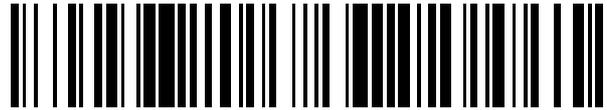


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 655**

51 Int. Cl.:

**C08L 67/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2013 E 13382126 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 2787040**

54 Título: **Composición para preparar un material polimérico biodegradable nanoestructurado, el material obtenido y sus usos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.05.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALLUR BLANCA, MIRIAM;  
ORTUÑO MANSILLA, NATALIA;  
AUCEJO ROMERO, SUSANA;  
JORDÁ BENEYTO, MARÍA;  
GALET DOMINGO, ANA y  
HORTAL RAMOS, MERCEDES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 570 655 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición para preparar un material polimérico biodegradable nanoestructurado, el material obtenido y sus usos

5 La presente invención se refiere a una composición para la preparación de un nuevo material polimérico biodegradable nanoestructurado, al material obtenido a partir de esta composición, a los métodos de su obtención y a las aplicaciones de este material polimérico biodegradable. El material polimérico biodegradable nanoestructurado tiene especial aplicación en el sector del envasado, en particular, en el envasado de alimentos. También tiene aplicación en el sector de los recubrimientos, por ejemplo, para biomateriales de recubrimiento con aplicaciones biomédicas. El material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de la composición se presenta en forma de una película o lámina fina transparente.

Antecedentes de la invención

15 Las resinas biodegradables son conocidas en el estado de la técnica, siendo interesantes debido a sus ventajas medioambientales y a su versatilidad. Como parte de la familia de los poliésteres biodegradables, el poli(ácido láctico) o PLA es el más atractivo debido a sus propiedades y a su facilidad de producción. El poli(ácido láctico) es un poliéster alifático que contiene o puede contener dos enantiómeros, el poli(ácido D-láctico) y/o el poli(ácido L-láctico) como componentes de la cadena polimérica y dependiendo de la técnica de preparación. El PLA tiene muchas propiedades útiles tales como su baja inflamabilidad, alta resistencia a los rayos ultravioletas y biocompatibilidad. El PLA también es biológicamente degradable, lo que hace que sea un material polimérico atractivo para la industria del plástico.

25 Sin embargo, los posibles usos del PLA son limitados debido a su alta fragilidad, su bajo alargamiento a la rotura y propiedades mecánicas inadecuadas para ciertas aplicaciones que requieren rigidez. Además, el PLA tiene la propiedad de presentar una protección relativamente baja al oxígeno y al vapor de agua en comparación con otros materiales poliméricos convencionales. Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un PLA con mejores propiedades de protección, junto con una mayor resistencia a la deformación térmica y con mejores propiedades físico-mecánicas en comparación con los grados comerciales del PLA puro. En este sentido, se han hecho muchos intentos por desarrollar nuevos plásticos a base de PLA con mejores propiedades. Sin embargo, las soluciones encontradas hasta la fecha siguen siendo insatisfactorias porque, además de encarecer el producto, la mejora siempre requiere de una adición o mezcla con otro polímero y/o aditivo.

35 Un intento descrito en el estado de la técnica para mejorar las propiedades mecánicas del PLA puro era mezclar el PLA con otros materiales termoplásticos (véase, por ejemplo, "the journal of Polymer Degradation and Stability", Vol. 95, 262-269 (2010), V. Berthé *et al*, "extrusion of mixtures of poly(L-lactic acid) with poly( $\epsilon$ -caprolactone)") para la mejora de las propiedades de protección del vapor de agua. Sin embargo, generalmente, el uso de mezclas implica desventajas o está sujeto a limitaciones de uso. Las mezclas de PLA con otros termoplásticos se deben preparar a altas temperaturas para garantizar una buena homogeneización de la mezcla, por lo que, por un lado, esto limita el tipo de material termoplástico que se combinará con el PLA y, por otra parte, requiere el control de la temperatura, porque el PLA comienza a degradarse a temperaturas superiores a 180 °C. Además, la mayoría de los polímeros biodegradables del mercado son inmiscibles con el PLA, lo que implica el uso de compatibilizadores, y esto es una limitación que se ha de tener en cuenta en la preparación de las mezclas de PLA con otros termoplásticos.

45 Otra de las maneras para mejorar las propiedades del PLA ha sido mediante el desarrollo de nanocompuestos, con el objetivo de mejorar tanto las propiedades mecánicas como las propiedades de protección contra el oxígeno y el vapor de agua del PLA puro. Hay estudios basados en el uso de nanopartículas, tales como nanocarbonato de calcio (véase, por ejemplo, "Composites part B", Vol 45, 1646-1650 (2013), J-Z Liang *et al*, "Crystalline properties of poly (L-lactic acid)"). Este método solo mejora ligeramente las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción del PLA, pero no mejora las propiedades de protección.

55 Un método desarrollado para mejorar las propiedades de protección que se puede citar es el descrito por los autores de la solicitud de patente internacional WO2012017025, en la que se describe un proceso de obtención de un nanocompuesto de PLA con un filosilicato laminar modificado orgánicamente que tiene mejores propiedades de protección contra el oxígeno y el vapor de agua en comparación con el PLA puro.

60 Además, la solicitud de patente internacional WO201130766 describe un proceso de obtención de cristales de poli(ácido láctico) estereocomplejado. El PLA obtenido por este proceso difiere del poli(ácido láctico) convencional en que comprende un contenido más alto de cristales de PLA estereocomplejado. Esta composición tiene un punto de fusión alto y es útil en la fabricación de un cuerpo modelado, fibra sintética, cuerpo poroso o un conductor iónico.

65 Con respecto a los materiales biodegradables nanoestructurados mediante copolímeros de dos bloques, el estado de la técnica se limita al desarrollo de copolímeros de dos bloques en el campo de las aplicaciones biomédicas, por ejemplo, la patente europea EP2364127 describe un implante ocular a base de una membrana biodegradable configurada para una región específica del ojo. Este implante ocular en forma de una membrana flexible contiene un

principio activo que se implanta entre la lente intraocular y la superficie de la cápsula posterior del ojo. Su objetivo es inhibir la migración de células epiteliales tras la cirugía de cataratas.

Además, la solicitud internacional WO201221108 describe un implante ocular biodegradable con un fármaco de liberación controlada y un método de tratamiento de enfermedades inflamatorias oculares. Este implante se degrada por hidrólisis simple en el organismo y comprende una primera capa que contiene un polímero biodegradable y un fármaco dispersado o disuelto en este polímero. También se describe un implante ocular biodegradable de múltiples capas, con una primera capa descrita encima y una segunda capa que comprende, a su vez, un segundo polímero biodegradable dispuesto adyacente a la primera capa.

Por último, la solicitud de patente internacional WO201252186 describe copolímeros de bloques que contienen un bloque con una o más unidades de monómero de L- y D-lactida, y un bloque con una o más unidades de monómero distintas de la L- o D-lactida. Este documento se refiere al uso de este copolímero para la preparación de un artículo de plástico que tiene una mayor resistencia a la deformación térmica que el PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L-y D-lactida. Este copolímero contiene un bloque de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). El bloque con una o más unidades de monómero distintas de la L-o D-lactida se selecciona entre estireno, acrilato, en particular, MMA, olefinas, en particular, propileno y sus derivados; este hecho implica que este copolímero de bloques pierda su biodegradabilidad.

También se ha investigado en la bibliografía la síntesis de copolímeros con diferentes proporciones molares, y se han estudiado su cristalinidad, propiedades térmicas y morfología. Las técnicas más frecuentemente empleadas para la obtención de estos materiales han sido el "recubrimiento por centrifugación" o el "recubrimiento en disolvente", pero, hasta la fecha, no se han proporcionado materiales con propiedades macroscópicas que puedan tener aplicaciones comerciales.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de proporcionar materiales poliméricos a base de PLA que tengan mejores propiedades físico-químicas y, especialmente, materiales en los que las propiedades de protección contra el oxígeno y el vapor de agua se puedan modular en función de las necesidades de la aplicación. Todavía no existe un material polimérico en el estado de la técnica que tenga las propiedades de permeabilidad selectiva al oxígeno y al vapor de agua moduladas conforme a los requisitos de aplicación y que no se haya obtenido mediante la adición de un nanorrefuerzo. La obtención de esta mejora en las propiedades de permeabilidad sin detrimento de otras propiedades tales como la transparencia u otras propiedades decisivas para su uso es sin duda un problema aún por resolver.

Breve descripción de la invención

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material polimérico que resuelva los problemas del estado de la técnica, proporcionando también otras ventajas que se describirán a continuación en la descripción.

La presente invención proporciona una composición biodegradable para la preparación de un nuevo material polimérico biodegradable nanoestructurado con propiedades de permeabilidad selectiva y mejoras en comparación con el PLA puro, que también proporciona buenas propiedades mecánicas, de transparencia y de estabilidad térmica. El material obtenido a partir de esta composición se presenta en forma de una película o lámina fina transparente.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona una composición biodegradable para la preparación de un material polimérico biodegradable nanoestructurado que se caracteriza por que comprende una mezcla de:

i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y, opcionalmente, homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), e

ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona), en la que este copolímero tiene una masa molar del bloque de poli(L-lactida) de entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol, y una masa molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, siendo la proporción molar entre el bloque de poli(L-lactida) y el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de 2:1.

En una realización, esta composición comprende una mezcla de:

i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e

ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona), en la que este copolímero tiene una masa molar del bloque de poli(L-lactida) de entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol, y una masa molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, siendo la proporción molar entre el bloque de poli(L-lactida) y el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de 2:1.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a métodos de obtención de este material polimérico biodegradable nanoestructurado a partir de esta composición. Incluido en los métodos desarrollados, hay un método basado en la solución y la evaporación ("colada con disolvente"), un método de moldeo por compresión ("moldeo por compresión") y un método de moldeo por extrusión ("moldeo por extrusión").

5 Las etapas de los tres métodos que pueden ser útiles para la preparación se describen a continuación. De acuerdo con el método de solución y evaporación, se llevan a cabo las siguientes etapas:

10 a) preparar una solución de homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 % y, opcionalmente, una solución de homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 %, con un disolvente orgánico polar a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente usado;

15 b) preparar una solución de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 %, con un disolvente orgánico polar a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente usado;

20 c) mezclar las soluciones preparadas en las etapas a) y b) manteniendo la temperatura constante hasta la homogenización de los componentes de la mezcla;

d) verter la mezcla obtenida en la etapa c) en una superficie plana y dejar que el disolvente se evapore a temperatura ambiente hasta la formación de una película o lámina fina; y finalmente,

25 e) retirarla del molde para obtener la película o lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado.

De acuerdo con el método de moldeo por compresión, se llevan a cabo las siguientes etapas:

a) preparar una película o lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado mediante

30 a.1) el método anterior de solución y evaporación o

a.2) a partir de los componentes de la composición en forma de microgránulos en las proporciones deseadas, seguido del secado, de la mezcla de los componentes y de la compresión de la mezcla entre dos placas mediante la aplicación de ciclos de presión hasta la obtención de la película o la lámina fina;

35 b) congelar la película o la lámina fina de la etapa a) con un gas inerte;

c) moler la película o la lámina fina hasta un tamaño de partícula de entre 50  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ ; y

40 d) colocar el polvo entre dos placas y aplicar ciclos de presión hasta la obtención de una lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado con un espesor de entre 175 y 225  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con el método de moldeo por extrusión, se llevan a cabo las siguientes etapas:

45 a) secar los componentes de la composición;

b) añadir los componentes secos en las proporciones deseadas en una extrusora de doble tornillo para fabricar la película o la lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado.

50 Es preferible obtener el material polimérico biodegradable nanoestructurado mediante el método de extrusión.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de una composición definida de acuerdo con el primer aspecto de la invención. En particular, se proporciona un material polimérico biodegradable nanoestructurado que se caracteriza por presentar una nanoestructura de dos fases de autoensamblaje mutuo, estando una fase formada por una matriz polimérica de unidades de monómero de poli(L-, D-lactida), y la otra fase por unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) autoensambladas con la matriz.

La invención también se refiere al uso del material polimérico biodegradable nanoestructurado para la preparación de un artículo de plástico, en particular, para la preparación de una película o de una lámina fina transparente con propiedades de permeabilidad selectiva y mejoras en comparación con PLA puro y comparables con otros polímeros como el poliestireno (PS).

En un aspecto final, la invención se refiere a un artículo de plástico en forma de una película o de una lámina fina que incluye el material polimérico biodegradable nanoestructurado de la invención.

65

## Definiciones

5 La nanoestructuración mediante el uso de copolímeros de dos bloques consiste en la creación de estructuras ordenadas a escala nanométrica mediante interacciones químicas, sin aditivos o mediante la incorporación de nanorrefuerzos. La morfología final adoptada por el material y su capacidad de autoensamblaje se producen por la inmiscibilidad de uno de los bloques. Estas morfologías diferentes se traducen en diferentes propiedades del material nanoestructurado obtenido.

10 La presente invención se refiere a una resina de alifático poliéster biodegradable, homopolímero de PLA, que se ha nanoestructurado usando un copolímero de dos bloques a base de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB). La matriz polimérica se compone principalmente de esta resina de poliéster (PLA) y está autoensamblada con este copolímero de dos bloques. Este copolímero comprende un bloque que consiste en una o varias unidades de monómero estereoisomérico de poli(L-lactida), y otro bloque que consiste en una o varias unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

15 En la presente invención, la expresión "material polimérico biodegradable nanoestructurado" se entiende en el sentido de una matriz polimérica biodegradable con una morfología a escala nanométrica. Este orden se logra debido a la interacción entre la matriz polimérica del homopolímero de PLA y el copolímero de dos bloques (CPB), también biodegradable a las concentraciones establecidas.

20 En la presente invención, la expresión "homopolímero de PLA" u "homopolímero de poli(L-, D-lactida)" se entiende en el sentido de una resina de poliéster alifático biodegradable obtenida a partir de recursos renovables. La expresión "homopolímero de PLA" incluye: poli(L-lactida) (PLLA), el producto resultante de la polimerización de poli(D-lactida) (PDLA) y el producto resultante de la polimerización de poli(L-lactida) y poli(D-lactida) (mezcla racémica). Todas las calidades comerciales se incluyen en el término PLA, incluyendo las que tienen diferentes proporciones de PLLA y PDLA. Por lo tanto, la expresión "homopolímero de PLA" se entiende en el sentido de tanto PLLA, PDLA, y mezclas de PLLA y PDLA. Se entiende preferentemente como mezclas de PLLA y PDLA.

30 De acuerdo con la invención, el homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) puede formar parte de una mezcla de resinas con una base de poliéster biodegradable. Así pues, por ejemplo, la presente invención contempla la adición de una mezcla de resinas a base de poliéster disponibles en el mercado que contienen homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA), añadiendo la cantidad apropiada de esta mezcla comercial a la composición de la invención para proporcionar el porcentaje de PLA definido a la composición.

35 En la presente invención, la expresión "homopolímero de PCL" u "homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona)" se entiende en el sentido de un polímero biodegradable con un bajo punto de fusión, de aproximadamente 60 °C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -60 °C. El PCL se puede obtener mediante la polimerización del anillo abierto de  $\epsilon$ -caprolactona, usando un catalizador tal como octoato de estaño. La fórmula estructural de PCL se incluye a continuación:

40 
$$\text{Poli}(\epsilon\text{-caprolactona}) \text{ (PCL)}, \text{ un poliéster sintético biodegradable que tiene un punto de fusión de } 78 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ con una entalpía de fusión de } 40 \text{ J/g}, \text{ ambas propiedades térmicas determinadas por calorimetría diferencial de barrido.}$$

45 En la presente invención, la expresión "copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona)", que también se puede expresar como copolímero de dos bloques de poli(L-lactida-b- $\epsilon$ -caprolactona), tiene una masa molar del bloque de L-lactida de 40.000 g/mol y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de 20.000 g/mol. También se abrevia en la presente invención con las iniciales "CPB". El copolímero de dos bloques de la invención se obtuvo mediante la síntesis polimérica controlada con una morfología específica de bloques enlazados entre sí. Este copolímero se obtuvo a partir de dos poliésteres biodegradables que son poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona).

50 Así pues, de acuerdo con la presente invención, el copolímero contiene un bloque de PLA muy puro solamente formado por el PLLA (estereoisómero de poli(L-lactida)).

## Descripción detallada de la invención

55 La presente invención proporciona una composición biodegradable para la preparación de un nuevo material polimérico biodegradable nanoestructurado que se caracteriza por que comprende una mezcla de:

- i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y, opcionalmente, homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), e
- 60 ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona), en la que este copolímero tiene una masa molar del bloque de poli(L-lactida) de entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol, y una masa molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, siendo la proporción molar entre el bloque de poli(L-lactida) y el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de 2:1.

65 Ventajosamente, con la composición de la presente invención, se proporciona un nuevo material polimérico biodegradable nanoestructurado que tiene las propiedades de permeabilidad selectiva y que mejora las propiedades

de protección en comparación con el PLA puro. Sorprendentemente, los autores de la presente invención han encontrado que, con la composición del primer aspecto de la invención, se puede preparar un material polimérico biodegradable nanoestructurado con permeabilidad al oxígeno de hasta un 40 % inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida. También ventajosamente, con la composición del primer aspecto de la invención, se puede preparar un material polimérico biodegradable nanoestructurado con permeabilidad al vapor de agua de hasta un 15 % inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida. También con la composición del primer aspecto, se puede obtener un nuevo material nanoestructurado con propiedades de protección que se pueden adaptar a las necesidades de la aplicación de este material, solamente cambiando la proporción entre el homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA), el homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y el copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB).

A su vez, la mezcla de componentes de la composición permite la creación de una nueva estructura ordenada a escala nanométrica sin ninguna adición ni inclusión de otros polímeros o nanorrefuerzos.

De acuerdo con una realización de la invención, la composición biodegradable comprende una mezcla de:

i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) e

ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB), en la que este copolímero tiene una masa molar del bloque de poli(L-lactida) de entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol, y una masa molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, preferentemente una masa molar del bloque de L-lactida de 40.000 g/mol y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de 20.000 g/mol, siendo la proporción de la masa molar entre el bloque de poli(L-lactida) y el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de 2:1.

en la que el copolímero de dos bloques está a una concentración de entre el 10 % y 90 % en peso en comparación con el peso del homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA), preferentemente a una concentración de entre el 20 % y 80 % en peso, aún más preferentemente de entre el 20 % y 40 % en peso en comparación con el peso de homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA).

Los autores de la presente invención han observado que uno de los bloques [poli(ácido L-láctico)] del copolímero de dos bloques es simétrico, semicristalino y biodegradable, es miscible con la matriz de poli(ácido láctico), mientras que el otro bloque [poli( $\epsilon$ -caprolactona)] no es miscible con esta matriz, garantizando que, de esta manera, se consiga la separación de microfases y que tenga lugar la nanoestructuración deseada. Esta autoensamblaje permite la formación de diferentes micro- o nano-estructuras que hacen que el material adopte diversas morfologías, modificando sus propiedades finales. Ventajosamente, el material polimérico biodegradable nanoestructurado del primer aspecto de la invención tiene propiedades derivadas de la morfología obtenida en la nanoestructuración sin la necesidad de añadir otros materiales poliméricos que sirvan como materiales de refuerzo.

La hidrofilia del copolímero de dos bloques y sus propiedades físicas, tanto mecánicas como térmicas, se puede modular mediante el ajuste de su proporción con respecto al homopolímero de PLA de la mezcla.

Así pues, el material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de esta composición se caracteriza por el hecho de que presenta una nanoestructura de dos fases autoensambladas entre sí, estando una fase formada por una matriz polimérica de unidades de monómero de poli(L-, D-lactida), y la otra fase por unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) autoensambladas con la matriz.

Ventajosamente, se prefiere una composición en la que el volumen molar ( $V_m$ ) del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) del copolímero de dos bloques esté entre el 3,26 % en volumen y el 30,4 % en volumen en comparación con el volumen molar total de la composición. Esta variación del volumen molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) en comparación con el volumen molar de la composición total corresponde a una variación de la concentración del copolímero de dos bloques del 10 % al 90 % en peso en comparación con la composición total, como se muestra en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

% en peso de la composición de la mezcla binaria ( % de PLA/ % de CPB)	% en volumen molar del bloque de $\epsilon$ -caprolactona del copolímero en la composición binaria $\epsilon$ -CL ( % en volumen)
90/10	3,26
80/20	6,5
70/30	9,8
60/40	13,06
50/50	16,32
30/70	22,5
20/80	25,88
10/90	32,65

Con esta composición, se puede preparar un material polimérico biodegradable nanoestructurado en el que la fase formada por unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) tiene una morfología nanométrica seleccionada entre micelas esféricas, micelas interconectadas y micelas con forma de gusano.

5 La composición del primer aspecto de la invención proporciona un material polimérico biodegradable nanoestructurado que tiene las propiedades de permeabilidad selectiva y mejoras en comparación con el PLA puro. En particular, tiene permeabilidad al oxígeno de hasta un 40 % inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida, y permeabilidad al vapor de agua de hasta un 15 % inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida. Además, el material nanoestructurado  
10 obtenido no produce impacto ambiental, tiene buenas propiedades mecánicas, es transparente y tiene estabilidad térmica.

El material nanoestructurado obtenido a partir de esta composición tiene aplicación en la fabricación de artículos de plástico y, en particular, se presenta en forma de una película o de una lámina fina transparente.

15 Así pues, la presente invención también se refiere, en uno de sus aspectos, al artículo de plástico, a la película o a la lámina fina que incluye este material polimérico biodegradable nanoestructurado. Este artículo de plástico puede ser un artículo de plástico conformado, un artículo de plástico semielaborado, en particular, un material para el desarrollo de envases y/o aplicaciones biomédicas.

20 En una realización de la invención, dependiendo de la aplicación del artículo de plástico transparente, se puede diseñar la permeabilidad al oxígeno de un material polimérico biodegradable nanoestructurado para que sea de un valor definido en el intervalo de  $370 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  a  $80 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , y la permeabilidad al vapor de agua se puede diseñar para que sea de un valor definido en el intervalo de  $150 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  a  $30 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , dada cualquier combinación de ambos intervalos, con una transmitancia de entre el 89 % y 99 %.

Otra propiedad que se ha modificado en comparación con el PLA puro es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). El material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de esta composición tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) inferior a  $46 \text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente inferior a  $44 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto se debe a la inclusión de unidades de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona que pueden ser responsables de inducir un efecto plastificante en la nanoestructuración, causando desplazamientos en las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) del PLA hacia intervalos de temperatura inferiores.

35 En relación con la biodegradabilidad, el uso del copolímero de dos bloques formado por un bloque simétrico compuesto de un bloque lineal de [poli(L-lactida)] unido covalentemente a un bloque de [poli( $\epsilon$ -caprolactona)], biodegradable y biocompatible con el PLA, mantiene o al menos no altera la biodegradabilidad final del nuevo material obtenido una vez que está nanoestructurado.

40 De acuerdo con otra realización de la invención, la composición biodegradable para la preparación de un nuevo material polimérico biodegradable nanoestructurado comprende una mezcla de:

i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), e

45 ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB), en el que este copolímero tiene una masa molar del bloque de L-lactida de entre  $20.000 \text{ g/mol}$  y  $200.000 \text{ g/mol}$ , y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de entre  $10.000 \text{ g/mol}$  y  $100.000 \text{ g/mol}$ , preferentemente una masa molar del bloque de L-lactida de  $40.000 \text{ g/mol}$ , y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de  $20.000 \text{ g/mol}$ , siendo la proporción molar entre el bloque de poli(L-lactida) y el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) de 2:1,

50 en la que el homopolímero del PLA está a una concentración de entre el 60 % y 80 % en peso respecto al total de los dos homopolímeros de PLA y PCL, preferentemente el homopolímero de PLA está a una concentración del 70 % en peso con respecto al peso total de los dos homopolímeros de PLA y PCL, y en la que el copolímero de dos bloques (CPB) está a una concentración de entre el 1 % y 30 % en peso, preferentemente entre el 1 % y 10 % en peso con respecto al peso total de los dos homopolímeros de PLA y PCL.

55 Los autores de la presente invención han encontrado que el copolímero de dos bloques actúa como un agente compatibilizante entre las matrices de los dos homopolímeros de PLA y PCL, debido a la miscibilidad de cada uno de los bloques de copolímero con cada una de las matrices de PLA y PCL. La mezcla del PLA con PCL permite la reducción de la fragilidad del PLA, derivada de su alta temperatura de transición vítrea y, por lo tanto, la búsqueda de nuevas aplicaciones.

60 Así pues, el material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de esta composición se caracteriza por el hecho de que presenta una nanoestructura de dos fases autoensambladas entre sí, estando una fase formada por una matriz polimérica de unidades de monómero de poli(L-, D-lactida), y la otra fase, de unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) autoensambladas con la matriz.

Con esta composición, se puede preparar un material polimérico biodegradable nanoestructurado en el que la fase formada por unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) tiene una morfología nanométrica seleccionada entre micelas esféricas, micelas interconectadas y micelas con forma de gusano.

5 Ventajosamente, se prefiere una composición en la que el volumen molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) del copolímero de dos bloques esté entre el 0,33 % en volumen y el 9,80 % en volumen en comparación con el volumen molar total de los dos homopolímeros. Esta variación del volumen molar del bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) en comparación con el volumen molar de los dos homopolímeros de PLA y PCL corresponde a una variación de la concentración del copolímero de dos bloques del 1 % al 30 % en peso en comparación con el contenido de los dos homopolímeros de PLA y PCL en la composición como se muestra en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

% en peso de la composición de la mezcla ternaria ( % de PLA/ % de PCL/ % de CPB)	% en volumen molar de cada bloque copolimérico en la composición ternaria	
	L-lactida ( % en volumen)	$\epsilon$ -CL ( % en volumen)
80/20/1	0,54	0,33
80/20/3	1,61	0,98
80/20/5	2,69	1,63
80/20/7	3,76	2,29
80/20/10	5,38	3,27
80/20/15	8,06	4,90
80/20/20	10,75	6,54
80/20/25	13,44	8,17
80/20/30	16,13	9,80

15 Es esencial que el copolímero de dos bloques consista en uno o más bloques de unidades de monómero de poli(L-lactida) y uno o más bloques de unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona). El copolímero de dos bloques solo contiene el estereoisómero de L-lactida en el bloque de poli(L-lactida).

20 La composición que comprende una mezcla de i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y de ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) proporciona un material polimérico biodegradable nanoestructurado que tiene las propiedades de permeabilidad selectiva. En particular, tiene permeabilidad al oxígeno de hasta un 30 % inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida, y una permeabilidad al vapor de agua de hasta un 15 % inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida. Ventajosamente, el material nanoestructurado obtenido mantiene su biodegradabilidad, tiene buenas propiedades mecánicas, es transparente y es térmicamente estable en comparación con las propiedades del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L- o D-lactida y de PCL puro con un número idéntico de unidades de monómero de ( $\epsilon$ -caprolactona).

30 Con la composición del primer aspecto de la invención, un material polimérico biodegradable nanoestructurado está provisto de una fragilidad inferior a la del PLA puro con un número idéntico de unidades de monómero de L-o D-lactida y superior a la de cada una de las series de PLA/PCL que no tiene CPB. Los resultados obtenidos han demostrado que la matriz del PLA con un alto peso molecular es inmisible con la matriz de PCL, de modo que la morfología de las mezclas tiene una baja resistencia de adhesión, no alcanzándose las propiedades mecánicas deseadas. Sin embargo, debido a la adición a la composición del copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona), que actúa como un agente compatibilizante entre ambas matrices, se consigue la miscibilidad de cada uno de los bloques de copolímero con cada una de las matrices de PLA y PCL. El logro de la nanoestructuración de las composiciones de la invención también genera mejoras en otras propiedades.

40 En un segundo aspecto, la invención se refiere a métodos de obtención de este material polimérico biodegradable nanoestructurado a partir de la composición para su preparación. Los métodos desarrollados incluyen un método basado en la solución y la evaporación, un método de moldeo por compresión y, por último, un método de moldeo por extrusión.

El material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de la composición se puede preparar mediante la siguiente técnica de solución y evaporación a través de las siguientes etapas:

45 a) preparar una solución de homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 % y, opcionalmente, una solución de homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 %, con un disolvente orgánico polar a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente usado;

50 b) preparar una solución de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 %, con un disolvente orgánico polar a una temperatura inferior al punto de

ebullición del disolvente usado; mezclando las soluciones preparadas en las etapas a) y b), manteniendo la temperatura constante hasta la homogenización de los componentes de la mezcla;

5 c) verter la mezcla obtenida en la etapa c) en una superficie plana, dejando que el disolvente se evapore a temperatura ambiente hasta la formación de una película o una lámina fina; y finalmente,

d) liberar la película o la lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado del molde.

10 Ventajosamente, las etapas a), b) y c) se llevan a cabo a una temperatura de entre 20 y 60 °C, preferentemente a una temperatura de entre 35 y 45 °C.

El disolvente orgánico polar usado se puede seleccionar entre cloroformo, diclorometano, acetona, cloruro de metileno y tetrahidrofurano.

15 También ventajosamente, las soluciones de los homopolímeros y del copolímero de dos bloques se pueden preparar en un disolvente orgánico polar que puede ser del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,7 % al 7 %, más preferentemente del 0,9 % al 5 % y aún más preferentemente del 1 % al 5 %.

20 La adición de las proporciones adecuadas de cada uno de los componentes de la composición descritos en el primer aspecto de la presente invención en la fase correspondiente forma parte del alcance de la presente invención.

Como alternativa, el material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de la composición se puede preparar mediante la siguiente técnica de moldeo por compresión mediante las siguientes etapas:

25 a) preparar una película o lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado mediante

a.1) el método anterior de solución y evaporación o

30 a.2) a partir de los componentes de la composición en forma de microgránulos en las proporciones deseadas, seguido del secado, de la mezcla de los componentes y de la compresión de la mezcla entre dos placas mediante la aplicación de ciclos de presión hasta la obtención de la película o la lámina fina;

b) congelar la película o la lámina fina de la etapa a) con un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno líquido;

35 c) moler la película o la lámina fina, obteniéndose un polvo con un tamaño de partícula de entre 50 µm y 150 µm;

d) colocar el polvo entre dos placas y moldear la mezcla entre dos placas mediante la aplicación de ciclos de presión hasta la obtención de una lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado con un espesor de entre 175 y 225 µm.

40 La adición de las proporciones adecuadas de cada uno de los componentes de la composición descritos en el primer aspecto de la presente invención en la fase correspondiente forma parte del alcance de la presente invención.

45 También, como alternativa, el material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de la composición se puede preparar mediante el siguiente moldeo con una técnica de extrusión mediante las siguientes etapas:

a) secar los componentes de la composición, estando los componentes en forma de microgránulos o en polvo;

50 b) procesar los componentes secos a la concentración deseada en una extrusora de doble tornillo para obtener una película o una lámina fina.

La adición de las proporciones adecuadas de cada uno de los componentes de la composición descritos en el primer aspecto de la presente invención en la fase correspondiente forma parte del alcance de la presente invención.

55 La nanoestructuración del PLA y los cambios en la cristalinidad tienen efectos sobre las propiedades macroscópicas. Estos cambios también afectan a la elasticidad y a la resistencia de los materiales obtenidos de esta manera. Otros aspectos de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas.

60 Breve descripción de las figuras

Para comprender mejor la descripción anterior, se adjuntan algunas figuras que representan esquemáticamente un caso práctico de realización y solo de un ejemplo no limitante.

65

Las Figuras 1-5 muestran la morfología mediante la formación de imágenes de alturas y fases por AFM de una composición con las mezclas binarias de PLA y CPB en las siguientes proporciones en peso:

- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona).
- 5 - 70 % en peso de PLA y 30 % en peso de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona).
- 50 % en peso de PLA y 50 % en peso de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona).
- 10 - 30 % en peso de PLA y 70 % en peso de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona).
- 20 % en peso de PLA y 80 % en peso de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona).

En las figuras de alturas (1.1, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1), se muestra la altura de cada muestra, la mayoría de las imágenes no superan los 50 nm y están en torno a 50 ° de fase. En las figuras de fases (1.2, 2.2, 3.2, 4.2, 5.2), la parte más oscura se identifica con el bloque de PCL, y la parte más clara, con la matriz de poli(ácido láctico) y el bloque de PLA. Si el bloque de PLA y la matriz de poli(ácido láctico) no fueran miscibles, se podrían distinguir 3 fases. El tamaño de la muestra seleccionada es de 5  $\mu$ m, ya que se considera el más representativo para mostrar la nanoestructuración de la mezcla binaria.

Las Figuras 6-9 muestran la morfología mediante la formación de imágenes de alturas y fases por AFM de una composición con mezclas ternarias de PLA, PCL y CPB en las siguientes proporciones en peso:

- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 1 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 3 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 25 - 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 5 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

Nota: los porcentajes en peso de copolímero de dos bloques son con respecto al peso total de los homopolímeros de PLA y PCL.

La Figura 10 muestra un diagrama de barras con valores de transparencia para una composición con mezclas binarias de PLA y CPB en las siguientes proporciones en peso de cada uno de los componentes:

- 90 % en peso de PLA y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 35 - 70 % en peso de PLA y 30 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 50 % en peso de PLA y 50 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 30 % en peso de PLA y 70 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 100 % en peso del PLA.
- 40 - 100 % en peso de CPB.

La Figura 11 muestra un diagrama de barras con la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$ ) de una composición con mezclas binarias de PLA y CPB en las siguientes proporciones en peso de cada uno de los componentes:

- 45 - 100 % en peso de PLA.
- 90 % en peso de PLA y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 70 % en peso de PLA y 30 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 60 % en peso de PLA y 40 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 50 - 50 % en peso de PLA y 50 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

La Figura 12 muestra un diagrama de barras con las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$ ) de una composición con mezclas ternarias de PLA, PCL y CPB en las siguientes proporciones en peso:

- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL.
- 55 - 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 1 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 3 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 5 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

Nota: Los porcentajes en peso de copolímero de dos bloques son con respecto al peso total de los homopolímeros de PLA y PCL.

La Figura 13 muestra un diagrama de barras con la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$ ) para una composición con mezclas binarias de PLA y CPB obtenidas mediante el método de extrusión en las siguientes proporciones en peso de cada uno de los componentes:

65

- 100 % en peso de PLA.
- 90 % en peso de PLA y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 70 % en peso de PLA y 30 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 5 - 60 % en peso de PLA y 40 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 50 % en peso de PLA y 50 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

La Figura 14 muestra un diagrama de barras con los valores de permeabilidad al vapor de agua ( $\text{mg/m}^2 \cdot \text{día}$ ) para una composición con mezclas binarias de PLA y CPB en las siguientes proporciones en peso de cada uno de los componentes:

- 100 % en peso de PLA.
- 90 % en peso de PLA y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 15 - 70 % en peso de PLA y 30 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 60 % en peso de PLA y 40 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 50 % en peso de PLA y 50 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

La Figura 15 muestra un diagrama de barras con los valores de permeabilidad al vapor de agua ( $\text{mg/m}^2 \cdot \text{día}$ ) de una composición con mezclas ternarias de PLA, PCL y CPB en las siguientes proporciones en peso:

- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL.
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 1 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 3 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 25 - 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 5 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de PCL y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

Nota: Los porcentajes en peso de copolímero de dos bloques son con respecto al peso total de los homopolímeros de PLA y PCL.

La Figura 16 muestra un diagrama de barras con los valores de permeabilidad al vapor de agua ( $\text{mg/m}^2 \cdot \text{día}$ ) de una composición con mezclas binarias de PLA y CPB obtenidas mediante el método de extrusión en las siguientes proporciones en peso de cada uno de los componentes:

- 100 % en peso de PLA.
- 90 % en peso de PLA y 10 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 80 % en peso de PLA y 20 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 70 % en peso de PLA y 30 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 60 % en peso de PLA y 40 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).
- 40 - 50 % en peso de PLA y 50 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB).

Descripción de realizaciones preferidas

#### EJEMPLOS Y ENSAYOS

##### 45 PLA usado en los ejemplos

El peso molecular del PLA se obtuvo mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un 1 % en peso de solución de PLA en tetrahidrofurano (THF) e inyectando un volumen de 200  $\mu\text{l}$  a una velocidad de 1 ml/min. Los resultados obtenidos fueron:  $\text{PMn} = 111.800$ ;  $\text{PMn} = 168.705$  con un índice de polidispersidad (PDI)  $\text{PMn}/\text{PMn} = 1,50$ .

##### CPB usado en los ejemplos

55 El peso molecular de CPB se obtuvo mediante GPC. Los resultados obtenidos fueron:  $\text{PMn}$  del copolímero = 60.000, los pesos de cada bloque,  $\text{PMn}_{\epsilon\text{-CL}} = 20.000$  y  $\text{PMn}_{\text{L-lactida}} = 40.000$ , con índice de polidispersidad,  $\text{PDI} = \text{PMn}/\text{PMn} = 1,45$ .

#### 60 1. Preparación de la composición con mezclas binarias mediante la técnica de solución y evaporación

##### Preparación de la mezcla i) e ii)

i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) e

65 ii) copolímero de de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB).

La siguiente Tabla 3 muestra las proporciones de cada uno de los componentes de la composición para la preparación del material nanoestructurado por solución y evaporación.

TABLA 3

Composición de la mezcla binaria ( % de PLA/% de CPB)	
Control (PLA)	100/0
Ejemplo 1	90/10
Ejemplo 2	80/20
Ejemplo 3	70/30
Ejemplo 4	60/40
Ejemplo 5	50/50

5 Solución del homopolímero de poli(ácido láctico) (PLA)

Preparación de las soluciones de 4 % en peso de poli(ácido láctico) (PLA) en CHCl<sub>3</sub>, con agitación durante 3,5 horas a 40 °C. La solución obtenida era completamente transparente.

10 Solución de copolímero de dos bloques (CPB)

Se preparó una solución de 4 % en peso de copolímero de dos bloques (CPB) en CHCl<sub>3</sub>, que se mantuvo con agitación durante 3,5 horas a 40 °C. La solución obtenida era completamente transparente.

15 Formación y secado de las películas

Las soluciones preparadas se mezclaron manteniendo la temperatura hasta que se homogenizaron los componentes.

20 Tras la homogenización de las soluciones poliméricas de las mezclas (3,5 horas a 40 °C), se obtuvieron las películas. Para ello, se vertió la solución en una placa de Petri en condiciones de temperatura y humedad de 23 °C y 50 % de humedad relativa, y se dejó que se evaporara el disolvente hasta que se formó la película, durante 24 horas. Después de este período, se extrajeron las películas y se pusieron en un desecador para evitar la absorción de la humedad.

25 2. Preparación de la composición con mezclas binarias mediante la técnica de moldeo por compresión

Se prepararon las mismas proporciones de los componentes que en los ejemplos 1 a 5 anteriores.

30 a.1) Las láminas finas se produjeron mediante moldeo por compresión usando como materia prima un polvo obtenido de las láminas finas preparadas por solución-evaporación. En resumen, se vertieron las soluciones poliméricas en cloroformo sobre una placa plana y horizontal, y se evaporó el disolvente a temperatura ambiente durante 24 horas. Se retiraron las películas obtenidas de la superficie, se congelaron y se molieron para obtener un polvo fino (50 µm y 150 µm).

35 a.2) Las láminas finas se produjeron mediante moldeo por compresión usando como materia prima los polímeros en microgránulos. En primer lugar, se secaron los componentes y se mezclaron en las proporciones correspondientes. A continuación, se desarrolló la película mediante moldeo por compresión de la mezcla de microgránulos entre dos placas de aluminio. Los parámetros que intervienen en el proceso, tales como la temperatura de las placas, la fuerza y el tiempo de compresión, se optimizaron. Una vez que se obtuvieron las películas, se congelaron de manera que se pudieran moler para obtener un polvo fino (50 µm y 150 µm) para preparar la mezcla lo más homogénea posible.

40 A continuación, se colocó 1 g de la película en polvo entre dos placas de aluminio, obteniéndose láminas finas con un grosor de entre 175 y 225 µm. Se sometió este conjunto a presión en una prensa hidráulica de laboratorio (Carver, Inc., Wabash, IN, EE.UU.) calentada hasta 155 °C. Para obtener películas homogéneas, fue necesario aplicar sucesivas etapas de tiempo/fuerza. En primer lugar, se aplicó una fuerza de 5 t durante 3 min, a continuación, de 10 t durante 1 min, seguida de 15 t durante 1 min, finalmente de 20 t durante 1 min. El conjunto se enfrió a temperatura ambiente hasta que las láminas finas se solidificaron y se pudieron retirar de la superficie de las placas.

50 3. Preparación de la composición con las mezclas binarias mediante la técnica de extrusión

Se prepararon las mismas proporciones de los componentes que en los Ejemplos 1 a 5 anteriores.

Antes de la extrusión, se secaron los microgránulos de PLA durante 3 horas a 90 °C en un horno de vacío. Estas condiciones garantizan que el PLA esté completamente seco antes de cargarse en la extrusora; la humedad degradaría el PLA durante el procesamiento, pues el polímero es muy sensible.

En el caso del copolímero de dos bloques, las condiciones de secado no tienen que ser tan estrictas, pues el bloque de  $\epsilon$ -caprolactona se funde a temperaturas bajas. Por esta razón, el copolímero de bloques se secó a 40 °C durante 15 horas en un horno convencional.

Una vez que mezclados los componentes en las proporciones deseadas, se procesó la mezcla en una miniextrusora de doble tornillo (Micro 15 cc Doble ScrewCompounder) a la temperatura de fusión de 199 °C, a 100 rpm durante 4 minutos. Tras el tiempo de procesamiento, se abrió la boquilla y se recogió la película mediante un sistema de enrollamiento de películas, siendo la velocidad de enrollamiento la única variable para ajustar el espesor de la película final.

Las variables para la optimización de los parámetros de procesamiento con el fin de garantizar que la extrusión se produjera en condiciones óptimas fueron:

- la velocidad de rotación de los tornillos (rpm), o par (N);
- la temperatura de las tres zonas de la camisa de la extrusora.

A continuación, se dan el perfil de temperatura, la velocidad de procesamiento y el tiempo de residencia como variables para la optimización del procesamiento.

Zona de temperatura 1 (°C)	Zona de temperatura 2 (°C)	Zona de temperatura 3 (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Velocidad de los tornillos (rpm)	Tiempo de residencia (min)
200	205	210	200	100	4

4. Preparación de la composición con mezclas ternarias

Se repitió la preparación de la composición con mezclas ternarias mediante las técnicas de solución y evaporación, moldeo por compresión y moldeo por extrusión con los mismos parámetros definidos en las preparaciones 1 a 3 anteriores, con la única diferencia de que el homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) se añadió en las proporciones definidas en la mezcla ternaria, como se muestra en la siguiente Tabla 4.

TABLA 4

% en peso de la composición de mezcla ternaria ( % de PLA/ % de PCL/ % de CPB)	
Control (PLA/PCL)	80/20
Ejemplo 6	80/20/1
Ejemplo 7	80/20/3
Ejemplo 8	80/20/5
Ejemplo 9	80/20/7
Ejemplo 10	80/20/10
Ejemplo 11	80/20/30

Por lo tanto, en la técnica de solución y evaporación, se preparó una solución del homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) al 4 % en peso en  $\text{CHCl}_3$ , y se agitó durante 3,5 horas a 40 °C. La solución obtenida era completamente transparente, y se mezcló con las soluciones de PLA y PCL preparadas como se describe anteriormente.

ENSAYOS

Para evaluar las propiedades del nuevo material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de la composición del primer aspecto de la invención, se llevaron a cabo ensayos para la caracterización morfológica, la transparencia, DSC, estabilidad térmica, permeabilidad al oxígeno y permeabilidad al vapor de agua.

- Análisis morfológico de la composición - mezclas binarias

Para el análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica (AFM) de cada una de las muestras, se evaluaron las imágenes de fase y de altura de cada una. Véanse las Figuras 1 a 5, que muestran que el material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido se caracteriza por el hecho de que muestra una nanoestructura de dos

fases autoensambladas entre sí. Si el bloque de PLA y la matriz de poli(ácido láctico) no fueran miscibles, se hubieran podido distinguir 3 fases. La parte más oscura se identifica como el bloque de PCL y la parte más ligera, como la matriz de poli(ácido láctico) y el bloque de PLA y, por lo tanto, esto corrobora que la matriz polimérica está formada por unidades de monómero de poli(L-, D-lactida) y que las unidades de monómero de poli(ε-caprolactona) están autoensambladas en la matriz. Los resultados del ensayo muestran que la morfología cambió de una morfología de micelas esféricas a una morfología de micelas con forma de gusano (Figuras 5.1 y 5.2), pasando por una morfología de micelas interconectadas (Figuras 3.1 y 3.2).

- Análisis morfológico de la composición - mezclas ternarias

Para el análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica (AFM) de cada una de las muestras, se evaluaron las imágenes de fase y de altura de cada una. Véanse las Figuras 6-9, que muestran que el material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido se caracteriza por el hecho de que muestra una nanoestructura de dos fases autoensambladas entre sí. Si no hubiera miscibilidad entre el bloque de PLA y la matriz de poli(ácido láctico) y entre el bloque de PCL y la matriz de poli(ε-caprolactona), se podrían distinguir 3 fases. La parte más oscura se identifica como el bloque de PCL y la matriz de poli(ε-caprolactona), y la parte más ligera, como la matriz de poli(ácido láctico) y el bloque de PLA y, por lo tanto, esto corrobora que la matriz polimérica está formada por unidades de monómero de poli(L-, D-lactida) y que las unidades de monómero de poli(ε-caprolactona) están autoensambladas en la matriz.

- Transparencia de la película o lámina fina obtenida

Se analizó la transparencia de las películas obtenidas a partir de la composición con una mezcla binaria y con una mezcla ternaria, observándose buenos resultados en ambos casos. Véase la Figura 10.

Se determinó la transmitancia de las películas mediante espectrofotometría UV-Visible para cuantificar el grado de transparencia de cada una de las diferentes realizaciones. La siguiente Tabla 5 muestra los resultados obtenidos:

TABLA 5 (continuación)

Mezcla binaria	% de transmitancia	Mezcla ternaria	% de transmitancia
90PLA_10CPB	99 (transparencia máx)	80PLA_20PCL_1CPB	92
		80PLA_20PCL_3CPB	92
70PLA_30CPB	98	80PLA_20PCL_5CPB	90
50PLA_50CPB	92	80PLA_20PCL_7CPB	90
30PLA_70CPB	90	80PLA_20PCL_10CPB	89

- Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para el estudio térmico de la composición con mezclas binarias de PLA y CPB, se llevó a cabo una segunda exploración de fusión, obteniéndose los valores que se muestran en la siguiente Tabla 6.

TABLA 6

Composición con mezclas binarias	PLA						Bloque de ε-CL	
	Tg (°C)	Tcc (°C)	AHc (J/mol)	Tm (°C) (bloque de PLA/PLA)	Ahm (J/mol)	X ( %)	Tm (°C)	AHm (J/mol)
PLA	51	124	1,459	146	1,467	0,009		
90PLA-10CPB	46	107	19,43	144/152	26,54	7,645	53	4,352
80PLA-20CPB	46	106	23,81	143/152	30,40	7,086	55	2,842
70PLA-30CPB	46	98	23,03	141/151	30,71	8,258	54	3,382
60PLA-40CPB	45	93	20,75	139/151	32,87	13,032	54	3,036
50PLA-50CPB	43	87	18,74	137/150	34,56	17,011	53	4,235

La Tabla 6 anterior muestra que las propiedades del PLA cambian repentinamente con la adición del copolímero de dos bloques (CPB). La película de PLA es prácticamente amorfa, siendo visibles picos muy pequeños de cristalización y de fusión. Sin embargo, con la adición del copolímero de dos bloques, la cristalinidad del PLA aumentó considerablemente.

Además, la temperatura de transición vítrea se redujo en entre 4,5 y 8,5 °C, y el contenido de copolímero de dos bloques aumentó. La reducción de la Tg del PLA confirma algo de miscibilidad entre las partes amorfas de los dos bloques, lo que sugiere que la Tg del PLA también se ve afectada, dado que la Tg del bloque de ε-caprolactona se produce a -67 °C.

Ocurrió lo mismo en el caso de la temperatura de cristalización en frío; mientras que al aumentar el contenido de copolímero de dos bloques (CPB), la temperatura de cristalización (Tcc) se redujo enormemente, lo que indica que

el copolímero de dos bloques actuó como un agente de nucleación en la formación de cristales cada vez más homogéneos, dado que los picos de cristalización eran cada vez más estrechos.

Por último, en cuanto a la zona de fusión del PLA, aparecieron dos picos en la serie de mezclas, el primero perteneciente al PLA y el segundo al bloque de L-lactida del copolímero. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PLA se redujo considerablemente a medida que el contenido de copolímero de dos bloques aumentaba. Sin embargo, la temperatura del bloque de L-lactida se mantuvo, por lo que hay una diferencia cada vez mayor entre los picos de fusión, lo que podría indicar que se redujo la miscibilidad del PLA con su bloque.

También se llevó a cabo un estudio térmico de la composición con las mezclas ternarias de PLA, PCL y CPB. La siguiente Tabla 7 muestra los resultados obtenidos:

TABLA 7

Composición con mezclas ternarias	PLA						PCL		
	Tg (°C)	Tcc (°C)	AHcc (J/mol)	Tm (°C) (bloque de PLA/ PLA)	AHm (J/mol)	X (%)	Tg (°C)	Tm (°C)	AHm (J/mol)
PLA	54	130	0,5017	152	0,6431	0,15	---	---	---
PCL	---	---	---	---	---	---	-64	54	76,11
80PLA-20PCL	---	122	9,33	147	13,05	4	---	52	10,87
80PLA-20PCL-1 CPB	---	117	17	147	19,33	2,51	---	53	11,63
80PLA-20PCL-3CPB	---	116	15,29	147	18,19	3,12	---	53	10,97
80PLA-20PCL-5CPB	---	115	16,60	146/152	18,99	2,57	---	54	12,21
80PLA-20PCL-7CPB	---	112	17,73	145/151	22,25	4,86	---	52	13,80
80PLA-20CPB-10CPB	---	108	21,12	142/151	21,53	0,44	---	52	13,83

En este caso, las propiedades de la mezcla 80PLA-20PCL se vieron significativamente afectadas por los diferentes porcentajes de copolímero de dos bloques añadidos, siendo éstas diferentes de las de los homopolímeros de partida. Se observó un cambio repentino en la cristalinidad del PLA puro, dado que el homopolímero preparado mediante el mismo proceso es prácticamente amorfo, sin cristalización ni picos de fusión apreciables. Estas propiedades cambiaron considerablemente en la mezcla inicial con PCL, por lo que este nuevo componente de la composición afectó considerablemente a las propiedades térmicas del PLA puro.

La siguiente Tabla 8 incluye las propiedades térmicas del copolímero de dos bloques usado en la composición.

TABLA 8

	Tg (°C)	Tcc (°C)	AHcc (J/mol)	Tm (°C)	AHm (J/mol)	X (%)
Bloque de L-lactida	81	86	10	158	20	0,15
Bloque de $\epsilon$ -CL	-67	---	---	55	30	0,06

En el caso de la cristalización en frío, como el contenido de copolímero de dos bloques aumentó, la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) se movió hacia temperaturas más bajas, lo que indica que el copolímero de dos bloques potencia la cristalización en frío de las muestras, formando cristales cada vez más homogéneos, dado que los picos de cristalización eran cada vez más definidos y estrechos.

En lo que respecta a la fusión del PLA, aparecieron dos picos en las mezclas con el copolímero de dos bloques, que no aparecieron en la mezcla sola. El primero pertenece a la fusión del homopolímero de PLA, y el segundo, a la del bloque de L-lactida del copolímero. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PLA se redujo considerablemente a medida que el contenido de copolímero de dos bloques aumentaba. En el caso de la fusión del PCL, se observaron picos muy definidos, sin la aparición de un segundo correspondiente al bloque de  $\epsilon$ -caprolactona, lo que indica que tanto el homopolímero de PCL como el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) son completamente miscibles.

- Estabilidad térmica de la composición con mezclas binarias

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de la composición con las siguientes proporciones en peso de los componentes de la mezcla. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 9.

TABLA 9

Mezcla binaria de la composición	Pérdida de polímero	
	T (pérdida de peso del 5 %)	T (pérdida de peso del 95 %)
PLA	338,37	397,56
90PLA-10CPB	319	397,94
80PLA-20CPB	302,44	409,25
70PLA-30CPB	287,32	419,96

60PLA-40CPB	283,65	424,12
50PLA-50CPB	267,19	426,14

Los datos térmicos de la pérdida de disolvente indicaron que el PLA puro retuvo más disolvente (cloroformo) que las mezclas binarias que contenían el copolímero. Además, este porcentaje se redujo a medida que aumentaba la proporción de copolímero.

5 La temperatura a la que se produjo la pérdida de masa del 95 % aumentó con el contenido de copolímero de dos bloques y, a su vez, el pico de degradación correspondiente al 5 % de material se trasladó a temperaturas inferiores a medida que aumentaba el porcentaje de copolímero de dos bloques. La velocidad de degradación se redujo a medida que aumentaba el contenido de bloque de  $\epsilon$ -caprolactona, por lo tanto, aumentó la temperatura a la que se produjo la pérdida de masa del 95 %.

10 Con respecto a los mecanismos de degradación, mientras que el CPB se degrada por la escisión de la cadena al azar y mecanismos de escisión de extremo de la cadena específica, el PLA se degrada mediante un proceso de múltiples fases. Es por ello que, en las mezclas de PLA con el copolímero de dos bloques, comenzaron a aparecer varios picos de degradación de modo que, a bajas temperaturas, el proceso dominante es el de la escisión de la cadena al azar, y al aumentar la temperatura, se produce la escisión del extremo de la cadena. En el caso del PLA, la reacción dominante es la transesterificación intramolecular, que da lugar a la formación de oligómeros cíclicos. Por lo tanto, a medida que aumentaba el contenido de copolímero de dos bloques, comenzaron a aparecer varios picos de degradación. El primer pico, que no apareció en el termograma del PLA, corresponde a la degradación del bloque de lactida del copolímero de bloques, que apareció a aproximadamente 300 °C, mientras que el segundo corresponde a la de su homopolímero, que coincide con la de la película de PLA solo. Por último, el tercer pico de degradación corresponde a la degradación del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona, a aproximadamente 415 °C. En cuanto a las formas de los picos, se observó que eran cada vez más estrechos con respecto a cada uno de los bloques a medida que aumentaba su contenido en la mezcla y disminuía el homopolímero de PLA. Por lo tanto, las mezclas resultantes de la invención son térmicamente más estables que el PLA solo.

25 - Estabilidad térmica de la composición con mezclas ternarias

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de la composición con las siguientes proporciones en peso de los componentes de la mezcla. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 10 para la serie 80/20 y en la Tabla 11 para la serie 70/30.

TABLA 10

Mezcla ternaria de la composición	Pérdida de polímero	
	T (pérdida de peso del 5 %)	T (pérdida de peso del 95 %)
PLA	342,02	390,74
PCL	382,01	445,89
80PLA-20PCL	333,52	418,02
80PLA-20PCL-1 %CPB	320,17	416,23
80PLA-20PCL-3 %CPB	327,54	425,36
80PLA-20PCL-5 %CPB	319,75	417,81
80PLA-20PCL-7 %CPB	316,65	429,69
80PLA-20PCL-10 %CPB	300,87	413,46

TABLE 11

Mezcla ternaria de la composición	Pérdida de polímero	
	T (pérdida de peso del 5 %)	T (pérdida de peso del 95 %)
70PLA-30PCL	339,49	430,90
70PLA-30PCL-1 %CPB	339,40	431,76
70PLA-30PCL-3 %CPB	337,43	432,72
70PLA-30PCL-5 %CPB	334,52	434,19
70PLA-30PCL-7 %CPB	325,42	433,56

35 La temperatura a la que se produjo la pérdida de masa del 95 % aumentó a medida que aumentaba el contenido de polímeros de dos bloques, aunque más lentamente en 70PLA-30PCL en comparación con la mezcla ternaria 80PLA-20PCL y, a su vez, el pico de degradación correspondiente a la degradación de material del 5 % se desplazó a temperaturas inferiores a medida que aumentaba el porcentaje de copolímero de dos bloques.

40 - Permeabilidad al oxígeno de la composición con mezclas binarias expresada como la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) (ASTM: D3985)

Como se muestra en los resultados de la siguiente Tabla 12, la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de la composición con mezclas binarias de PLA con el copolímero de dos bloques fue inferior a la del PLA puro. La OTR más baja se observó en la mezcla binaria 70PLA-30CPB. Véase la Figura 11.

5

TABLA 12

Composición con mezclas binarias	OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -día)	Desviación estándar
90PLA-10CPB	350,0	10,0
80PLA-20CPB	336,6	12,1
70PLA-30CPB	299,7	14,7
60PLA-40CPB	344,4	7,3
50PLA-50CPB	336,7	13,7

A continuación, se presenta el porcentaje de mejora en la permeabilidad al oxígeno en comparación con el PLA puro de algunas de las mezclas binarias de la composición. Por lo tanto, para la mezcla de PLA + 10 % de CPB: la mejora de la permeabilidad fue del 7 % (es decir, la OTR se redujo en un 7 %). En la mezcla de PLA + 20 % de CPB: la mejora de la permeabilidad fue del 32 % (es decir, la OTR se redujo en un 32 %). En la mezcla de PLA + 30 % de CPB: la mejora de la permeabilidad fue del 40 % (es decir, la OTR se redujo en un 40 %). En la mezcla de PLA + 40 % de CPB: la mejora de la permeabilidad fue del 30 % (es decir, la OTR se redujo en un 30 %). En la mezcla de PLA + 50 % de CPB: la mejora de la permeabilidad fue del 20 % (es decir, la OTR se redujo en un 20 %).

10

15

Sorprendentemente, cuando el material polimérico biodegradable nanoestructurado se obtuvo mediante el método de extrusión (véase la Figura 13), los valores de OTR fueron todavía mejores. Por lo tanto, es preferible obtener el material polimérico biodegradable nanoestructurado mediante el método de extrusión de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

20

- Permeabilidad al oxígeno de la composición con mezclas ternarias expresada como la tasa de transmisión de oxígeno (OTR)

Como se muestra en los resultados de la siguiente Tabla 13, las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) con mezclas ternarias de PLA y PCL con el copolímero de dos bloques fueron inferiores a la del PLA puro. La tasa de transmisión de oxígeno más baja (OTR) se observó en la mezcla ternaria 80PLA-20PCL-10CPB. Véase la Figura 12.

25

TABLA 13

Mezclas ternarias de la composición	OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -día)	Error
80PLA/20PCL	619,2	36,8
80PLA/20PCL/1 %CPB	580	40
80PLA/20PCL/3 %CPB	551,0	56,8
80PLA/20PCL/5 %CPB	455,6	38,5
80PLA/20PCL/7 %CPB	440	20,0
80PLA/20PCL/10 %CPB	427,7	8,4

Los resultados de la mezcla PLA80/PCL20 con varios porcentajes de copolímero de dos bloques muestran que la adición del copolímero de dos bloques a la mezcla de PLA y PCL mejoró las propiedades de protección contra el oxígeno. Esta mejora aumentó a medida que aumentaba el porcentaje de copolímero de bloques.

30

Además, se llevó a cabo un estudio sobre la influencia del tiempo en los valores de permeabilidad al oxígeno para algunas de las composiciones, y se observó que este se redujo en algunas composiciones hasta en un 50 %. La reducción estaba relacionada con el grado de cristalinidad de las muestras. Con el tiempo, el grado de cristalinidad de las muestras aumentó y, con ello, se redujo la velocidad de transmisión del oxígeno.

35

A continuación, se presenta el porcentaje de mejora en la permeabilidad al oxígeno en comparación con el PLA puro de algunas de las mezclas ternarias de la composición. Por lo tanto, en la mezcla de 80 % de PLA-20 % de PCL + 3 % de CPB, la permeabilidad mejoró en un 11 % (es decir, la OTR se redujo en un 11 %). En la mezcla de 80 % de PLA-20 % de PCL + 5 % de CPB, la permeabilidad mejoró en un 30 % (es decir, la OTR se redujo en un 30 %). En la mezcla de 80 % de PLA-20 % de PCL + 10 % de CPB, la permeabilidad mejoró en un 31 % (es decir, la OTR se redujo en un 31 %). En la mezcla de 70 % de PLA-30 % de PCL + 1 % de CPB, la permeabilidad mejoró en un 15 % (es decir, la OTR se redujo en un 15 %).

45

- Permeabilidad al vapor de agua de la composición con mezclas binarias expresada como la tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR) (ASTM: F1249)

La WVTR es de gran importancia para la calidad de un envase. El ensayo de la tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR) puede garantizar la conservación, el transporte y la vida útil adecuados del producto almacenado en el

50

envase. La medición de la WVTR permite la evaluación de las propiedades de protección contra el vapor de agua de la película o lámina fina transparente obtenida de acuerdo con la invención.

5 La siguiente Tabla 14 muestra los valores de la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) obtenidos. Las composiciones mostraron una mejora en comparación con el PLA puro y, de nuevo, la composición 70PLA-30CPB mostró el valor más bajo. Por lo tanto, esta es la composición con las mejores propiedades de protección contra el vapor de agua. Véase la Figura 14.

TABLA 14

Composición con mezclas binarias	WVTR (mg/m <sup>2</sup> día)	Desviación estándar
PLA	117,3	20,8
90PLA-10CPB	122,9	4,0
80PLA-20CPB	111,8	13,4
70PLA-30CPB	105,6	5,4
60PLA-40CPB	134,6	5,5
50PLA-50CPB	123,1	6,9

10 A continuación, se presenta el porcentaje de mejora de la permeabilidad al vapor de agua en comparación con el PLA puro de algunas de las mezclas binarias de la composición. Por lo tanto, en la mezcla 70PLA-30 %CPB, la permeabilidad mejoró en un 10 % (es decir, la WVTR se redujo en un 10 %).

15 - Permeabilidad al vapor de agua de la composición con mezclas ternarias expresada como la tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR)

20 En el caso de la permeabilidad al vapor de agua (WVTR), la Tabla 15 muestra de nuevo que la permeabilidad al vapor de agua se redujo a medida que aumentaba el contenido de copolímero de dos bloques. Así pues, en 80PLA-20%PCL con la mezcla de 10 % de CPB, la permeabilidad al vapor de agua mejoró en un 11,5 % (es decir, la WVTR se redujo en un 11,5 %). Véase la Figura 15.

TABLA 15

Mezclas ternarias de la composición	WVTR (mg/m <sup>2</sup> día)	Error
80PLA/20PCL	132,6	21,6
80PLA/20PCL/1 %CPB	130	15
80PLA/20PCL/3 %CPB	118,4	1,4
80PLA/20PCL/5 %CPB	112	4
80PLA/20PCL/7 %CPB	134,5	3,2
80PLA/20PCL/10 %CPB	100	5

25 Los resultados de ambos ensayos de las propiedades de protección, contra el oxígeno y el vapor de agua, muestran que los materiales nanoestructurados desarrollados tienen mejores propiedades de protección que el PLA puro, abriendo una nueva gama de materiales biodegradables para aplicaciones de envasado.

## REIVINDICACIONES

1. Composición biodegradable para la preparación de un material polimérico biodegradable nanoestructurado, caracterizado por que comprende una mezcla de:
- 5 i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y, opcionalmente, homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), y  
 ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB), en la que este copolímero tiene una masa molar del bloque de L-lactida de entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol, y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, siendo la proporción molar entre el bloque de L-lactida y el  
 10 bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de 2:1.
2. Composición biodegradable de la reivindicación 1, en la que el bloque de poli( $\epsilon$ -caprolactona) del copolímero está a una concentración de entre el 10 % y el 90 %, preferentemente de entre el 20 % y el 80 %, e incluso más preferentemente de entre el 20 % y el 40 % del peso del homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA).
- 15 3. Composición biodegradable de la reivindicación 1 que comprende una mezcla de:
- i) homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) y homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), y  
 20 ii) copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (CPB), en el que este copolímero tiene una masa molar del bloque de L-lactida de entre 20.000 g/mol y 200.000 g/mol, y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, siendo la proporción molar entre el bloque de L-lactida y el bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de 2:1.
4. Composición biodegradable de la reivindicación 3, en la que el homopolímero de PLA está a una concentración de entre el 80 % y 60 % en peso en comparación con el peso total de los dos homopolímeros PLA y PCL, preferentemente el homopolímero de PLA está a una concentración del 70 % en peso en comparación con el peso total de los dos homopolímeros PLA y PCL, y en la que el copolímero de dos bloques (CPB) está a una concentración de entre el 1 % y el 30 % en peso, preferentemente entre el 1 % y el 10 % en peso en comparación con el peso total de los dos homopolímeros PLA y PCL.
- 25 5. Composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho copolímero de dos bloques consiste en uno o más bloques de unidades del estereoisómero de poli(L-lactida) y uno o más bloques de unidades del monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona).
- 30 6. Composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero tiene una masa molar del bloque de L-lactida de 40.000 g/mol y una masa molar del bloque de  $\epsilon$ -caprolactona de 20.000 g/mol.
- 35 7. Proceso de obtención de un material polimérico biodegradable nanoestructurado con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
- 40 a) preparar una solución de homopolímero de poli(L-, D-lactida) (PLA) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 % y, opcionalmente, una solución de homopolímero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 %, con un disolvente orgánico polar a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente usado;
- 45 b) preparar una solución de copolímero de dos bloques de poli(L-lactida) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 %, con un disolvente orgánico polar a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente usado; mezclar las soluciones preparadas en las etapas a) y b) manteniendo la temperatura constante hasta la homogenización de los componentes de la mezcla;
- 50 c) verter la mezcla obtenida en la etapa c) en una superficie plana y dejar que el disolvente se evapore a temperatura ambiente hasta la formación de una película o lámina fina; y finalmente,
- d) retirar la película o lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado del molde.
8. Proceso de obtención de un material polimérico biodegradable nanoestructurado con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
- 55 a) obtener una película o lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado mediante:
- a.1) el método de solución y evaporación de la reivindicación 7 o  
 a.2) a partir de los componentes de la composición en forma de microgránulos en las proporciones deseadas,  
 60 seguido del secado, de la mezcla de los componentes y de la compresión de la mezcla entre dos placas mediante la aplicación de ciclos de presión hasta la obtención de la película o la lámina fina;
- b) congelar la película o la lámina fina obtenida en la etapa a) con un gas inerte;
- c) moler la película o la lámina fina hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de entre 50  $\mu$ m y 150  $\mu$ m;

d) colocar el polvo entre dos placas y moldear la mezcla entre dos placas mediante la aplicación de ciclos de presión hasta la obtención de una lámina fina de material polimérico biodegradable nanoestructurado con un espesor de entre 175 y 225  $\mu\text{m}$ .

5 9. Proceso de obtención de un material polimérico biodegradable nanoestructurado con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:

a) secar los componentes de la composición;

10 b) procesar los componentes secos a la concentración deseada en una extrusora de doble tornillo y una boquilla dispuesta para obtener una película o una lámina fina.

10. Material polimérico biodegradable nanoestructurado obtenido a partir de la composición definida en las reivindicaciones 1 a 6.

15 11. Material polimérico biodegradable nanoestructurado de la reivindicación 10, que tiene una nanoestructura de dos fases autoensambladas entre sí, estando una fase formada por una matriz polimérica de unidades de monómero de poli(L-, D-lactida), y la otra fase, por unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) autoensambladas con la matriz.

20 12. Material polimérico biodegradable nanoestructurado de la reivindicación 11, en el que la fase formada por unidades de monómero de poli( $\epsilon$ -caprolactona) tiene una morfología nanométrica seleccionada entre micelas esféricas, micelas interconectadas y micelas en forma de gusano.

25 13. Uso de un material polimérico biodegradable nanoestructurado de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 para la fabricación de un artículo de plástico.

14. Uso del artículo de plástico de la reivindicación 13 para la fabricación de una película o una lámina fina.

30 15. Artículo de plástico, película o lámina fina que incluye el material polimérico biodegradable nanoestructurado de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

FIGURA 1

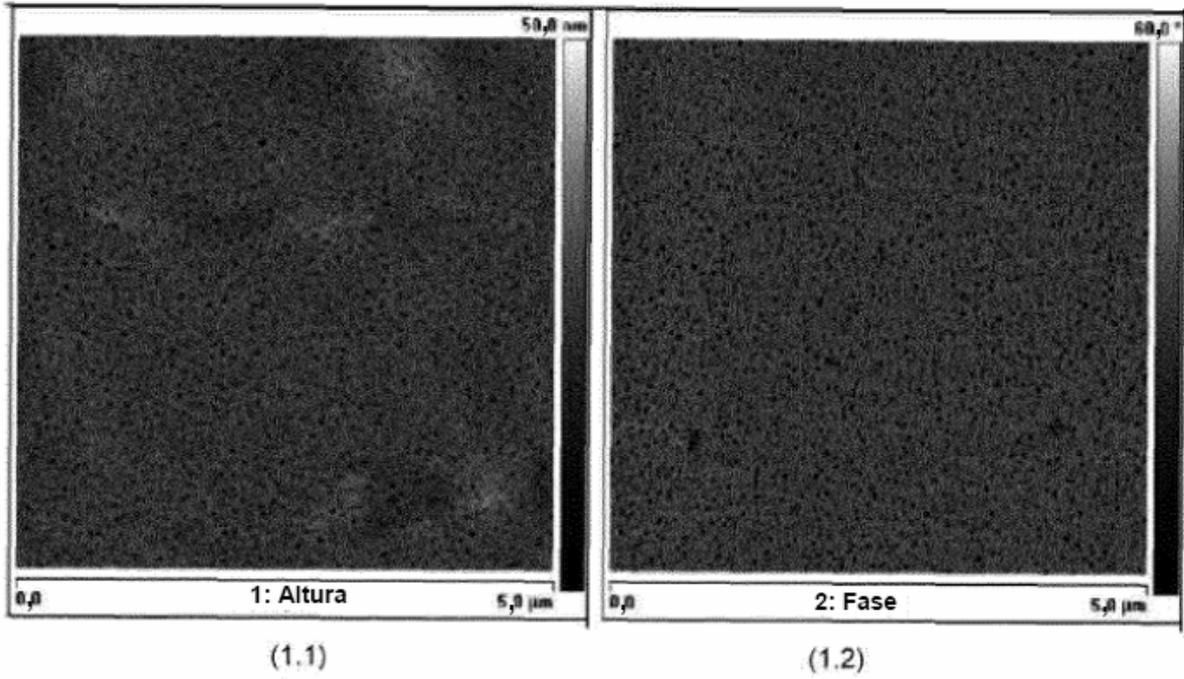
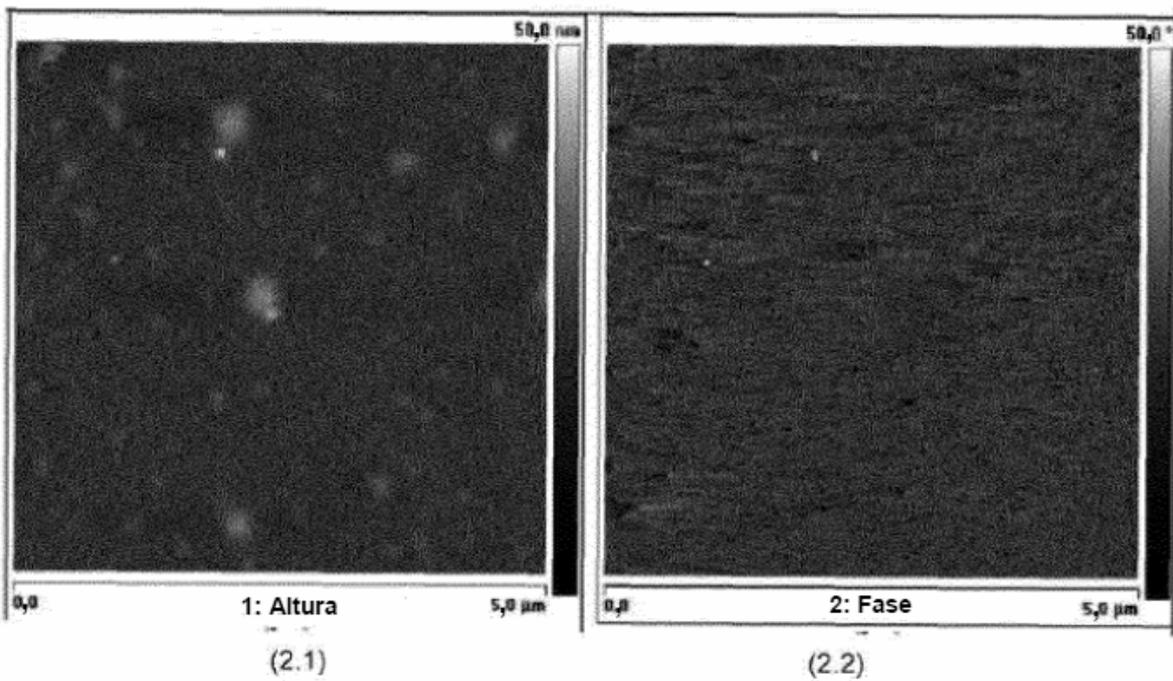
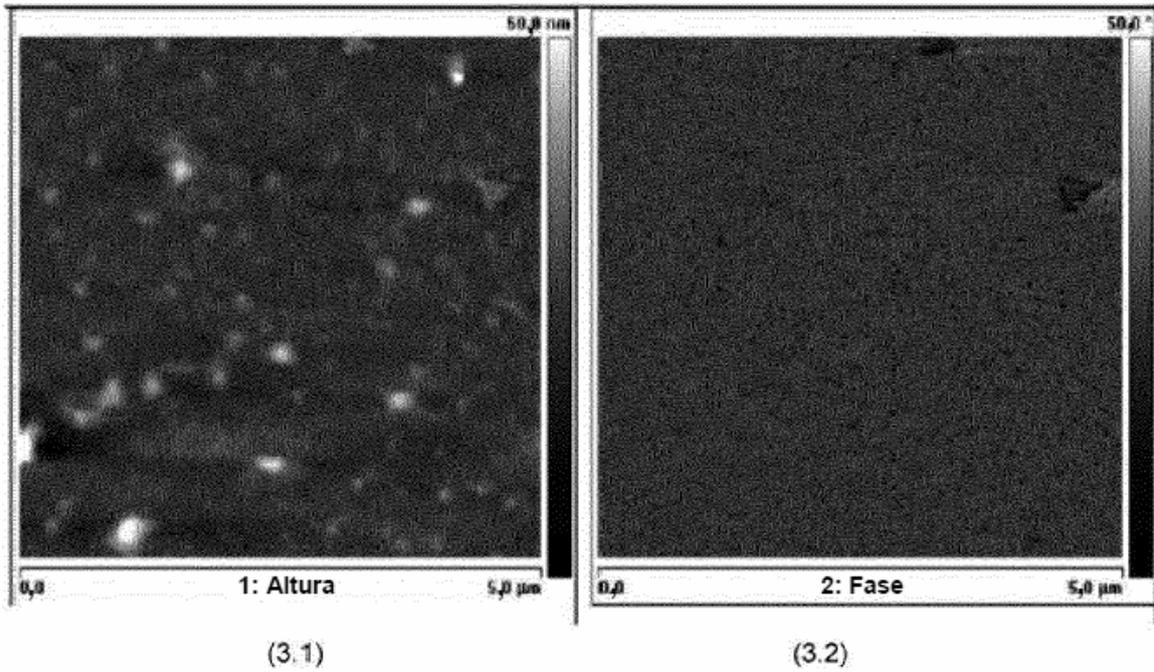


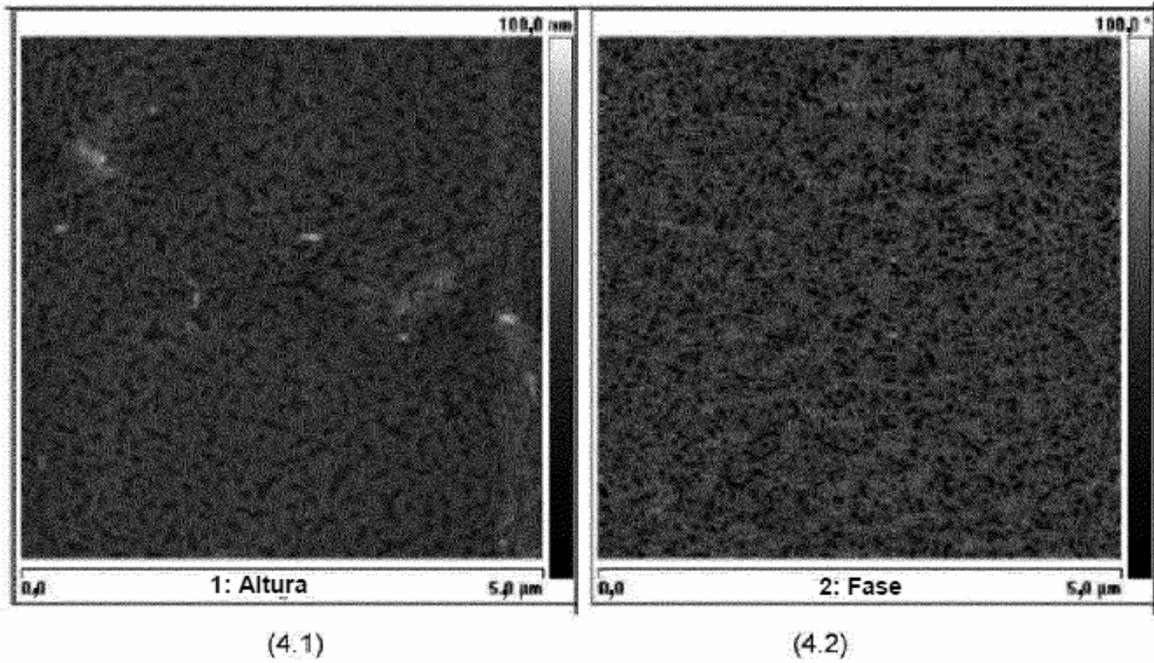
FIGURA 2



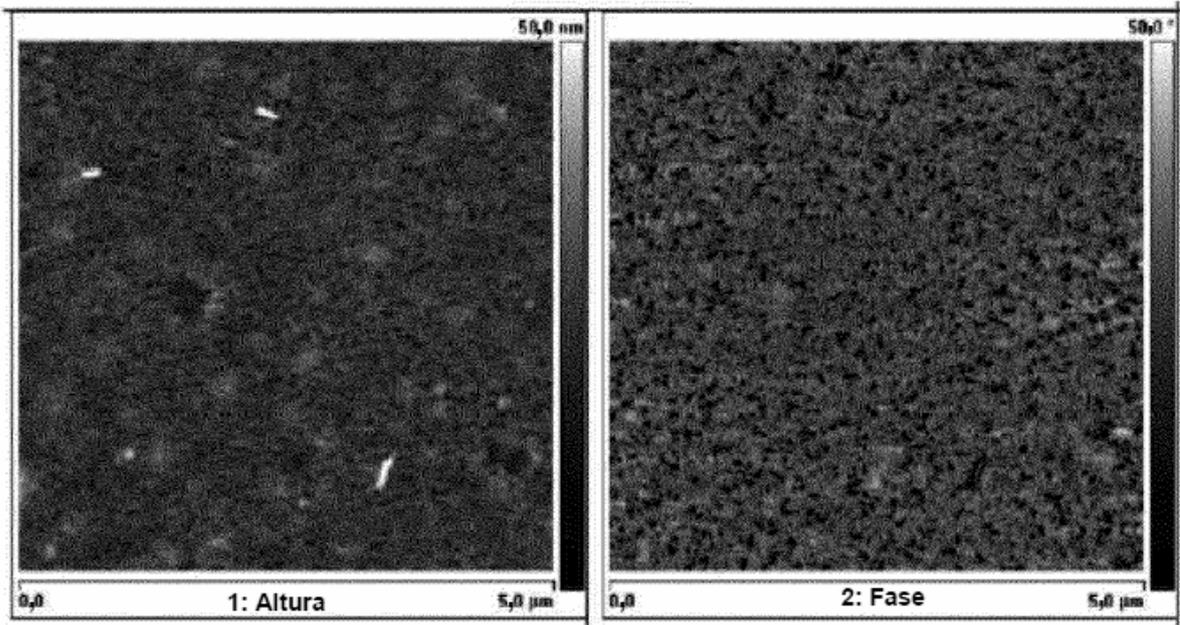
**FIGURA 3**



**FIGURA 4**



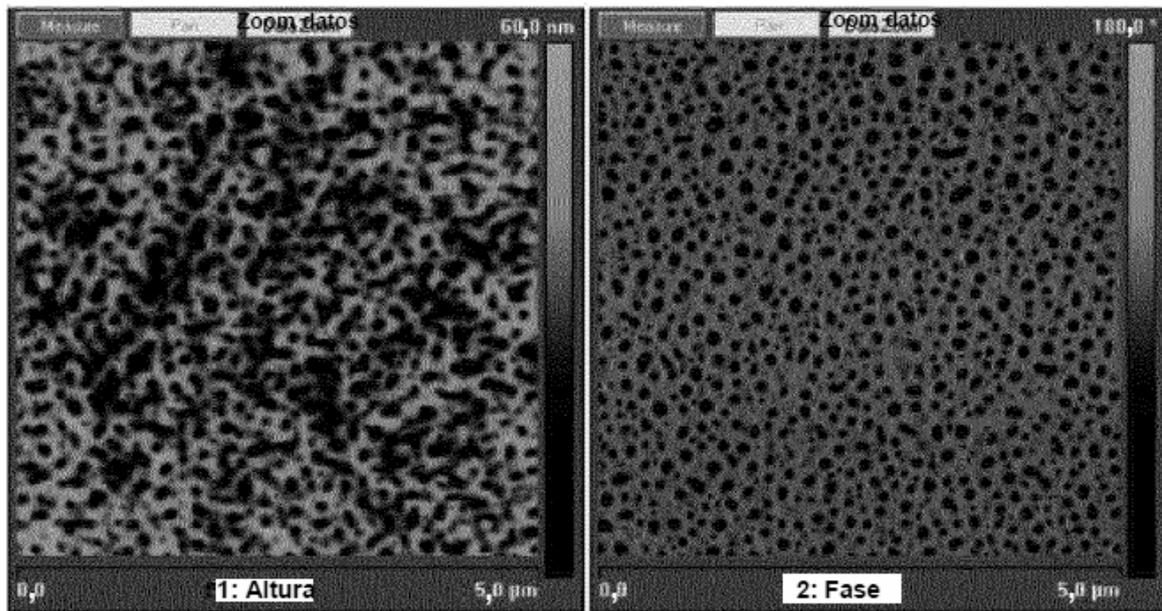
**FIGURA 5**



(5.1)

(5.2)

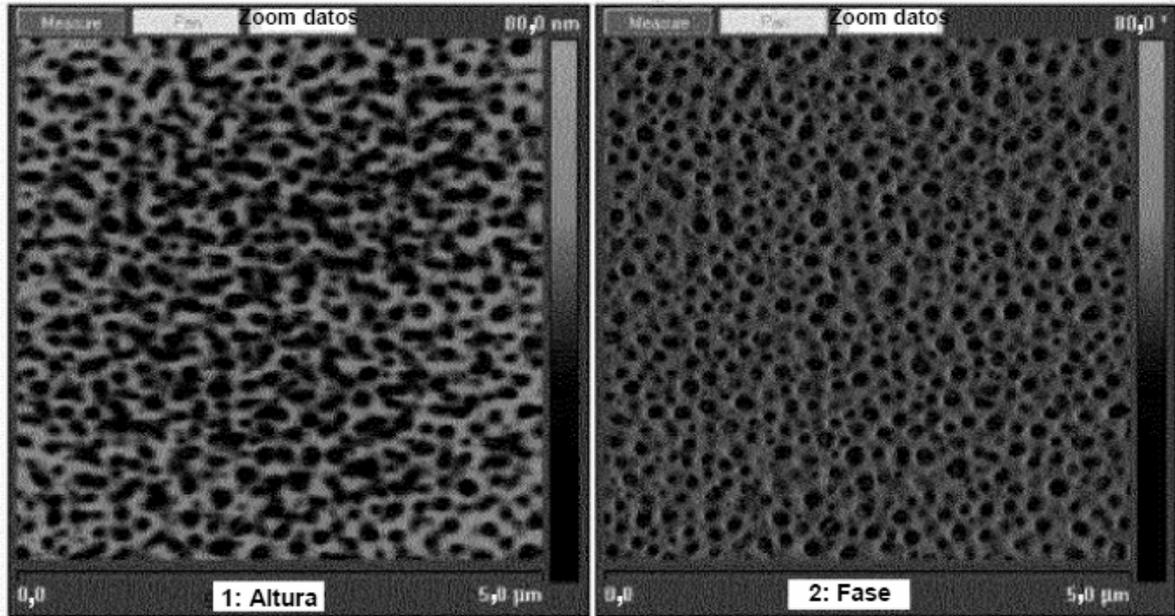
**FIGURA 6**



(6.1)

(6.2)

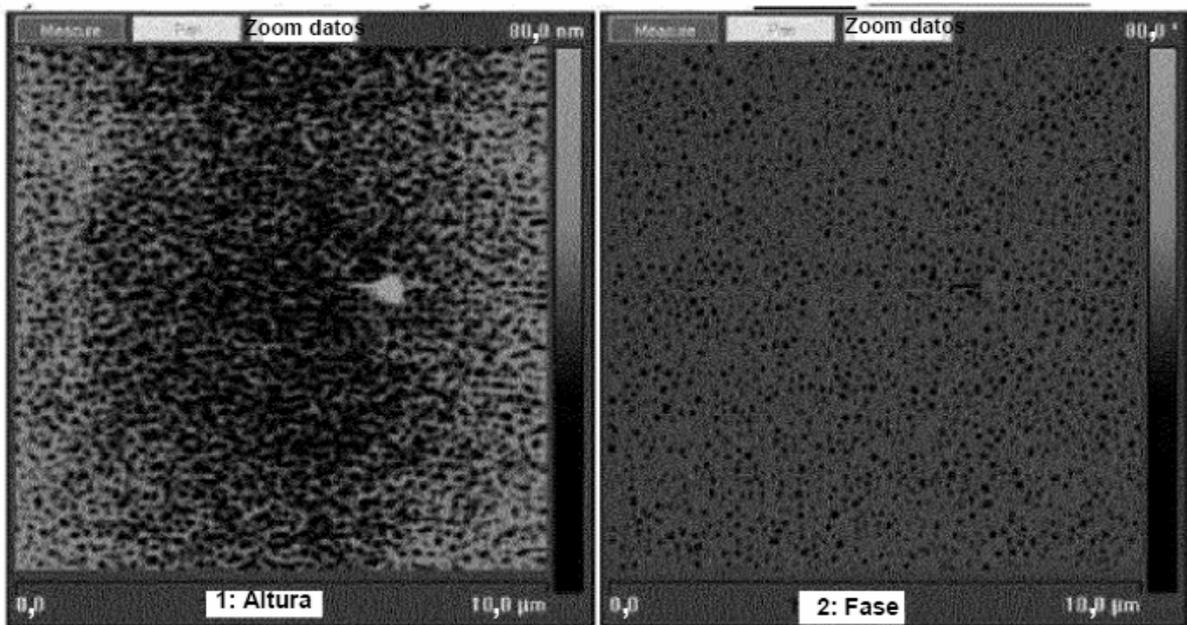
**FIGURA 7**



(7.1)

(7.2)

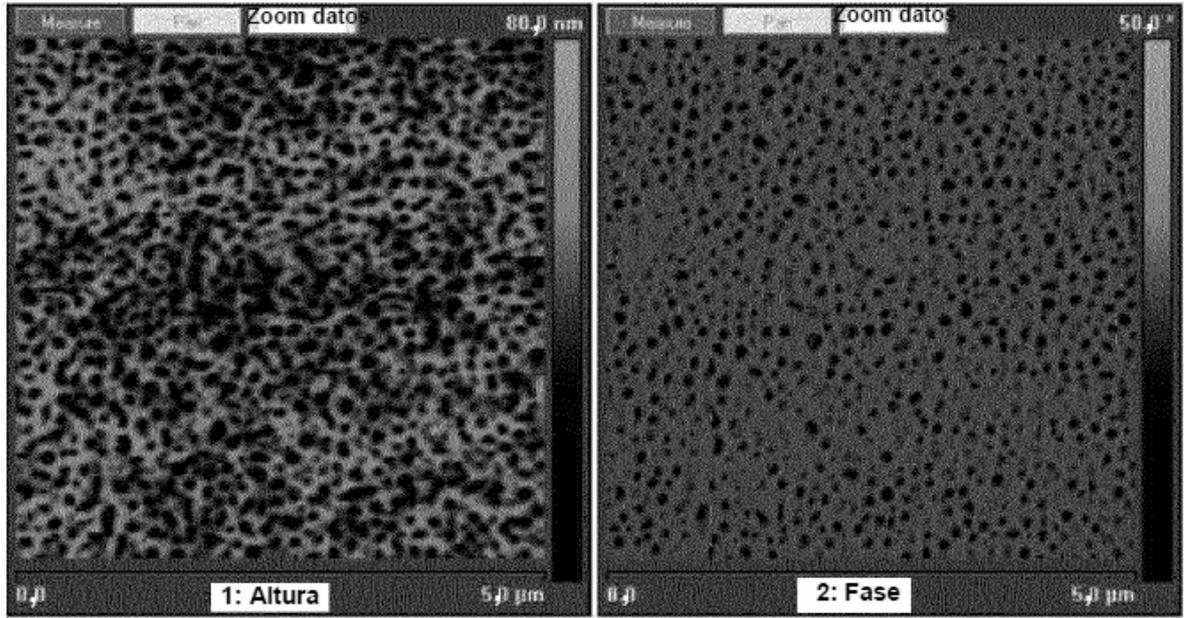
**FIGURA 8**



(8.1)

(8.2)

**FIGURA 9**



(9.1)

(9.2)

FIGURA 10

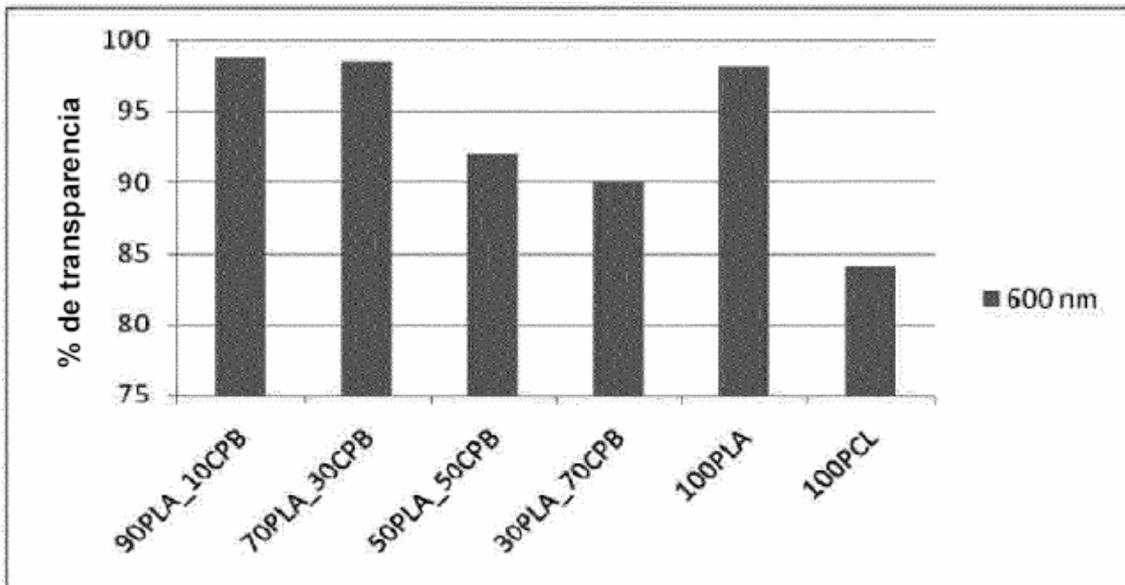


FIGURA 11

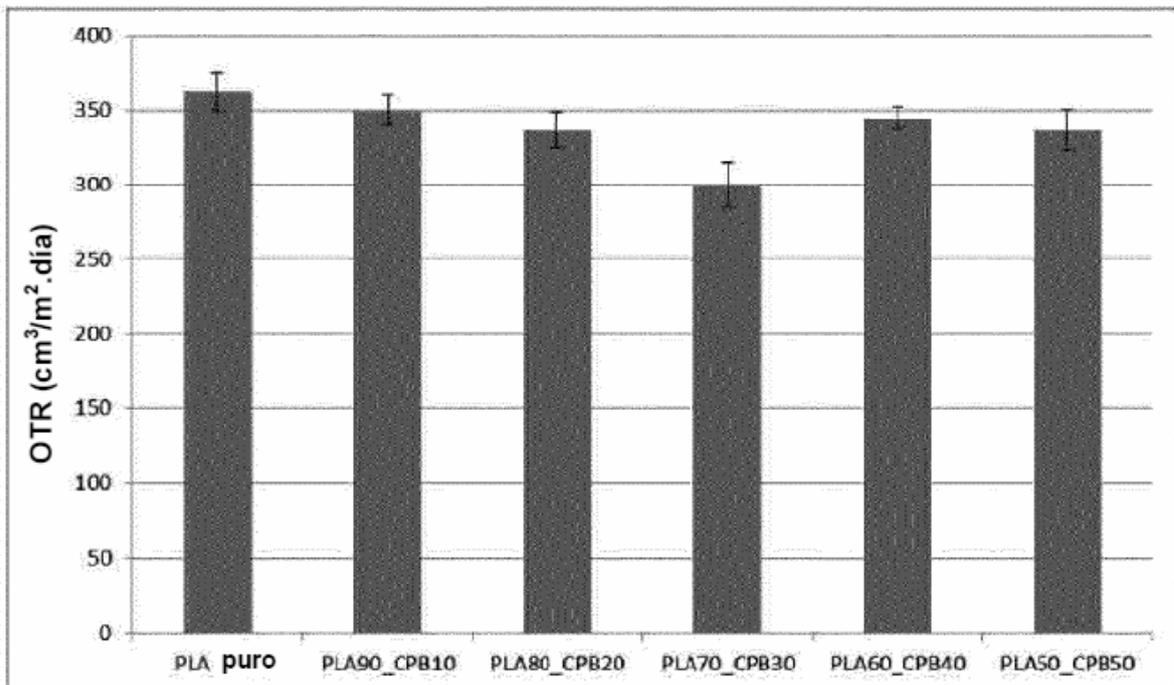


FIGURA 12

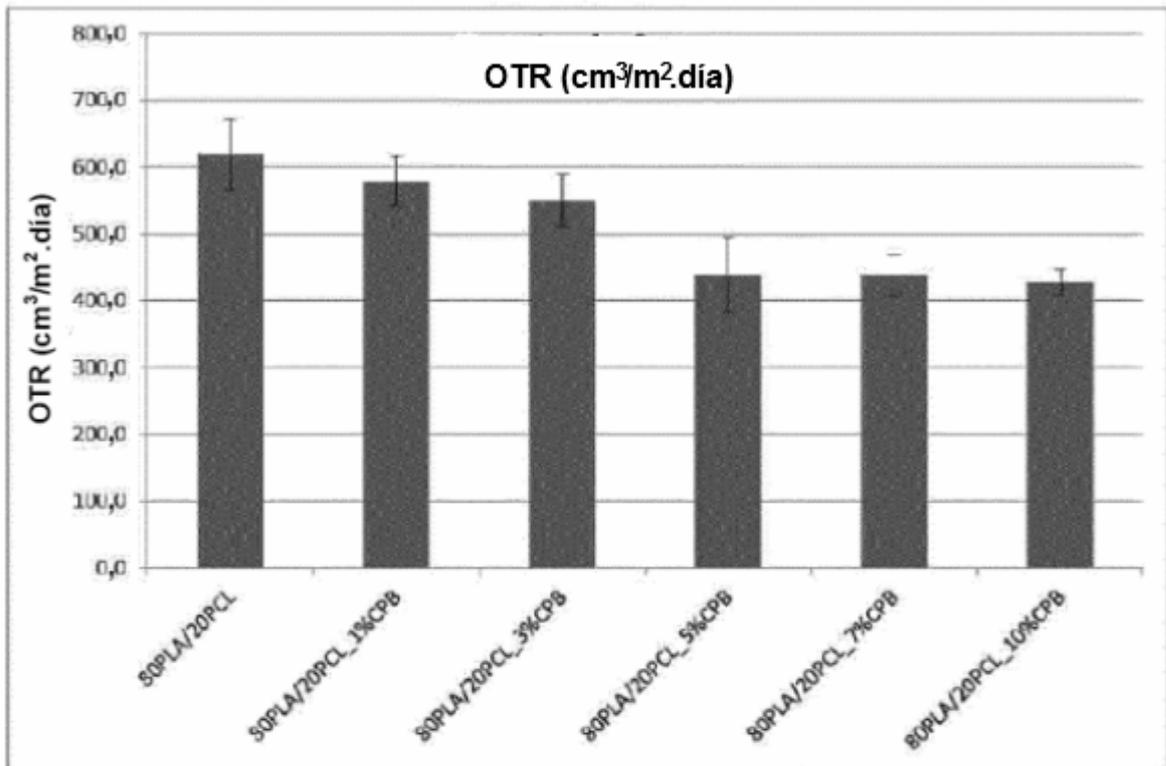


FIGURA 13

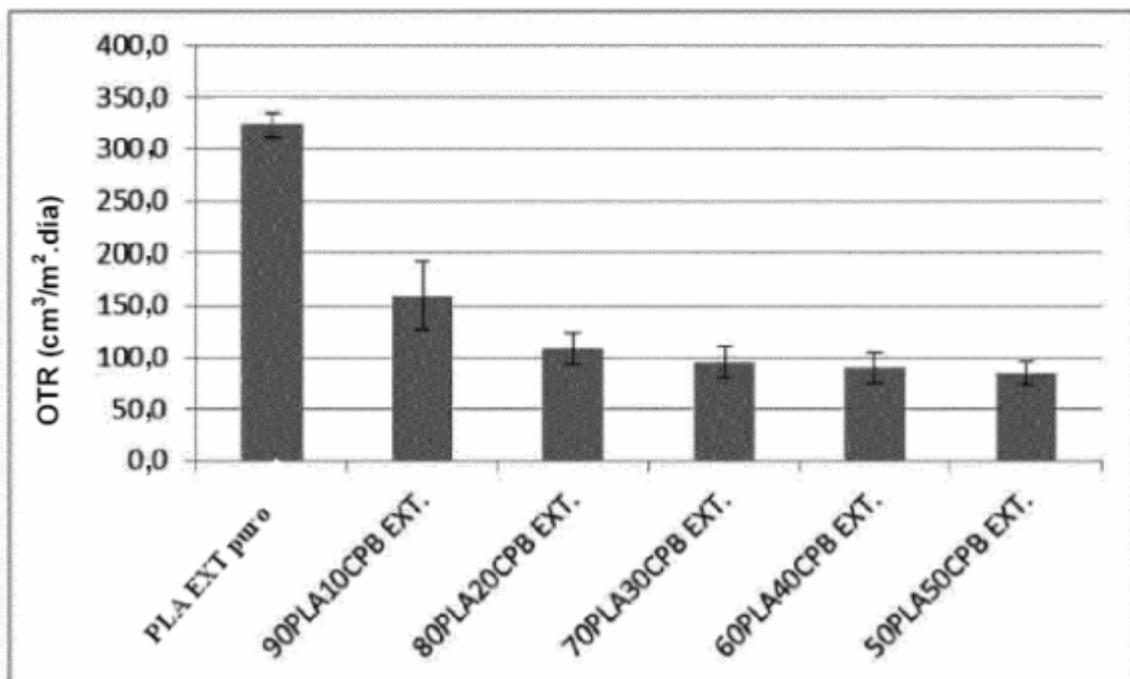


FIGURA 14

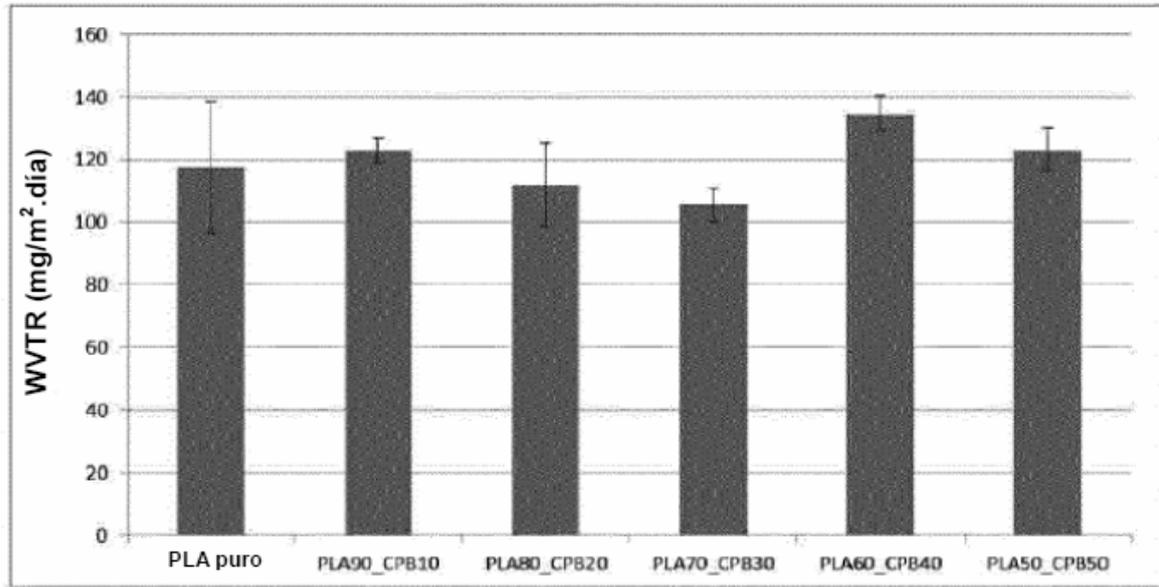


FIGURA 15

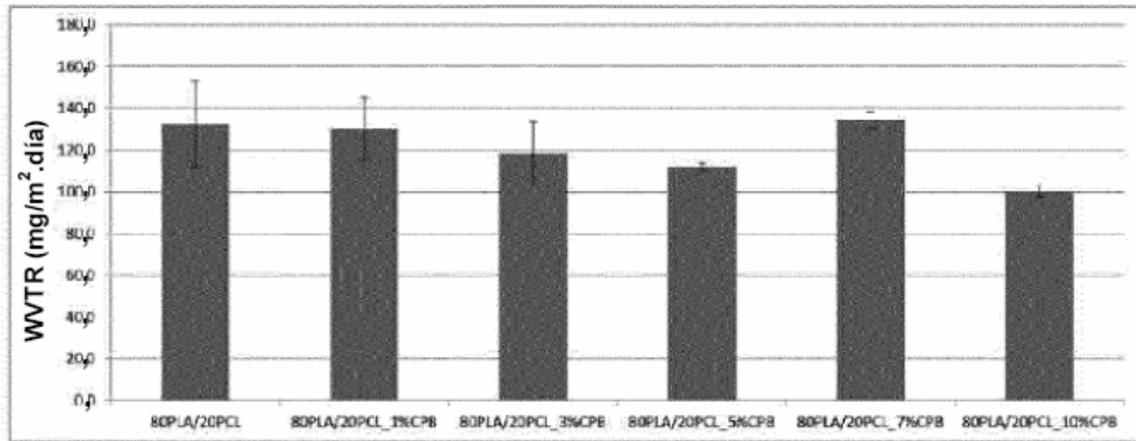


FIGURA 16

