

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 192**

51 Int. Cl.:

C08L 3/02 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

B65D 65/46 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2011 E 14184559 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2821432**

54 Título: **Composiciones biodegradables polifásicas que contienen por lo menos un polímero de origen vegetal**

30 Prioridad:

06.08.2010 IT MI20101525

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

06.07.2016

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

**Via G. Fauser, 8
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

CAPUZZI, LUIGI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 576 192 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

Composiciones biodegradables polifásicas que contienen por lo menos un polímero de origen vegetal.

5 La presente invención se refiere a composiciones biodegradables polifásicas que contienen por lo menos un polímero de origen vegetal, tal como el almidón, que pueden convertirse en películas flexibles de alta resistencia isotropas en las dos direcciones longitudinal y transversal, en particular en lo que respecta a la resistencia al desgarro, en las que los polímeros vegetales se plastifican mediante mezclas de plastificantes que comprenden diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.

10 Dichas películas se han revelado particularmente adecuadas para la producción de bolsas y envolturas que pueden soportar cargas pesadas sin sufrir una gran deformación y sin que se produzcan fracturas transversales.

15 En particular, la presente invención se refiere a composiciones biodegradables polifásicas con una buena resistencia al envejecimiento, que comprenden:

- (a) una fase continua que comprende por lo menos un poliéster hidrófobo,
- (b) por lo menos una fase dispersa que comprende por lo menos un polímero de origen vegetal,

20 en las que el poliéster hidrófobo de la fase continua es incompatible con el polímero de origen vegetal, caracterizándose dichas composiciones por que comprenden 2-70% en peso, con respecto al peso de polímero de origen vegetal, de un plastificante que comprende por lo menos 75% en peso, con respecto al peso total de dicho plastificante, de una mezcla de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.

25 Cuando se transforman en películas con un espesor comprendido entre 20 μm y 30 μm , dichas composiciones muestran una resistencia al desgarro Elmendorf mayor de 100 N/m en la dirección longitudinal y mayor de 60 N/mm en la dirección transversal, medida según la norma ASTM D1922 a 23°C, 55% de HR (humedad relativa). Además, dichas películas muestran un comportamiento inesperado en cuanto a las migraciones de plastificante.

30 Incluso si son altamente solubles en agua, como el glicerol, los plastificantes según la presente invención muestran una tendencia mucho menor a migrar cuando las composiciones biodegradables polifásicas según la presente invención se someten a ensayos de migración con agua. Dicho resultado indica que dichas películas son particularmente adecuadas para la producción de bolsas y envolturas para aplicaciones de envasado de alimentos.

35 Un inconveniente de las bolsas biodegradables producidas a partir de composiciones biodegradables polifásicas que contienen fases dispersas de almidón actualmente disponibles en el mercado surge de la falta de uniformidad en sus propiedades mecánicas, en particular su resistencia al desgarro en las direcciones transversal y longitudinal. Las bolsas de la compra de 60 x 60 cm disponibles en los principales puntos de venta minoristas están hechas mayoritariamente de PE con un grosor de aproximadamente 18-20 μm . Por ejemplo, para estos espesores, las películas biodegradables a base de almidón plastificado con plastificantes distintos del agua, tales como glicerina, siguen siendo, en general, muy anisótropas en cuanto a su resistencia al desgarro. La fabricación de estas películas también da lugar a problemas derivados de la acumulación de plastificante en los cabezales productores de la película durante la etapa de extrusión de burbujas, que, si no se elimina a intervalos regulares, da lugar a la producción de humos y condensados aceitosos. Además, dicho plastificante migra al entrar en contacto con alimentos o simuladores alimentarios, como el agua. Además, las películas que comprenden almidón que se ha desestructurado y resultado termoplástico con agua son más isotropas, pero tienen una productividad reducida en las etapas de composición y de formación de película, y dan lugar a mayores irregularidades del proceso.

50 Por consiguiente, existe el problema de encontrar nuevas composiciones biodegradables polifásicas que contengan fases dispersas de polímeros de origen vegetal capaces de proporcionar buenas propiedades de procesabilidad junto con buenas propiedades mecánicas, y en particular isotropía de la resistencia al desgarro en las direcciones transversal y longitudinal.

55 A partir del problema técnico expuesto anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente que, gracias a la utilización de mezclas particulares de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol, es posible obtener nuevas composiciones biodegradables polifásicas que comprenden por lo menos una fase dispersa que comprende por lo menos un polímero de origen vegetal que se puede convertir en películas con una productividad igual a la de las composiciones que contienen glicerina, pero sin que se produzcan humos ni condensados aceitosos en los cabezales de formación de la película y que, al mismo tiempo, se caracterizan por buenas propiedades mecánicas, y en particular isotropía de la resistencia al desgarro en las direcciones transversal y longitudinal.

60 De hecho, las composiciones biodegradables según la presente invención hacen posible la producción de bolsas con un espesor del orden de 18-20 μm , es decir, con un espesor comparable a las de polietileno de densidad media. También es posible producir bolsas con asas de lazo con un tamaño de aproximadamente 70 x 70 cm y un espesor menor de 40 μm , es decir, menor que el espesor de las bolsas de LDPE de asa de lazo, que actualmente es del orden de 50 μm .

Además, cuando se someten a ensayos de migración con agua, dichas nuevas composiciones biodegradables polifásicas según la presente invención muestran menores pérdidas de plastificante que las composiciones a base de almidón plastificado con glicerina.

5 Particularmente, cuando se pone en contacto con agua a 20°C durante 24 horas, menos del 50%, preferentemente menos del 30% en peso de dicho plastificante migra de la composición biodegradable según la presente invención.

10 Las composiciones según la presente invención son biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

En particular, la composición biodegradable según la presente invención comprende:

15 (a) en cuanto a la fase continua, por lo menos un poliéster hidrófobo en un porcentaje comprendido entre 98% y 45%, preferentemente entre 95% y 55% en peso, y más preferentemente entre 90% y 65% en peso con respecto a la suma de los componentes (a) y (b),

20 (b) en cuanto a la fase dispersa, por lo menos un polímero de origen vegetal en un porcentaje comprendido entre 2% y 55%, preferentemente entre 5% y 45%, y más preferentemente entre 10% y 35% en peso con respecto a la suma de los componentes (a) y (b).

25 En una forma de realización preferida, dichas composiciones comprenden otra fase dispersa, que comprende por lo menos un polímero que es rígido en comparación con el poliéster hidrófobo que forma la fase continua, con un módulo de Young mayor por lo menos en un 300%, más preferentemente mayor en un 500%, y aún más preferentemente mayor en un 700%, con respecto a dicho poliéster hidrófobo, estando comprendido dicho polímero rígido en un porcentaje preferentemente comprendido entre 1% y 40%, más preferentemente entre 2% y 30%, y aún más preferentemente entre 5% y 25% en peso con respecto al peso total de la composición.

30 A fin de obtener el material polifásico según la presente invención, con una rigidez y una tenacidad en las dos direcciones transversal y longitudinal mayores que las de los materiales que contienen polímeros de origen vegetal plastificados con glicerina, descritos en la técnica anterior, es necesario aplicar un proceso en una extrusora o cualquier otra máquina capaz de garantizar condiciones de temperatura y cizallamiento (deformación por cizallamiento) que permitan la formación de la fase dispersa del polímero de origen vegetal. Otro elemento sorprendente de la presente invención consiste en que es posible obtener películas flexibles de alta resistencia isotropas en ambas direcciones longitudinal y transversal, en particular en lo que respecta a la resistencia al desgarro, incluso con una fase dispersa de polímero de origen vegetal con un tamaño medio mayor de 1 µm.

35 El tamaño de las partículas de polímero de origen vegetal se mide en la sección transversal con respecto a la dirección del flujo de extrusión o, en cualquier caso, con respecto a la dirección de salida del material.

40 Con este propósito, una muestra de la composición biodegradable que debe examinarse se sumerge en nitrógeno líquido y a continuación se fractura con el fin de obtener una superficie de fractura a lo largo de una sección transversal de la muestra. A continuación, la porción de la muestra que debe examinarse se somete a ataque químico selectivo, se seca y se dispone sobre ella una capa delgada de metal, por ejemplo una mezcla de oro/paladio, utilizando un "dispositivo de recubrimiento por deposición catódica". Por último, la superficie de la fractura se examina en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

45 El tamaño de las partículas se determina midiendo el tamaño de los orificios en la superficie de fractura tras el ataque químico selectivo.

50 El tamaño medio de las partículas, es decir, los orificios detectables sobre la superficie de la fractura sometida a ataque químico, se calcula como el promedio numérico (o aritmético) de los tamaños de las partículas.

55 Si se trata de una partícula esférica, el tamaño de partícula es el diámetro de un círculo que se corresponde con la forma bidimensional que resulta de la sección transversal. Si se trata de una partícula no esférica, el tamaño (d) de la partícula se calcula según la siguiente fórmula:

$$d = \sqrt{(d_1 \cdot d_2)}$$

60 donde d_1 es el diámetro menor y d_2 es el diámetro mayor de la elipse en la que se puede inscribir o a la cual se puede aproximar la partícula en cuestión.

Si se trata de una fase dispersa de almidón, el ataque químico selectivo se puede llevar a cabo ventajosamente con HCl 5 N como reactivo de ataque, con un período de ataque de 20 minutos y a una temperatura de ataque de 25°C.

65 Otra característica especial es la menor tendencia de esta fase dispersa a orientarse en la dirección de extrusión. Cuando está presente la otra fase dispersa de polímero rígido, el tamaño y también el número de las estructuras

laminares típicas de esta fase también se reducen sustancialmente.

En función de las máquinas disponibles, el experto en la materia podrá identificar las condiciones de temperatura y cizallamiento capaces de alcanzar dichas reducciones.

En general, los sistemas de extrusión más adecuados son los equipados con husillos de laminación con una relación entre los diámetros máximo y mínimo de los husillos menor de 1,6, y más preferentemente menor de 1,4.

En cuanto a los poliésteres hidrófobos que forman la fase continua, son preferentemente del tipo diácidos-diol.

Dichos poliésteres pueden ser alifáticos o alifáticos-aromáticos. Preferentemente, dichos poliésteres hidrófobos son polímeros biodegradables según la norma EN 13432.

Los poliésteres alifáticos de tipo diácidos-diol comprenden diácidos alifáticos y dioles alifáticos, mientras que los poliésteres alifáticos-aromáticos de tipo diácidos-diol tienen una parte aromática que comprende principalmente ácidos aromáticos polifuncionales, estando constituida dicha parte alifática por diácidos alifáticos y dioles alifáticos.

Los poliésteres alifáticos aromáticos de tipo diácidos-diol se caracterizan preferentemente por un contenido de ácidos aromáticos comprendido entre el 30% y el 90% en moles, preferentemente entre el 45% y el 70% en moles con respecto al componente ácido.

Preferentemente, los ácidos aromáticos polifuncionales pueden ser, ventajosamente, compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, preferentemente ácido tereftálico.

Los ácidos aromáticos polifuncionales también pueden seleccionarse entre los ácidos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos, entre los que resultan preferidos el ácido 2,5-furanodicarboxílico y sus ésteres. Son particularmente preferidos los poliésteres alifáticos-aromáticos de tipo diácidos-diol en los que el componente diácido aromático comprende una mezcla de compuestos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico y ácidos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos.

Los diácidos alifáticos de los poliésteres alifáticos-aromáticos de tipo diácidos-diol son ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, sus ésteres y sus mezclas. Entre estos, resultan preferidos el ácido adípico y los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, y entre estos son particularmente preferentes los ácidos dicarboxílicos procedentes de fuentes renovables, tales como ácido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido brasílico, y sus mezclas.

Entre los ejemplos de dioles alifáticos en poliésteres de tipo diácidos-diol se encuentran los siguientes: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroiditol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y sus mezclas. Entre estos, son particularmente preferentes el 1,4-butanodiol, el 1,3-propanodiol y el 1,2-etanodiol, y sus mezclas.

Entre los poliésteres de tipo diácidos-diol, son particularmente preferidos los copoliésteres alifáticos/aromáticos, tales como por ejemplo tereftalato-co-sebacato de polibutileno, tereftalato-co-azelato de polibutileno, tereftalato-co-brasilato de polibutileno, tereftalato-co-adipato de polibutileno, tereftalato-co-succinato de polibutileno y tereftalato-co-glutarato de polibutileno, y poliésteres alifáticos, tales como por ejemplo succinatos de polialquileno y, en particular, el succinato de polibutileno y sus copolímeros con ácido adípico y ácido láctico.

En una forma de realización particularmente preferida, los poliésteres hidrófobos que forman la fase continua de las composiciones según la presente invención se seleccionan entre poliésteres con un módulo elástico menor de 200 MPa y un alargamiento a la rotura mayor del 500% (medido en una película de 20-30 μm a 23°C, 50% de HR y $V_0 = 50$ mm/min según la norma ASTM D882), tales como poliésteres alifáticos aromáticos de diácidos/dioles del tipo descrito en las solicitudes de patente EP 559 785 (Eastman), EP 792 309 (BASF) y WO 2006/097353 (Novamont), o poliésteres alifáticos de diácidos/dioles del tipo descrito en la patente EP 1 117 738, incorporándose en la presente memoria la descripción de dichas solicitudes de patente. También son particularmente preferidas las composiciones que comprenden más de uno de los anteriores poliésteres alifáticos-aromáticos y alifáticos.

En cuanto a dicha por lo menos una fase dispersa que comprende por lo menos un polímero de origen vegetal, este último se selecciona ventajosamente entre almidón, celulosa, lignina, polisacáridos tales como los pululanos, alginatos, quitina, quitosanos, cauchos naturales, ácido de colofonia, dextrina, sus mezclas y sus derivados, tales como ésteres o éteres. La celulosa y el almidón también pueden ser modificados y, a este respecto, pueden mencionarse, por ejemplo, los ésteres de celulosa o almidón con un grado de sustitución comprendido entre 0,2 y 2,5. También es posible utilizar ligninas termoplásticas. Entre los polímeros de origen vegetal, resulta

particularmente preferido el almidón.

5 En la presente memoria, el término almidón se refiere a todos los tipos de almidón, esto es: harina, almidón natural, almidón química y/o físicamente modificado, almidón hidrolizado, almidón desestructurado, almidón gelatinizado, almidón plastificado, almidón termoplástico y mezclas de los mismos.

Son particularmente preferidas, según la presente invención, los almidones como el almidón de patata, maíz, tapioca y guisante, etcétera.

10 Se han revelado particularmente ventajosos los almidones capaces de desestructurarse fácilmente y que tienen pesos moleculares iniciales elevados, tales como el almidón de patata.

15 En cuanto al almidón desestructurado, se hace referencia en la presente memoria al contenido de las patentes EP 0 118 240 y EP 0 327 505, en las que se ha procesado almidón de tal modo que no presenta sustancialmente las llamadas "cruces de Malta" observado al microscopio óptico con luz polarizada, ni los llamados "fantasmas" observado al microscopio óptico con contraste de fases.

20 Ventajosamente, se puede utilizar más de un polímero de origen vegetal en las composiciones biodegradables polifásicas según la presente invención. Son particularmente preferidas las mezclas que contienen almidón y, como mínimo, otro polímero de origen vegetal.

25 Finalmente, en cuanto a la otra fase dispersa de polímero rígido, es posible utilizar polihidroxicanoatos, tales como ácido poliláctico y ácido poliglicólico. Son particularmente preferentes los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen por lo menos un 75% de ácido L-láctico o D-láctico, o combinaciones de los mismos, con un peso molecular M_w mayor de 70.000 y un módulo mayor de 1.500 MPa. Estos polímeros también pueden ser plastificados.

30 En las composiciones biodegradables polifásicas según la presente invención, el plastificante comprende por lo menos 75%, y preferentemente por lo menos 90% en peso, con respecto al peso total de dicho plastificante, de una mezcla de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.

35 Preferentemente, dicho plastificante tiene un punto de inflamación, es decir, la temperatura mínima a la que se puede vaporizar y formar una mezcla inflamable en el aire, $> 220^\circ\text{C}$, y un punto de combustión, es decir, la temperatura a la que el vapor continúa ardiendo tras haber sido encendido, $> 250^\circ\text{C}$, y un punto de ebullición mayor de 200°C a 1,3 mbar.

Ventajosamente, la mezcla mencionada anteriormente comprende más del 50% en peso y preferentemente más del 80% en peso de diglicerol con respecto a la suma de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.

40 En el contexto de la presente invención, el nombre diglicerol se refiere a todos los compuestos derivados de la condensación de dos moléculas de glicerol, tales como alfa-alfa-diglicerol, alfa-beta-diglicerol, beta-beta-glicerol y los diversos isómeros cíclicos y mezclas de los mismos.

45 En cuanto al diglicerol, comprende preferentemente por lo menos 70% en peso de alfa-alfa-diglicerol.

50 Una característica sorprendente de este plastificante en comparación con la glicerina es que la fluidez de la composición y su procesabilidad no cambian sustancialmente ni siquiera con cambios significativos en su concentración con respecto al polímero de origen vegetal, y se garantiza en todo momento una isotropía sustancial de las películas producidas en cuanto a la forma de la fase dispersa. Además, no se producen problemas con los humos en los entornos de producción de las películas y no deben realizarse paradas frecuentes para la limpieza de las máquinas durante la producción industrial de las películas. La cantidad de plastificante está comprendida entre 2% y 70% en peso con respecto al peso de polímero de origen vegetal, preferentemente entre 5% y 50% en peso, y más preferentemente entre 7% y 45% en peso con respecto al polímero de origen vegetal.

55 Entre los plastificantes que pueden utilizarse en las composiciones según la presente invención, además de las mezclas descritas anteriormente, se encuentran, por ejemplo, los descritos en el documento WO 92/14782. El complemento hasta el 100% de las mezclas descritas anteriormente puede ser cualquier otro plastificante que permita que el plastificante total tenga preferentemente un punto de ebullición mayor de 200°C a 1,3 mbar, un punto de inflamación $> 220^\circ\text{C}$ y un punto de combustión $> 250^\circ\text{C}$. El contenido de glicerina debe ser lo más bajo posible y, en cualquier caso, menor del 10% de la mezcla total de plastificantes de punto de ebullición elevado. Naturalmente, también se pueden incorporar en estas composiciones biodegradables diversos aditivos, tales como antioxidantes, estabilizadores de UV, estabilizadores térmicos y de hidrólisis, pirorretardantes, agentes de liberación controlada, sustancias de relleno inorgánicas y orgánicas, por ejemplo fibras naturales, agentes antiestáticos, humectantes, colorantes, lubricantes o agentes potenciadores de la compatibilidad entre las distintas fases.

65 Las composiciones según la presente invención son biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432.

También pueden añadirse extensores de cadena, tales como peróxidos, monoepóxidos, diepóxidos y poliepóxidos, acrilatos de poliepóxido y sus copolímeros con estireno, oligómeros de carbodiimida alifáticos, aromáticos o alifáticos-aromáticos, y polímeros, isocianatos, isocianuratos y combinaciones de los mismos, anhídridos y polianhídridos que potencian la compatibilidad entre el polímero de origen vegetal y los otros polímeros de la composición.

Las composiciones biodegradables polifásicas según la presente invención son particularmente adecuadas para la producción de películas, bolsas y envolturas en general, si se extruyen y se someten a termoconformado, a laminado con cartón, aluminio, plástico y bioplástico, o se les practican múltiples perforaciones. En particular, las películas producidas con las composiciones biodegradables polifásicas según la presente invención se han revelado particularmente adecuadas para la producción de bolsas y envolturas capaces de soportar grandes pesos.

La presente invención se ilustra a continuación haciendo referencia a algunos ejemplos no limitativos de la misma.

Ejemplos

Tabla 1 - Composiciones con el plastificante "Mezcla 1"

Ejemplo	Almidón	Ecoflex®	Ecopla®	Mezcla 1	Lubricante
1-1	15,5	67	12	1,55	0,3
1-2	15,5	67	12	2,33	0,3
1-3	15,5	67	12	3,1	0,3
1-4	15,5	67	12	4,65	0,3
1-5	15,5	67	12	6,2	0,3

Tabla 2 - Composiciones con el plastificante "Mezcla 2"

Ejemplo	Almidón	Ecoflex®	Ecopla®	Mezcla 2	Lubricante
2-1	15,5	67	12	3,1	0,3
2-2	15,5	67	12	4,65	0,3
2-3	15,5	67	12	6,2	0,3

Tabla 3 - Composiciones con el plastificante "Referencia"

Ejemplo	Almidón	Ecoflex®	Ecopla®	Referencia	Lubricante
3	15,5	67	12	3,1	0,3

Si no se indica explícitamente, las cantidades se expresan en partes.

Mezcla 1: 80% de diglicerol (84% de alfa-alfa-glicerol, 14% de alfa-beta-glicerol, 2% de beta-beta-glicerol), 10% de triglicerol, 3% de tetraglicerol y 7% de glicerol. Punto de ebullición: 205°C a 1,3 mbar.

Mezcla 2: 47% de triglicerol, 27% de diglicerol, 15% de tetraglicerol, 5% de pentaglicerol, 2% de hexaglicerol, 1% de heptaglicerol, 1% de glicerol.

Referencia: 100% de glicerol.

Almidón: almidón de maíz nativo (que contiene un 11% en peso de agua)

Ecoflex®: adipato-co-tereftalato de polibutileno, producido por BASF.

Ecopla®: ácido poliláctico, producido por Cargill.

Las composiciones indicadas en las tablas 1-3 se introdujeron en una extrusora de corrotación con L/D = 36 y 60 mm de diámetro con 9 zonas de calentamiento.

Los parámetros de extrusión fueron los siguientes:

RPM: 140

Productividad: 40 kg/hour

Perfil térmico: 60-140-175-180x4-155x2°C

Relación de diámetros del husillo (diám. máx./diám. mín.): 1,31 - 1,35

Contenido final de agua del granulado: 0,8%

ES 2 576 192 T3

Las composiciones de la tabla 1 se convirtieron en película en una máquina Ghioldi 40 mm, separación de matriz = 1 mm, productividad 20 kg/h, a fin de obtener películas con un espesor de 20 μm y 40 μm .

- 5 A continuación, las películas de 20 μm se sometieron a ensayos mecánicos de acuerdo con las normas ASTM D882 (ensayo de tracción a 23°C, humedad relativa del 55% y $V_0 = 50 \text{ mm/min}$) y ASTM D1922 (desgarro a 23°C y humedad relativa del 55%).

Los resultados se indican en las tablas 4 y 5.

- 10 Tabla 4 - Propiedades mecánicas de acuerdo con la norma ASTM D882 (resistencia a la tracción a 23°C, humedad relativa del 55% y $V_0 = 50 \text{ mm/min}$)

Muestra		σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)	E_{nb} (kJ/m ²)
1-2	MD	29	365	300	3.805
	TD	24	687	226	4.927
1-3	MD	27	357	317	3.335
	TD	26	707	203	5.341
1-5	MD	25	347	259	3.044
	TD	24	693	125	4.371
3	MD	29	254	400	2.494
	TD	27	738	248	5.672

- 15 Tabla 5 - Propiedades mecánicas de acuerdo con la norma ASTM D1922 (desgarro a 23°C y humedad relativa del 55%)

Muestra		Resistencia al desgarro (N/mm)
1-1	MD	163
	TD	148
1-2	MD	195
	TD	155
1-3	MD	207
	TD	91
1-4	MD	162
	TD	80
1-5	MD	155
	TD	72
2-1	MD	182
	TD	94
2-2	MD	162
	TD	81
2-3	MD	135
	TD	75
3	MD	164*
	TD	50**

* el desgarro se desvía de la dirección impuesta en 90°; ** no muy tenaz, acercándose a quebradiza

- 20 A continuación, las películas obtenidas a partir de las composiciones según los ejemplos 2-1 y 3 se sometieron a un ensayo de migración en agua.

25 Todos los ensayos de migración se llevaron a cabo en un cilindro de 250 ml provisto de una tapa de vidrio esmerilado y que contenía como simulador 100 ml de agua de grado HPLC (agua (gradiente de HPLC) PAI de Panreac Química S.A.U.).

Antes de comenzar el ensayo de migración, el cilindro que contenía el simulador se introdujo en una cámara controlada con termostato a 20°C y se dejó en la misma hasta que el simulador alcanzó dicha temperatura.

- 30 De cada película se obtuvo una muestra con un tamaño de 70 x 80 mm. Cada muestra se pesó, a continuación se sumergió completamente en el simulador y se mantuvo en la cámara controlada con termostato a 20°C durante 24 horas.

Tras 24 horas, la muestra se retiró del simulador y se lavó con agua.

ES 2 576 192 T3

5 A continuación se concentraron 25 ml de simulador hasta un volumen final de 5 ml por calentamiento a 50°C en un pequeño flujo de aire y el contenido de plastificantes del simulador se determinó por cromatografía líquida utilizando un equipo HPLC Accela 600 Thermo provisto de una columna cromatográfica Hamilton HC-75 y un detector de índice de refracción. El eluyente consistió en agua con un caudal de 0,5 ml/min. El sistema se controló con termostato a 85°C

Los resultados se muestran en la siguiente tabla 6.

10

Tabla 6 - Ensayo de migración en agua (20°C, 24 horas).

Ejemplo	plastificante	% de plastificante migrado en agua*
2-1	Mezcla 2	21
3	Referencia	100

* calculado como porcentaje en peso con respecto al peso total de plastificantes en las muestras

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composiciones biodegradables polifásicas que presentan una buena resistencia al envejecimiento, que comprenden:
- (a) una fase continua que comprende por lo menos un poliéster hidrófobo,
 (b) por lo menos una fase dispersa que comprende por lo menos un polímero de origen vegetal,
- 10 en las que el poliéster hidrófobo de la fase continua es incompatible con el polímero de origen vegetal, estando dichas composiciones caracterizadas por que comprenden 2-70% en peso, con respecto al peso del polímero de origen vegetal, de un plastificante que comprende por lo menos 75% en peso, con respecto al peso total de dicho plastificante, de una mezcla de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol,
- 15 estando dichas composiciones caracterizadas además por que dicho poliéster hidrófobo de dicha fase continua (a) es seleccionado de entre poliésteres que presentan un módulo de elasticidad inferior a 200 MPa y un alargamiento en rotura superior a 500%, medidos sobre una película de 20 a 30 micras a 23°C, 50% de HR y Vo = 50 mm/min según la norma ASTM D882.
- 20 2. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 1, que comprenden:
- (a) en cuanto a la fase continua, por lo menos un poliéster hidrófobo en un porcentaje de entre 98 y 45% en peso con respecto a la suma de los componentes (a) y (b),
- 25 (b) en cuanto a la fase dispersa, por lo menos un polímero de origen vegetal en un porcentaje entre 2 y 55% en peso con respecto a la suma de los componentes (a) y (b).
- 30 3. Composiciones biodegradables polifásicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en las que el poliéster hidrófobo es de tipo diácidos-diol.
4. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 3, en las que dicho poliéster hidrófobo de tipo diácidos-diol es alifático-aromático.
- 35 5. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 4, en las que dicho poliéster hidrófobo alifático-aromático de tipo diácido/diol está caracterizado por que presenta un contenido en ácido aromático de entre 30 y 90% en moles con respecto al componente ácido.
- 40 6. Composiciones biodegradables polifásicas según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en las que el poliéster alifático-aromático de tipo diácido/diol contiene, como ácido alifático, un ácido seleccionado de entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanoico y ácido brasílico, sus ésteres y sus mezclas.
- 45 7. Composiciones biodegradables polifásicas según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en las que el poliéster alifático-aromático de tipo diácido/diol contiene, como ácido aromático de tipo ácido ftálico, un ácido dicarboxílico aromático heterocíclico o sus mezclas.
- 50 8. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 7, en las que dicho ácido aromático de tipo ácido ftálico es el ácido tereftálico.
9. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 7, en las que dicho ácido dicarboxílico aromático heterocíclico es el ácido 2,5-furanodicarboxílico.
- 55 10. Composiciones biodegradables polifásicas según las reivindicaciones 1 a 9, en las que el poliéster hidrófobo es biodegradable según la norma EN 13432.
11. Composiciones biodegradables polifásicas según cada una de las reivindicaciones 1 a 10, en las que la fase dispersa de polímero de origen vegetal comprende almidón.
- 60 12. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 11, en las que el almidón es harina, almidón natural, almidón química y/o físicamente modificado, almidón hidrolizado, almidón desestructurado, almidón gelatinizado, almidón plastificado, almidón termoplástico o mezclas de los mismos.
- 65 13. Composiciones biodegradables polifásicas según cada una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprenden otra fase dispersa de por lo menos un polímero rígido que presenta un módulo de Young de más de por lo menos 300% con respecto al del poliéster hidrófobo que forma la fase continua.
14. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 13, en las que dicho polímero rígido está

comprendido entre 1 y 40%, preferentemente entre 2 y 30%, y más preferentemente entre 5 y 25% en peso con respecto al peso total de la composición.

5 15. Composiciones biodegradables polifásicas según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, en las que dicho polímero rígido es un polihidroxialcanoato.

10 16. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 15, en las que el polihidroxialcanoato es un polímero o copolímero de ácido poliláctico que contiene por lo menos 75% de ácido L-láctico o D-láctico, o combinaciones de los mismos, que presenta un peso molecular M_w superior a 70.000 y un módulo superior a 1.500 MPa.

17. Composiciones biodegradables polifásicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en las que el plastificante comprende por lo menos 90% de una mezcla de diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.

15 18. Composiciones biodegradables polifásicas según la reivindicación 17, en las que dicha mezcla contiene más de 50% en peso de diglicerol con respecto a la suma de di-, tri- y tetraglicerol.

20 19. Composiciones biodegradables polifásicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en las que el diglicerol comprende por lo menos 70% en peso de diglicerol alfa-alfa.

20. Película producida utilizando composiciones biodegradables polifásicas según cada una de las reivindicaciones 1 a 19.

25 21. Bolsas y envolturas en general, extrudidas y termoconformadas, laminadas con cartón, aluminio, plásticos y bioplásticos, con perforaciones múltiples, producidas utilizando la película según la reivindicación 20.