de producción de compost, clara apariencia de degradación, como crecimiento de hongos, formación de grietas y huecos.

40 En ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4 se describen otros métodos para la determinación de la capacidad de degradación biológica.

Ejemplos

Materiales empleados:

Componente i:

45 i-1: Poliéster alifático, polilactida Natureworks® 8051 D de la compañía Natureworks.

Componente ii:

50 ii-1: Para la producción del poliéster ii-1 se mezclaron 87,3 kg de dimetiltereftalato, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butanodiol y 0,2 kg de glicerina junto con 0,028 kg de tetrabutylortotitanato (TBOT), en donde la relación molar entre el componente de alcohol y el componente ácido fue de 1,30. Se calentó una mezcla de reacción a una temperatura de 180°C y se hizo reaccionar a esta temperatura por 6 h. A continuación se elevó la temperatura a 240°C y se separó por destilación el exceso de compuestos que tienen dos grupos hidroxilo, bajo vacío por un

periodo de tiempo de 3 h. A continuación se dosificó lentamente a 240°C 0,9 kg de hexametildiisocianato dentro de un periodo de 1 h. El poliéster ii-1 así obtenido exhibía una temperatura de fusión de 119°C y un peso molecular (Mn) de 23000 g/mol (correspondiente a Ecoflex® FBX 7011, producido por BASF SE).

- 5 ii-2: Para la producción del poliéster ii-2 se mezclaron en un recipiente de policondensación de 450 litros 14,89 kg de ácido sebácico, 165,18 kg de ácido succínico, 172,5 kg de 1,4-butanodiol y 0,66 kg de glicerina junto con 0,031 kg de tetrabutílorotitanato (TBOT), en donde la relación molar entre componentes de alcohol y componente ácido fue de 1,30. Se calentó la mezcla de reacción por destilación con agua a una temperatura interior de 200°C y se mantuvo esta temperatura por 1 h. A continuación se aumentó la temperatura hasta una temperatura interior de aproximadamente 250-260°C y simultáneamente se separó por destilación el exceso de 1,4-butanodiol mediante aplicación de vacío (vacío final aproximadamente 3-20 mbar). La policondensación fue interrumpida después de alcanzar la viscosidad final deseada, mediante enfriamiento a aproximadamente 180-200 °C y se realizó el alargamiento de cadena y granulación del prepoliéster con 1,5 kg de hexametildiisocianato a 240°C por 1 h.

El poliéster ii-2 así obtenido exhibía un peso molecular (Mn) de 37000 g/mol.

Componente iii:

- 15 iii-1: Joncrl® ADR 4368 CS de la compañía BASF SE.

Componente iv:

iv-1: HP 325 Chinatoalk Luzenac

Componente v:

v-1: Agente propelente: iso-pentano

- 20 v-2: Agente propelente: n-pentano

Componente vi:

vi-1: Agente copropelente: nitrógeno (N₂)

vi-2: Agente copropelente: dióxido de carbono (CO₂)

Las partes corresponden a % en peso y se refieren a 100 % en peso de polímero (componentes i a iii)

25 Ejemplo 1

- Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (ranura 18 mm) en un fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii,-1. El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión (temperatura del agua 40 °C) se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 742 kg/m³.

- 35 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. La espuma de perlas de granulado posee una densidad de 32 kg/m³. Después de 16 semanas las perlas de granulado ya no producían espuma.

Ejemplo de comparación 2

- 40 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un fundido de 99,6 partes de componente i-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 99 kg/m³.

Ejemplo de comparación 3

5 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano en un fundido de 100 partes de componente i-1, y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C.

El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

10 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 117 kg/m³.

Ejemplo	Comp. i-1 [Partes]	Comp. ii-1 [Partes]	Comp. iii-1 [Partes]	Comp. iv-1 [Partes]	Comp. v-1 [Partes]	Densidad aparente mínima [kg/m ³]
Ej. 1	79,6	20	0,4	0,3	5,7	32
Ej. 2	99,6		0,4	0,3	5,7	99
Ej. Comp. 3	100			0,3	5,7	117

La mezcla de los Ejemplos de acuerdo con la invención 1 y 2 se diferencia de la del Ejemplo de comparación 3 por la adición de componente iii.

15 Para evaluar el Ejemplo 1 de acuerdo con la invención y el Ejemplo de comparación 3, se midieron el tiempo de formación de espuma y densidades de partes conformadas. Además se juzgó de modo cualitativo la correspondiente capacidad para fundirse de las perlas en espuma hasta dar bloques de espuma.

Ejemplo	Densidad de partes conformadas	Capacidad para fundirse
Ej. 1	42 kg/m ³	++
Ej. Comp. 3	180 kg/m ³	--
Leyenda: ++ muy bueno + bueno -malo - -muy malo		

Los experimentos fueron ejecutados de modo análogo al Ejemplo 1, sin embargo a una ranura de 27 mm en el extrusor.

20 **Ejemplo 4**

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un fundido de 79,6 partes de componente i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de iii-1 y 0,3 partes de iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El fundido fue entregado con una eficiencia de 10,0 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación

(diámetro de la tobera 0,8 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua aplicada a presión (9 bar) se produjeron granulados compactos con una distribución estrecha de tamaño (tamaño promedio de partícula 1,4 mm).

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad mínima aparente de 54 kg/m³.

5 Ejemplo 5

10 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de una mezcla 50/50 de componente v-1 y componente v-2 en un fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de ii-1, 0,4 partes de iii-1 y 0,3 partes de iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El fundido fue entregado con una eficiencia de 10,0 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,8 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua aplicada a presión (9 bar) se produjeron granulados compactos con una distribución estrecha de tamaño (tamaño promedio de partícula 1,4 mm).

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad mínima aparente de 74 kg/m³.

Ejemplo 6

15 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de n-pentano (componente v-2) en un fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de ii-1, 0,4 partes iii-1 y 0,3 partes de iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1.

20 El fundido fue entregado con una eficiencia de 10,0 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,8 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua aplicada a presión (9 bar) se produjeron granulados compactos con una distribución estrecha de tamaño (tamaño promedio de partícula 1,4 mm).

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad mínima aparente de 94 kg/m³.

Tabla:

Ejemplos	Componente i-1 [Partes]	Componente ii-1 [Partes]	Componente iii-1 [Partes]	Componente iv-1 [Partes]	Componente v [Partes]	Densidad aparente Mínima [kg/m ³]
Ej. 4	79,6	20	0,4	0,3	5,7 Comp. v-1	54
Ej. 5	79,6	20	0,4	0,3	5,7 Comp. v-1 (50%) Comp. v-2 (50%)	74
Ej. 6	79,6	20	0,4	0,3	5,7 Comp. v-2	94

25 Los Ejemplos 4 a 6 exhiben la misma concentración de agente propelente y componentes i a iv. De modo sorprendente, el Ejemplo 4 muestra un mejor comportamiento de expansión frente a los ejemplos 5 y 6, determinado por una menor densidad aparente mínima de las perlas transformadas en espuma. Esto representa una clara ventaja por el uso de iso-pentano como agente propelente frente al uso de n-pentano en este sistema.

Ejemplo 7

30 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,5 partes de dióxido de carbono (vi-2) en un fundido de 79,6 partes de componente i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3

partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1.

5 El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión (temperatura del agua 40°C) se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 664 kg/m³.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 30 kg/m³. La densidad mínima aparente de la espuma de perlas de granulado fue después de 16 semanas aún de 41 kg/m³.

10 **Ejemplo 8**

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,1 partes de nitrógeno (vi-1) en un extrusor (ranura 18 mm) en un fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión (temperatura del agua 40°C) se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 650 kg/m³.

20 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 36 kg/m³. La densidad mínima aparente de la espuma de perlas de granulado fue después de 16 semanas aún de 38 kg/m³.

Ejemplo 9

25 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (ranura 18 mm) en un fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1.

30 El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión (temperatura del agua 20 °C) se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 700 kg/m³.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 52 kg/m³. La densidad mínima aparente de la espuma de perlas de granulado fue después de 16 semanas aún de 126 kg/m³.

Tabla:

Ejemplos	Comp. i-1 [Partes]	Comp. ii-1 [Partes]	Comp. iii-1 [Partes]	Comp. iv-1 [Partes]	Comp. v [Partes]	Comp. vi [Partes]	Densidad mínima Aparente [kg/m ³]
Ej. 7	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1	0,5 vi-2	30
Ej. 8	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1	0,1 vi-1	36
Ej. 9	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1		52
Ej. 10 10°C	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1		34

35

Ejemplo 10

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (ranura 18 mm) en un fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1.

5 El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión (temperatura del agua 10 °C) se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 680 kg/m³.

10 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 34 kg/m³.

La densidad mínima aparente de la espuma de perlas de granulado fue después de 16 semanas aún de 77 kg/m³.

Ejemplo 11

15 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (rendija 18 mm) en un fundido de 69,6 partes de i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-2 y iii-1.

El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

20 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 43 kg/m³.

Ejemplo 12

25 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,05 partes de nitrógeno (vi-1) en un fundido de 69,7 partes de componente i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,3 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

30 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 64 kg/m³.

Ejemplo 13

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,1 partes de nitrógeno (vi-1) en un fundido de 69,7 partes de componente i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,3 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C.

35 El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 38 kg/m³.

40 Ejemplo 14

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,5 partes de dióxido de carbono (vi-2) en un fundido de 69,7 partes de componente i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C.

45 El fundido fue entregado con una eficiencia de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm).

ES 2 558 062 T3

	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Componente i-1	69,6	69,7	69,7	69,6
Componente ii-2	30	30	30	30
Componente iii-1	0.4	0.3	0.3	0.4
Componente iv-1	0.3	0,3	0,3	0.3
Componente v-1	5,7	5,7	5,7	5,7
Componente vi-2	-	0,05	0,1	-
Componente vi-2	-	-	-	0,5
Densidad aparente de perlas crudas [kg/m ³]	765	661	648	720
Densidad mínima aparente de la espuma [kg/m ³]	43	40	38	39
Densidad mínima aparente de la espuma después de 6 semanas [kg/m ³]	No puede producir espuma	56	38	53

Con ayuda de una granulación bajo agua (12 bar) aplicada a presión se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

5 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 39 kg/m³.

La ventajosa composición de polímero que contiene poliácido láctico PM' muestra durante la comparación de los Ejemplos 1 y 14, que se diferencian esencialmente en el componente ii.

10 Las perlas crudas del Ejemplo 1 y Ejemplo 14 fueron sometidas a producción de espuma y fueron soldadas hasta cuerpos de prueba con una densidad de parte conformada comparable de 50 g/l. Los cuerpos de prueba del Ejemplo 14 muestran una mejor estabilidad al conformado al calor, en forma de una estabilidad dimensional inferior a 1% frente a una estabilidad dimensional en el Ejemplo 1 mayor a 2%.

Además, el cuerpo de prueba del Ejemplo 14 muestra una mejor estabilidad mecánica frente al cuerpo de prueba del Ejemplo 1, lo cual se hace notar en una mayor estabilidad a la presión y mayor trabajo de flexión.

	Ejemplo 1		Ejemplo 14	
Densidad de parte conformada (g/L)	50		50	
Estabilidad dimensional a 90 °C, 30% de humedad del aire	$\Delta\epsilon(l)$ en %	0,9	0,9 $\Delta\epsilon(l)$ en %	0,2
	$\Delta\epsilon(b)$ en %	0,2	$\Delta\epsilon(b)$ en %	0,2
	$\Delta\epsilon(d)$ en %	2,2	$\Delta\epsilon(d)$ en %	0,4
Trabajo de flexión (Kpa)	344		413	
Estabilidad a la presión (Kpa)	141		176	

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, que incluye las etapas:
- 5 a) fusión y mezcla de los componentes i) 50 a 98,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico, ii) 1 a 49,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo, iii) 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico y iv) 0 a 10 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de uno o varios aditivos,
- 10 b) incorporación mezclando de v) 3 a 7 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iv, de un agente propelente orgánico en el fundido de polímero por medio de un mezclador estático o dinámico a una temperatura de por lo menos 140°C,
- c) descarga a través de una placa de toberas con perforaciones, cuyo diámetro a la salida de la tobera es de máximo 1,5 mm y
- 15 d) producción de gránulos del fundido que tiene agente propelente directamente delante de la placa de toberas, bajo agua a una presión en el rango de 1 a 20 bar.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente i) en la etapa a) se usa poliácido láctico con un MVR según ISO 1133 [190°C/2,16 kg] de 5 a 8 ml/10 minutos.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente i) en la etapa a) se usa poliácido láctico con una temperatura de inicio para la cristalización en frío en el rango de 80°C a 125°C, medida con DSC a una rata de calentamiento de 20 K/min.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente propelente orgánico en la etapa b) se usa iso-pentano.
- 25 5. Método según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la formación de gránulos bajo agua se realiza a una temperatura de 5 a 20 °C.
6. Granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, con una cantidad de materia sólida de 93 a 97 % en peso que contienen:
- i) 50 a 98,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- 30 ii) 1 a 49,9 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilo,
- iii) 0,1 a 2 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
- iv) 0 a 10 % en peso, referido al peso total de los componentes i a iii, de uno o varios aditivos;
- una cantidad v) de 3 a 7 % en peso de un agente propelente orgánico.
- 35 7. Método para la producción de partes conformadas de espuma de partículas, caracterizado porque en una primera etapa mediante aire caliente o vapor de agua se produce espuma previa de granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, según la reivindicación 6, hasta partículas de espuma con una densidad en el rango de 8 a 100 kg/m³ y en una segunda etapa se produce una soldadura de forma cerrada.
- 40 8. Empleo de los granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse según la reivindicación 6, para la producción de platillos para carne, embutidos y sopas, recipientes para bebidas, empaque de alimentos, electrodomésticos, para el aislamiento en la construcción y para la absorción de choques y sonido.
9. Mezcla de polímero que tiene poliácido láctico PM', que contiene:
- i) 60 a 98,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,

- ii) 1 a 39,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de:
 - a) 90 a 99,5 % molar, referido a los componentes a a b, de ácido succínico;
 - b) 0,5 a 10 % molar, referido a los componentes a a b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₈-C₂₀;
 - c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes a a b, 1,3 de propanodiol o 1,4-butanodiol;
- 5 iii) 0,1 a 2 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
 - iv) 0 a 1 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de formación de núcleos.
- 10. Mezcla de polímero que tiene poliácido láctico PM' según la reivindicación 9, que contiene:
 - i) 65 a 79,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de poliácido láctico,
- 10 ii) 20 a 34,9 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de por lo menos un poliéster a base de:
 - a) 90 a 99,5 % molar, referido a los componentes a a b, de ácido succínico;
 - b) 0,5 a 10 % molar, referido a los componentes a a b, de ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico;
 - c) 98 a 102 % molar, referido a los componentes a a b, de 1,3 propanodiol o 1,4-butanodiol;
- 15 iii) 0,1 a 1 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que tiene grupos epóxido a base de estireno, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, y
 - iv) 0,1 a 1 % en peso referido al peso total de los componentes i a iii, de un agente de formación de núcleos
- 11. Granulados que contienen poliácido láctico que pueden expandirse, según la reivindicación 6 que contienen una mezcla de polímero que tiene poliácido láctico PM' según las reivindicaciones 9 o 10.
- 20 12. Espumas que contienen una mezcla de polímero que tiene poliácido láctico PM' según las reivindicaciones 9 o 10.