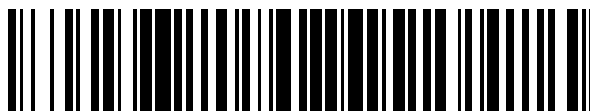


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 530**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)
B29C 71/02 (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)
B29C 51/42 (2006.01)
B29C 51/00 (2006.01)
B29K 105/00 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2013 E 13709785 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2817373**

54 Título: **Composición polimérica biodegradable para la fabricación de artículos que presentan una temperatura de deformación bajo carga elevada**

30 Prioridad:

20.02.2012 IT MI20120250

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

06.09.2016

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

MARINI, NICOLA y
RALLIS, ANGELOS

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 581 530 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 polimérica biodegradable para la fabricación de artículos que presentan una temperatura de deformación bajo carga elevada

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica biodegradable particularmente adecuada para su utilización en la fabricación de artículos con una temperatura de deformación bajo carga (HDT) elevada mediante moldeo por inyección y termoconformado.

10 La presente invención también se refiere al procedimiento de producción de dicha composición y a los artículos obtenidos mediante el mismo.

15 El ácido poliláctico es un poliéster termoplástico biodegradable procedente de una fuente renovable. Sus propiedades mecánicas lo convierten en un candidato ideal para la sustitución de los polímeros termoplásticos convencionales, especialmente en aplicaciones en las que se exige una rigidez elevada, como por ejemplo en la fabricación de cubiertos desechables, recipientes rígidos o tapas para envases de bebidas.

20 A pesar del hecho de que el ácido poliláctico se puede utilizar en los equipos convencionales con unas modificaciones mínimas, algunas de sus propiedades han propiciado que hasta el momento no se haya utilizado ampliamente y de forma general como sustituto para los materiales termoplásticos convencionales.

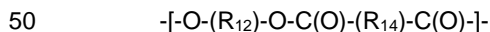
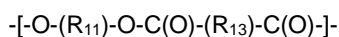
25 En el sector del moldeo por inyección, por ejemplo, una de las mayores dificultades asociadas al uso del ácido poliláctico y sus composiciones con otros polímeros biodegradables reside en la elevada tendencia de los artículos preparados con los mismos a deformarse si se someten a cargas elevadas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Esto se debe a que, en los artículos obtenidos mediante procesos de producción convencionales de moldeo por inyección, el ácido poliláctico está presente mayoritariamente como un polímero amorfo, que por consiguiente sólo es rígido muy por debajo de su temperatura de transición vítrea, de aproximadamente 60°C. Típicamente, esta tendencia se suaviza aumentando el porcentaje de cristalinidad del ácido poliláctico, por ejemplo, sometiendo los artículos a tratamientos térmicos de recocido. Sin embargo, aunque esta técnica da lugar a un aumento sustancial de la temperatura de deformación bajo carga del artículo, también da lugar a su deformación. En consecuencia, deben adoptarse precauciones especiales durante las fases de diseño y producción de dichos artículos, lo que tiene un efecto negativo en su capacidad de procesamiento industrial.

35 Por lo tanto, considerando lo expuesto anteriormente, sería deseable disponer de una composición biodegradable que contenga ácido poliláctico y que pueda transformarse de forma económica y productiva en artículos con una temperatura de deformación bajo carga elevada sin que resulte afectada su estabilidad dimensional.

40 En particular, la presente invención se refiere a una composición polimérica biodegradable para la producción de artículos con una temperatura de deformación bajo carga elevada, que comprende:

i) 50-95% en peso, preferentemente el 60-90% y aún más preferentemente 68-87% en peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii, de un poliéster de ácido láctico;

45 ii) 5-50% en peso, preferentemente el 10-40% y aún más preferentemente 13-32% en peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii, de por lo menos un poliéster alifático-aromático (AAPE) que comprende un componente dicarboxílico y un componente diol, que comprenden las siguientes unidades estructurales:



55 en las que el componente diol comprende unidades $-O-(R_{11})-O-$ y $-O-(R_{12})-O-$ derivadas de dioles, donde R_{11} y R_{12} son iguales o diferentes y se seleccionan dentro del grupo que comprende alquilenos C2-C14, cicloalquilenos C5-C10, oxialquilenos C2-C12, grupos heterocíclicos y mezclas de los mismos, en las que el componente dicarboxílico comprende unidades $-C(O)-(R_{13})-C(O)-$ derivadas de diácidos alifáticos, y unidades $-C(O)-(R_{14})-C(O)-$ derivadas de diácidos aromáticos, donde R_{13} se selecciona dentro del grupo que comprende alquilenos C0-C20 y mezclas de los mismos, y el porcentaje molar de las unidades derivadas de los diácidos aromáticos es mayor del 50% y menor o igual al 70% en moles del componente dicarboxílico.

60 iii) 1-25% en peso, más preferentemente el 4-15% en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica biodegradable, de fibras de celulosa;

65 iv) el 1-10% en peso, preferentemente el 2-6% en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica biodegradable, de un agente nucleante seleccionado entre poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno, talco y mezclas de los mismos.

En cuanto al poliéster de ácido láctico, se selecciona ventajosamente entre ácido poli-L-láctico, ácido poli D-láctico y el estereocomplejo de ácido poli-D,L-láctico, o mezclas de los mismos.

5 Los polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen, por lo menos, 95% en peso de unidades repetitivas derivadas de ácido L-láctico o ácido D-láctico o sus combinaciones, con un peso molecular M_w mayor de 50.000 y una viscosidad de cizallamiento comprendida entre 50 Pa·s y 500 Pa·s, preferentemente de 100-300 Pa·s (medida según la norma ASTM D3835 a $T = 190^\circ\text{C}$, velocidad de cizalla = 1.000 s^{-1} , $D = 1 \text{ mm}$, $L/D = 10$) son particularmente preferentes.

10 En una forma de realización particularmente preferida, el poliéster de ácido láctico comprende el 98% en peso de unidades derivadas de ácido L-láctico, el 2% de unidades repetitivas derivadas de ácido D-láctico, tiene un punto de fusión comprendido entre 160°C y 170°C , una temperatura de transición vítrea (T_g) comprendida dentro del intervalo $55-65^\circ\text{C}$ y un MFR (medido de acuerdo con la norma ASTM-D1238 a 190°C y 2,16 kg) comprendido dentro del intervalo 10-60 g/10 min, preferentemente 30-40 g/10 min.

15 El proceso de producción del poliéster de ácido láctico según la presente invención puede tener lugar de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, este poliéster se puede obtener ventajosamente mediante una reacción de polimerización abriendo el anillo de la lactida.

20 En cuanto al poliéster alifático-aromático AAPE, el componente dicarboxílico comprende unidades derivadas de diácidos alifáticos y diácidos aromáticos del tipo descrito anteriormente.

25 Entre los diácidos alifáticos, son particularmente preferidos el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido brasílico, el ácido hexadecanodioico y el ácido octadecanodioico. Las mezclas de estos diácidos también son particularmente útiles.

También están incluidos los diácidos que tienen insaturaciones en la cadena, tales como el ácido itacónico y el ácido maleico.

30 En cuanto a los diácidos aromáticos, en el poliéster alifático-aromático AAPE, estos se seleccionan ventajosamente entre compuestos dicarboxílicos aromáticos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, y compuestos dicarboxílicos heterocíclicos aromáticos y sus ésteres, y mezclas de los mismos. Preferentemente, dichas mezclas comprenden hasta el 30% en moles de diácidos dicarboxílicos aromáticos de tipo ácido ftálico.

35 En cuanto a los compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, son ventajosamente de origen renovable, refiriéndose dicho término a los productos obtenidos de fuentes que, por sus características intrínsecas, se regeneran en la naturaleza o no son agotables en la escala de una vida humana y, por extensión, cuyo uso no perjudica a los recursos naturales para las generaciones futuras. La utilización de productos de origen renovable también ayuda a reducir el CO_2 atmosférico y la utilización de recursos no renovables. Un ejemplo típico de fuente renovable son los cultivos vegetales.

40 En cuanto a los diácidos aromáticos dicarboxílicos de tipo ácido ftálico, es particularmente preferente el ácido tereftálico, mientras que, en lo que respecta a los compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, es particularmente preferente el ácido 2,5-furanodicarboxílico.

45 El contenido de unidades derivadas de diácidos aromáticos en el poliéster alifático-aromático AAPE es de 40-70%, preferentemente superior a 50% y más preferentemente de 55-60% en moles con respecto al contenido total en moles de diácidos.

50 En cuanto al componente diol del poliéster alifático-aromático AAPE, deriva de dioles seleccionados preferentemente entre 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, propilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroinitol, ciclohexanodiol, ciclohexanometanodiol y sus mezclas. Entre los dioles, son particularmente preferentes el 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol y sus mezclas.

55 El poliéster alifático-aromático AAPE puede contener, por lo menos, un hidroxiaácido en una cantidad comprendida dentro del 0-49%, preferentemente dentro del 0-30% en moles, con respecto a los moles de ácido dicarboxílico alifático, además de los monómeros de base. Entre los ejemplos de hidroxiaácidos adecuados se incluyen el ácido glicólico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxicaproico, el ácido 9-hidroxinonanoico, el ácido láctico o las lactidas. Los hidroxiaácidos pueden insertarse en la cadena como tales o pueden hacerse reaccionar previamente con diácidos o dioles.

60 También se pueden añadir, en cantidades no superiores a 10%, moléculas largas con dos grupos funcionales, incluidas las moléculas con un grupo funcional que no se encuentra en posición terminal. Entre los ejemplos se incluyen ácidos diméricos, ácido ricinoleico y ácidos que incorporan grupos funcionales epoxi, y también

polioxiétilenos con un peso molecular comprendido entre 200 y 10.000.

También pueden estar presentes aminas, aminoácidos y aminoalcoholes en porcentajes de hasta el 30% en moles con respecto a todos los demás componentes.

5 En el procedimiento de preparación del poliéster alifático-aromático AAPE, se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas con múltiples grupos funcionales en una cantidad comprendida entre 0,1% y 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualquier hidroxiaácido) a fin de obtener productos ramificados. Entre los ejemplos de dichas moléculas se incluyen el glicerol, el pentaeritritol, el trimetilolpropano, el ácido cítrico, el dipentaeritritol, el monoanhidrosorbitol, el monohidromanitol, los triglicéridos de ácidos, los poligliceroles, etc.

10 En una forma de realización particularmente preferida, el poliéster alifático-aromático AAPE es biodegradable en el sentido de la norma EN 13432.

15 Preferentemente, el peso molecular M_n del poliéster alifático-aromático AAPE es mayor de 30.000. En cuanto al índice de polidispersidad de los pesos moleculares M_w/M_n , está comprendido preferentemente entre 1,5 y 10.

20 Los pesos moleculares M_n y M_w se pueden medir por cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación se puede llevar a cabo con un sistema cromatográfico mantenido a 40°C, utilizando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula de 5 μm y porosidades de 500 Å, 1.000 Å y 10.000 Å, respectivamente), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (caudal de 1 ml/min) y poliestireno como patrón de referencia.

25 El índice de fluidez (MFR) del poliéster alifático-aromático AAPE está comprendido preferentemente entre 500 g/10 min y 1 g/10 min, más preferentemente entre 100 g/10 min y 5 g/10 min, aún más preferentemente entre 50 g/10 min y 6 g/10 min (medición realizada a 190°C/2,16 kg, de acuerdo con la norma ASTM D1238-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer").

30 Preferentemente, el poliéster alifático-aromático AAPE tiene una viscosidad inherente (medida con un viscosímetro Ubbelohde para disoluciones de concentración 0,2 g/dl en CHCl_3 a 25°C) mayor de 0,4 dl/g, preferentemente comprendida entre 0,4 dl/g y 2 dl/g, más preferentemente comprendida entre 0,7 dl/g y 1,5 dl/g.

El poliéster alifático-aromático AAPE puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio, siendo preferido este último.

35 El proceso de producción del poliéster alifático-aromático AAPE puede tener lugar de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, dicho poliéster se puede obtener ventajosamente mediante una reacción de policondensación. Ventajosamente, el proceso de polimerización del poliéster se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador adecuado. Entre dichos catalizadores adecuados se pueden mencionar, a modo de ejemplo, compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados del ácido estanoico, compuestos de titanio, por ejemplo, ortobutiltitanato, compuestos de aluminio, por ejemplo Al-triisopropilo, y compuestos de antimonio y zinc.

45 El poliéster alifático-aromático AAPE también se puede obtener por un proceso de extrusión reactiva a partir de un poliéster precursor (PP), que comprende unidades derivadas de, por lo menos, un diácido y, por lo menos, un diol sustancialmente lineal con un MFI de 5-30 dl/g a 190°C y 2,16 kg, con un peso molecular promedio en peso M_w , medido por GPC, de 60.000-120.000 y un contenido de sitios activos, tales como insaturaciones, en una cantidad de 0,1-1% en moles y/o grupos ácido terminales en una cantidad de 10-200 meq de KOH, llevándose a cabo dicho procedimiento de extrusión reactiva a través de la adición de un compuesto seleccionado entre peróxidos, epóxidos o carbodiimidas, tales como los mencionados anteriormente.

50 Si dicho proceso de extrusión reactiva se lleva a cabo usando peróxidos, estos se utilizan en cantidades de 0,001-0,2%, y preferentemente de 0,01-0,1% en peso, con respecto a la suma de los polímeros suministrados al proceso de extrusión reactiva.

55 En cuanto a la adición de epóxidos, estos se utilizan, preferentemente, en una cantidad de 0,1-2%, más preferentemente de 0,2-1% en peso, con respecto a la suma de los polímeros suministrados al proceso de extrusión reactiva.

60 Si se utilizan carbodiimidas, se utilizan, preferentemente, en una cantidad de 0,05-2%, más preferentemente de 0,1-1% en peso, con respecto a la suma de los polímeros suministrados al proceso de extrusión reactiva.

También se pueden utilizar mezclas de dichos peróxidos, epóxidos y carbodiimidas.

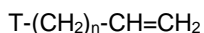
65 Preferentemente, dicho poliéster precursor PP tiene un MFI de 5-30 g/10 min, y más preferentemente de 7-20 g/10 min, a 190°C y 2,16 kg, una viscosidad de cizallamiento de 400-900 Pa·s y un peso molecular promedio en peso M_w de preferentemente 100.000-130.000.

Preferentemente, dicho poliéster precursor PP tiene un contenido de insaturaciones del 0,1-0,8%, y más preferentemente del 0,2-0,7% en moles.

5 Las insaturaciones pueden generarse in situ durante la etapa de polimerización o el procesamiento del poliéster precursor PP, o mediante la inserción de monómeros insaturados adecuados o terminaciones de cadena insaturadas.

Son particularmente preferidos los poliésteres precursores PP con insaturaciones terminales.

10 Entre las terminaciones de cadena insaturadas, resultan preferidas las que presentan la siguiente estructura:



15 en la que "T" es un grupo que puede reaccionar con grupos carboxilo y/o hidroxilo, por ejemplo, un grupo hidroxilo, carboxilo, amina, amida o estéreo, y "n" es un número entero comprendido entre 0 y 13.

Dichos terminadores de cadena insaturados también se pueden utilizar en forma de mezcla.

20 En cuanto a "T", es preferentemente un grupo hidroxilo o carboxilo.

Preferentemente, el número entero "n" está comprendido entre 1 y 13, más preferentemente entre 3 y 13, y aún más preferentemente es 8 o 9.

25 Entre los terminadores de cadena insaturados particularmente preferidos se incluyen el ácido omega-undecenoico, el alcohol omega-undecenílico y sus mezclas.

30 La presencia de insaturaciones y/o aductos derivados de su reacción tras la extrusión reactiva se puede determinar por diferentes métodos bien conocidos por los expertos en la materia, tal como espectroscopía de RMN, o por reacciones de metanólisis de la cadena polimérica asociadas con métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

35 Los expertos en la materia podrán identificar fácilmente las estructuras relacionadas con las insaturaciones como tales o los aductos derivados de su reacción tras la extrusión reactiva.

En cuanto a la medición del contenido de insaturaciones por RMN, se puede llevar a cabo por RMN de ¹H a 300 MHz utilizando una secuencia de impulsos de adquisición caracterizada por una fase de pulso de 30°, un amplitud espectral = 4 kHz, un retraso de 5 segundos y la realización de 6.000 barridos.

40 Preferentemente, el poliéster alifático-aromático AAPE se puede obtener por un proceso de extrusión reactiva a partir de un poliéster precursor PP con un contenido de grupos ácido terminales de 35-150 meq de KOH/kg de poliéster.

45 El contenido de grupos ácido terminales se puede medir como sigue: se introducen 1,5-3 g del poliéster en un matraz de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Cuando el poliéster se ha disuelto completamente, se añaden 25 ml de 2-propanol e, inmediatamente antes del análisis, 1 ml de agua desionizada. La solución obtenida se valora frente a una solución previamente estandarizada de KOH en etanol. Se utiliza un indicador apropiado, tal como un electrodo de vidrio para valoraciones ácido-base en disolventes no acuosos, a fin de determinar el punto final de la valoración. El contenido de grupos ácido terminales se calcula a partir del consumo de solución de KOH en etanol según la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de grupos ácido terminales (meq KOH/kg de polímero)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

55 en la que: V_{eq} = ml de solución de KOH en etanol en el punto final de la valoración de la muestra;

V_b = ml de solución de KOH en etanol necesarios para alcanzar un pH = 9,5 en la valoración del blanco;

60 T = concentración de la solución de KOH en etanol expresada en moles/litro;

P = peso de la muestra en gramos.

El proceso de producción del poliéster precursor PP puede tener lugar de acuerdo con cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica descrito anteriormente.

La composición polimérica biodegradable según la presente invención comprende el 1-25% en peso de fibra de celulosa, más preferentemente el 4-15% en peso. De hecho, se ha descubierto que dicho contenido de fibras de celulosa tiene el efecto de mejorar las propiedades de la composición polimérica, permitiendo su utilización en la fabricación de artículos con una temperatura de deformación bajo carga elevada y, en particular, una estabilidad dimensional elevada.

El término "estabilidad dimensional" se refiere a la capacidad de un objeto de mantener su forma original a lo largo del tiempo o después de ser sometido a tratamientos de recocido, tales como los descritos a continuación.

Sorprendentemente, también se ha descubierto que la utilización de fibras de celulosa con una relación longitud/diámetro (es decir, L/D) < 40, preferentemente L/D < 30, y aún más preferentemente L/D < 20, es particularmente ventajosa para las propiedades de la composición polimérica biodegradable según la presente invención, ya que, además de contribuir a las propiedades mencionadas anteriormente de estabilidad dimensional y temperatura de deformación bajo carga elevada, no da lugar a un aumento excesivo del módulo de elasticidad ni a reducciones significativas de la deformación de la composición polimérica biodegradable en caso de rotura, ni a una reducción apreciable de sus propiedades de flujo en estado fundido.

En cuanto a los agentes de nucleación de la composición polimérica biodegradable, se seleccionan entre poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno, talco y mezclas de los mismos.

En cuanto a los poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno, resultan preferidos los copolímeros de poli(succinato de 1,4-butileno) y poli(succinato de 1,4-butileno-co-alquilato de 1,4-butileno), siendo más preferente el poli(succinato de 1,4-butileno). En cuanto a los copolímeros de poli(succinato de 1,4-butileno-co-alquilato de 1,4-butileno), presentan ventajosamente una temperatura de cristalización mayor de 80°C, más preferentemente mayor de 90°C, aún más preferentemente mayor de 100°C. Las unidades repetitivas de alquilato de 1,4-butileno comprenden ventajosamente residuos de diácidos alifáticos C2-C20 y, entre los diácidos alifáticos C2-C20, son preferentes el ácido adípico, el ácido sebácico y el ácido azelaico, y mezclas de los mismos. Preferentemente, los poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno tienen un MFR (determinado de acuerdo con la norma ASTM 1238-10 a 190°C y 2,16 kg) mayor de 20 g/10 minutos, preferentemente mayor de 30 g/10 minutos.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el agente nucleante de la composición polimérica biodegradable comprende una mezcla de poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno y talco, comprendiendo dicha mezcla el 10-95% en peso, y más preferentemente el 30-85% en peso de dichos poliésteres. En una forma de realización particularmente preferente, el poliéster de dicha mezcla es poli(succinato de 1,4-butileno).

La composición polimérica según la presente invención también puede contener otro u otros aditivos, por ejemplo, sustancias de carga, agentes antiaglomerantes, agentes de reticulación, agentes de compatibilización, plastificantes, pigmentos y colorantes.

En cuanto a las sustancias de carga, pueden ser inorgánicas y/u orgánicas. Entre los ejemplos de sustancias de carga inorgánicas particularmente preferentes se incluyen: sepiolita, montmorillonita, carbonato de calcio, sílice, mica, caolín, dióxido de titanio y wollastonita.

El proceso de producción de la composición polimérica según la presente invención se puede llevar a cabo según cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Ventajosamente, la composición polimérica según la presente invención se produce mediante procesos de extrusión en los que los componentes se mezclan en estado fundido. Cuando se extruye la composición, los componentes se pueden suministrar juntos, o uno o más de entre ellos se puede suministrar por separado a lo largo de la extrusora. En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de producción de la composición polimérica biodegradable según la presente invención, los componentes i) a iv) se suministran juntos a la extrusora y, en tal caso, resulta particularmente preferente la utilización de fibras de celulosa con L/D < 40 a fin de obtener una distribución homogénea de las fibras.

Sin pretender limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la presencia de fibras de celulosa mejora la capacidad de procesamiento y la calidad del artículo moldeado sin que se formen líneas de soldadura visibles (dichas líneas de soldadura también se conocen como "líneas de unión").

La composición polimérica biodegradable según la presente invención es particularmente adecuada para su utilización en moldeo por inyección y termoconformado, y en la hilatura.

De hecho, sus propiedades le permiten ser utilizada para la fabricación de artículos moldeados por inyección o termoconformados con una temperatura de deformación bajo carga (HDT) elevada y una estabilidad dimensional elevada.

En la presente invención, la expresión “temperatura de deformación bajo carga (HDT) elevada” se refiere a una HDT mayor de 100°C cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM-D648 utilizando una carga de 0,455 MPa, o mayor de 63°C cuando se mide según la norma ASTM-D648 utilizando una carga de 1,82 MPa. Esto permite la utilización de los artículos moldeados por inyección o termoconformados sin que aparezcan deformaciones si se someten a cargas elevadas a temperaturas elevadas, y resulta particularmente ventajoso para la producción de cubiertos desechables, tazas, recipientes rígidos, tapas para la distribución de bebidas, preferentemente bebidas calientes, tapones y cubiertas, y envases para alimentos que se pueden recalentar en hornos convencionales y de microondas.

Por lo tanto, la composición polimérica biodegradable según la presente invención es particularmente adecuada para la fabricación de cubiertos desechables, tazas, recipientes rígidos, tapas para la dispensación de bebidas, bebidas calientes preferentemente, tapas y cubiertas, y envases para alimentos.

En cuanto al moldeo por inyección, la composición polimérica biodegradable según la presente invención tiene la ventaja adicional de que puede suministrarse a los equipos convencionales sin necesidad de cambios sustanciales en las condiciones normales de operación, en comparación con otros polímeros convencionales, tales como polietileno, polipropileno, poliestireno y ABS. Preferentemente, en el caso de objetos con un espesor máximo del orden de 1 milímetro, estos se pueden moldear utilizando una temperatura de fusión de 210°C, una presión oleodinámica de 80 bar, un tiempo de enfriamiento de 4 segundos y un tiempo de ciclo de 12 segundos.

En una forma de realización particularmente preferida, los artículos moldeados por inyección que comprenden la composición según la presente invención se someten a tratamientos de recocido en caliente a temperaturas comprendidas entre 70°C y 150°C. La presente invención también se refiere a artículos obtenidos mediante dichos tratamientos de recocido (conocidos como productos recocidos).

Estos tratamientos de recocido pueden llevarse a cabo, ventajosamente, en un ambiente no confinado a temperatura constante, por ejemplo, dentro de un horno. En este caso, los tratamientos de recocido se llevan a cabo, preferentemente, a temperaturas de 80-150°C y con tiempos de residencia de 30 s-60 min, preferentemente de 40 s-30 min y aún más preferentemente de 40 s-5 min, siendo este último particularmente ventajoso desde el punto de vista de la producción. Las condiciones específicas que deben aplicarse pueden variar dependiendo del tamaño del objeto que debe someterse al tratamiento de recocido y del grado de resistencia al calor exigido por la aplicación. En general, en el caso de objetos gruesos, resulta preferido utilizar temperaturas más elevadas y/o tiempos de residencia más largos.

Dichos tratamientos de recocido también se pueden realizar en un ambiente confinado, por ejemplo, en moldes precalentados a temperatura constante, preferentemente de 80-100°C, durante 1-5 minutos. Las condiciones específicas que deben aplicarse pueden variar dependiendo del tamaño del objeto que se somete al tratamiento de recocido. En general, en el caso de objetos gruesos, resulta preferente aplicar tiempos de residencia más largos.

La figura 1 y la figura 2 muestran, respectivamente, la vista frontal y la vista lateral de un tenedor fabricado con la composición biodegradable según la presente invención, donde “L” representa la longitud, “W” la anchura y “H” la altura del tenedor.

A continuación, la presente invención se ilustra mediante una serie de formas de realización que deben considerarse únicamente ilustrativas y no limitativas del alcance de la protección de la presente solicitud de patente.

Ejemplos

En los ejemplos descritos a continuación:

- 50 - La viscosidad de cizallamiento se midió utilizando un reómetro modelo Goettfert Rheotester 2000, según la norma ASTM-D3835, a una temperatura de 190°C, utilizando un capilar de entrada plana con $D = 1$ mm y $L/D = 10$.
- 55 - La temperatura de deformación bajo carga (HDT) se midió de acuerdo con la norma ASTM-D648 usando dos cargas diferentes, de 0,455 MPa y 1,82 MPa, en muestras de ensayo moldeadas de tipo “barra” (longitud 127 mm, anchura 12,7 mm, espesor 3,2 mm) utilizando un equipo modelo Ceast 6510 Test-A-Matic. Los valores de HDT se determinaron por triplicado para cada composición. El valor indicado corresponde a la media aritmética de los valores medidos.
- 60 - La estabilidad dimensional de las muestras de tipo “barra”: se midió en muestras de ensayo moldeadas de tipo “barra” (longitud 127 mm, anchura 12,7 mm, espesor 3,2 mm) utilizando un micrómetro modelo Mitutoyo Digimatic CD-20D con una precisión de $\pm 0,01$ mm. Los valores de estabilidad dimensional se determinaron por triplicado para cada composición. El valor indicado corresponde a la media aritmética de los valores medidos.
- 65

El método para medir la estabilidad dimensional comprende calcular el cambio dimensional porcentual (PDC) experimentado por el objeto tras el tratamiento de recocido.

El cambio dimensional porcentual (PDC) se determina mediante la siguiente fórmula:

5

$$PDC = [(D_f - D_0) / D_0] \times 100$$

donde:

10

D_f es el tamaño de la muestra de ensayo después del tratamiento, y

D_0 es su tamaño inicial.

15

Un valor positivo de PDC indica una expansión de la muestra de ensayo, mientras que un valor negativo indica su contracción.

En la presente invención, se han tenido en cuenta las longitudes y anchuras de las muestras de ensayo. Las muestras de ensayo con un PDC < 1% para los dos tamaños medidos se consideran dimensionalmente estables.

20

- La estabilidad dimensional de las muestras de tipo "tenedor": se midió en muestras de ensayo moldeadas de tipo "tenedor", tal como se muestra en las figuras 1 y 2 (longitud "L" 168,62 mm, anchura "W" 22,57 mm, altura "H" 14,36 mm) utilizando un calibrador digital modelo MIB (Alemania) con una resolución de 0,01 mm y un rango de medición de 0 ÷ 150 mm

25

El método para medir la estabilidad dimensional de las muestras de tipo "tenedor" comprende calcular el porcentaje medio de reducción de altura (APHR) experimentado por el objeto tras un tratamiento de recocido.

El porcentaje medio de reducción de altura (APHR) se determina mediante la siguiente fórmula:

30

$$APHR = \frac{\sum_{i=1}^n (PHR)_i}{n}$$

donde:

35

- n es el número total de dientes de un tenedor.
- $(PHR)_i$ es el porcentaje de reducción de la altura del extremo del iésimo diente de un tenedor y se calcula mediante la siguiente fórmula:

40

$$PHR = \frac{(H_0 - H_f)}{H_0} * 100$$

donde:

45

- H_0 es la altura de la punta del diente antes del recocido, medido con respecto a un plano de referencia
- H_f es la altura de la punta del mismo diente después del recocido, medido con respecto a dicho plano de referencia

50

y H_f y H_0 se miden de acuerdo con el siguiente procedimiento: antes del proceso de recocido, el tenedor se coloca en un plano horizontal liso (definido aquí como plano de referencia) con las puntas de los dientes hacia arriba. Utilizando el calibrador digital, se mide como H_0 la distancia vertical de las puntas de cada diente desde el plano de referencia. Por lo tanto, cada H_0 medida es la distancia vertical individual de cada punta de diente desde el plano de referencia del tenedor. A continuación, el tenedor se somete a recocido con las puntas de los dientes hacia arriba en el horno mencionado anteriormente y en las condiciones deseadas de temperatura y tiempo. Tras el recocido, el tenedor se enfría a temperatura ambiente y se deja reposar durante 24 horas. Tras 24 horas, el tenedor recocido se coloca sobre el plano de referencia con las puntas de los dientes hacia arriba. Utilizando el calibrador digital, se mide como H_f la distancia vertical de las puntas de cada diente desde el plano de referencia. Por consiguiente, cada valor medido de H_f representa la distancia vertical individual de cada punta de diente desde el plano de referencia del tenedor recocido.

60

- Las propiedades mecánicas se midieron según la norma ASTM D790-03 (método B), $V_0 = 13$ mm/min en muestras de ensayo estándar de tipo "barra" mediante un dinamómetro modelo Instron 4301. Se determinaron los valores siguientes: Módulo de elasticidad (en MPa), deformación a la rotura (como %) y resistencia a la rotura por tracción (en MPa).

5

Ejemplo 1

Tabla 1 - Composiciones del ejemplo 1

Ejemplo	PLA	AAPE	Agente antiaglomerante	Agente nucleante	Fibra de celulosa	Carga inorgánica	Estabilizador de hidrólisis
1	70,40	10,40	0,6	3	15	0,6	0,04

10

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

15
 PLA = ácido poliláctico que contiene el 98% de L-láctico y el 2% de D-láctico, punto de fusión $T_m = 165^\circ\text{C}$, peso molecular promedio en peso $M_w = 166.000$, viscosidad intrínseca = 0,97 dl/g y viscosidad de cizallamiento = 120 Pa·s, medida según la norma ASTM-D3835 a $T = 190^\circ\text{C}$, velocidad de cizallamiento = 1.000 s^{-1} y D capilar = 1 mm con L/D = 10.

20
 AAPE = poli(sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno) (PBST) con el 56% en moles de ácido tereftálico con respecto a la suma de los diácidos alifáticos y diácidos aromáticos, y con MFI = 14 g/10 min (a 190°C y 2,16 kg) y viscosidad de cizallamiento $\eta = 570$ Pa·s, medida según la norma ASTM-D3835 a $T = 180^\circ\text{C}$, velocidad de cizallamiento = 104 s^{-1} , y D capilar = 1 mm con L/D = 30.

25
 Agente antiaglomerante = oleamida de origen vegetal
 Agente de nucleante = talco micronizado (tamaño de partícula = 2-10 micras)
 Fibra de celulosa = 100% fibra de celulosa pura con L/D = 18
 Carga inorgánica = dióxido de titanio

30
 Estabilizador de hidrólisis = copolímero de estireno-glicidil éter-metacrilato de metilo con $M_w = 7.300$, $M_n = 2.750$, $T_g = 54^\circ\text{C}$, peso equivalente de epóxido = 285 g/mol, número de epóxidos por molécula = 10.

La composición de la tabla 1 se suministró a una extrusora de doble husillo de corrotación modelo APV2030 en las siguientes condiciones:

35
 D = 30 mm;
 L/D = 40;
 RPM = 170;
 perfil térmico = $30^\circ\text{C}-90^\circ\text{C}-140^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}-9 \times 200^\circ\text{C}-3 \times 150^\circ\text{C}$.

40
 El extruido se enfrió en un baño de agua y se granuló. Los gránulos obtenidos se secaron durante 3 horas en un secador de plásticos modelo Moretto DH100 con circulación de aire a $T = 60^\circ\text{C}$. Tras el secado, los gránulos presentaban una viscosidad de cizallamiento de 180 Pa·s, medida según la norma ASTM-D3835 a $T = 190^\circ\text{C}$, una velocidad de cizallamiento = 1.000 s^{-1} y un D capilar = 1 mm con L/D = 10.

45
 A continuación, los gránulos se moldearon por inyección en una prensa modelo Sandretto S7/60 en un molde para producir muestras de ensayo estándar de tipo "barra" (longitud 127 mm, anchura 12,7 mm, espesor 3,2 mm) y muestras de tipo "tenedor" (longitud "L" 168,62 mm, anchura "W" 22,57 mm, altura "H" 14,36 mm) adecuadas para ensayos de HDT según la norma ASTM-D648, y también adecuadas para ensayos de flexión mecánica según la norma ASTM-D790, aplicando las siguientes condiciones de operación de moldeo por inyección:

50
 T de inyección = 200°C ;
 Presión de inyección = 1.250 bar;
 Tiempo de inyección = 0,7 s;
 Caudal de inyección = $25\text{ cm}^3/\text{s}$;
 55
 Presión de sujeción = 200 bar;
 Tiempo de sujeción = 11 s;
 Tiempo de enfriamiento = 25 s;
 Temperatura del molde = 20°C ;
 Rotación del husillo = 80 rpm.

60
 Se examinaron las muestras de ensayo para determinar sus propiedades mecánicas térmicas y sus dimensiones. Los resultados de las caracterizaciones se indican en las tablas 5 y 6.

Ejemplo 2

5 A continuación, las muestras de ensayo moldeadas se sometieron a un tratamiento de recocido en un ambiente no confinado en un horno modelo Venti-Line VL115 con circulación de aire aplicando las siguientes condiciones de operación: Temperatura = 90°C, tiempo = 60 minutos.

10 Tras enfriar y reacondicionar a T = 23°C y un 55% de HR durante 1 día, las muestras de ensayo recocidas se examinaron para determinar su estabilidad dimensional, sus propiedades mecánicas y su temperatura de deformación bajo carga HDT.

Los resultados de esta caracterización se indican en las tablas 5 y 7.

Ejemplos 3-5

15 Las muestras de ensayo moldeadas según el ejemplo 1 se sometieron a tres tratamientos de recocido diferentes aplicando las condiciones de operación indicadas en la tabla 3:

Tabla 3 - Condiciones de recocido

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
T(°C)	90	150	150
Tiempo (minutos)	5	15	2,5

20 Tras enfriar y reacondicionar a T = 23°C y un 55% de HR durante 1 día, las muestras de ensayo recocidas se examinaron para determinar su estabilidad dimensional (PDC) y su temperatura de deformación bajo carga (HDT) (tablas 6 y 7).

Ejemplos 6-11

Las composiciones de la tabla 4 se han extruido y moldeado de acuerdo con el ejemplo 1 para obtener muestras de tipo "tenedor".

30 Tabla 4 - Composiciones del ejemplo 6-11

Ejemplo	PLA	AAPE	Agente antiaglomerante	Agente nucleante		Fibra de celulosa	Carga inorgánica	Estabilizador de hidrólisis
				Talco	PBS			
6 (comparativo)	83,13	11,87	0,6	0,6	2,4	0	0,6	0,04
7 (comparativo)	72,625	15	0,6	0	0	10,375	0,6	0,04
8	70	15	0,6	3	0	10	0,6	0,04
9	70	15	0,6	0	3	10	0,6	0,04
10	70	15	0,6	0,6	2,4	10	0,6	0,04
11	69	9,80	0,6	0	5	15	0,6	0,04

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

35 PLA = ácido poliláctico que contiene el 98% de L-láctico y el 2% de D-láctico, punto de fusión Tm = 165°C, peso molecular promedio en peso Mw = 166.000, viscosidad intrínseca = 0,97 dl/g y viscosidad de cizallamiento = 120 Pa·s, medida según la norma ASTM-D3835 a T = 190°C, velocidad de cizallamiento = 1.000 s⁻¹ y D capilar = 1 mm con L/D = 10.

40 AAPE = poli(sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno) (PBST) con el 56% en moles de ácido tereftálico con respecto a la suma de los diácidos alifáticos y diácidos aromáticos, y con MFI = 14 g/10 min (a 190°C y 2,16 kg) y viscosidad de cizallamiento η = 570 Pa·s, medida según la norma ASTM-D3835 a T = 180°C, velocidad de cizallamiento = 104 s⁻¹, y D capilar = 1 mm con L/D = 30.

45 Agente antiaglomerante = oleamida de origen vegetal

Agente nucleante: talco micronizado (tamaño de partícula 2-10 micras)

50 PBS = poli(succinato de 1,4-butileno), MFR 46 g/10 min (medido según la norma ASTM 1238-10 a 190°C/2,16 kg)

ES 2 581 530 T3

Fibra de celulosa = 100% fibra de celulosa pura con L/D = 18

Carga inorgánica = dióxido de titanio

- 5 Estabilizador de hidrólisis = copolímero de estireno-glicidil éter-metacrilato de metilo con $M_w = 7.300$, $M_n = 2.750$, $T_g = 54^\circ\text{C}$, peso equivalente de epóxido = 285 g/mol, número de epóxidos por molécula = 10.

10 Los tenedores según los ejemplos 2 y 6-11 obtenidos de este modo se sometieron a recocido a 95°C durante 4 minutos en un horno de túnel modelo AIR JET-1STD5M, fabricado por Sermac (Italia), con una longitud = 2,5 m. Los tenedores se colocaron sobre una cinta que se introducía en el horno a velocidad constante. La cinta estaba constituida por un tejido perforado de PTFE/fibra de vidrio a fin de asegurar una temperatura uniforme en todo el tenedor.

15 El horno se calentó uniformemente mediante una corriente de circulación de aire caliente y la temperatura efectiva dentro del horno se controló mediante cuatro sensores térmicos de tipo "K", modelo Lutron TM-947SD, colocados a lo largo del horno, cerca de la cinta en movimiento.

20 Tras enfriar y reacondicionar a $T = 23^\circ\text{C}$ y el 55% de HR durante 1 día, las muestras de ensayo se examinaron para determinar su porcentaje medio de reducción de altura (APHR) (tabla 8).

Tabla 5 - Caracterización mecánica de acuerdo con ASTM-D790

	Módulo de elasticidad (MPa)	Deformación a la rotura (%)	Resistencia a la rotura por tracción (MPa)
Ejemplo 1	3.680	3,3	73
Ejemplo 2	3.974	2,5	70

Tabla 6 - HDT de acuerdo con ASTM-D648

25

	HDT ($^\circ\text{C}$)	
	carga = 0,455 MPa	carga = 1,82 MPa
Ejemplo 1	51	48
Ejemplo 2	113	68
Ejemplo 3	110	64
Ejemplo 4	129	71
Ejemplo 5	118	67
Ejemplo 6 (comparativo)	97	62
Ejemplo 7 (comparativo)	117	64
Ejemplo 8	111	67
Ejemplo 9	108	66
Ejemplo 10	110	65
Ejemplo 11	109	68

Tabla 7 - Estabilidad dimensional PDC para muestras de tipo "barra"

	PDC (%)	
	Anchura	Longitud
Ejemplo 2	-0,42	-0,49
Ejemplo 3	-0,18	-0,49
Ejemplo 4	-0,47	-0,67
Ejemplo 5	-0,47	-0,59
Ejemplo 11	-0,15	.0,52

30 Tabla 8 - Estabilidad dimensional APHR para muestras de tipo "tenedor"

	APHR (%)
Ejemplo 2	12
Ejemplo 6 (comparativo)	65
Ejemplo 7 (comparativo)	55
Ejemplo 8	32
Ejemplo 9	20
Ejemplo 10	18
Ejemplo 11	15

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica biodegradable para preparar artículos que presentan una temperatura de deformación bajo carga elevada, que comprende:
- 5
- i) 50-95% en peso, sobre la base de la suma de los componentes i. e ii., de un poliéster de ácido láctico;
- ii) 5-50% en peso, sobre la base de la suma de los componentes i. e ii., de por lo menos un poliéster alifático-aromático (AAPE) que comprende un componente dicarboxílico y un componente dihidroxílico, que comprenden las unidades estructurales siguientes:
- 10
- [O-(R11)-O-C(O)-(R13)-C(O)-]
- [O-(R12)-O-C(O)-(R14)-C(O)-]
- 15
- en la que el componente dihidroxílico comprende unas unidades -O-(R11)-O- y -O-(R12)-O- derivadas de dioles, en la que R11 y R12 son iguales o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en alquilenos C2-C14, cicloalquilenos C5-C10, oxialquilenos C2-C12, grupos heterocíclicos y mezclas de los mismos, en la que el componente dicarboxílico comprende unas unidades -C(O)-(R13)-C(O)- derivadas de diácidos alifáticos y unas unidades -C(O)-(R14)-C(O)- derivadas de diácidos aromáticos, en la que R13 se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilenos C0-C20 y sus mezclas, y el porcentaje molar de las unidades derivadas de diácidos aromáticos es superior a 50% e inferior a 70% del componente dicarboxílico;
- 20
- iii) 1-25% en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica biodegradable, de fibras de celulosa;
- 25
- iv) 1-10% en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica biodegradable, de un agente nucleante seleccionado de entre poliésteres que comprenden unas unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno, talco y mezclas de los mismos.
- 30
2. Composición biodegradable según la reivindicación 1, en la que el poliéster de ácido láctico se selecciona de entre el grupo que consiste en ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y estereocomplejo del ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico, o mezclas de los mismos.
3. Composición biodegradable según la reivindicación 1, en la que el diácido alifático del AAPE es ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido Brasilico, ácido hexadecanodioico y ácido octadecanodioico, y mezclas de los mismos.
- 35
4. Composición biodegradable según la reivindicación 1, en la que el diácido aromático se selecciona de entre compuestos dicarboxílicos aromáticos de tipo ácido ftálico y sus ésteres, y compuestos aromáticos heterocíclicos y sus ésteres, y mezclas de los mismos.
- 40
5. Composición biodegradable según la reivindicación 4, en la que el compuesto aromático heterocíclico es el ácido 2,5-furanodicarboxílico.
- 45
6. Composición biodegradable según la reivindicación 4, en la que el compuesto aromático dicarboxílico de tipo ácido ftálico es el ácido tereftálico.
7. Composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el AAPE es biodegradable según la norma EN 13432.
- 50
8. Composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el agente nucleante comprende una mezcla de poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno y talco, comprendiendo dicha mezcla 10-95% en peso de dichos poliésteres.
- 55
9. Composición biodegradable según la reivindicación 8, en la que las fibras presentan una relación longitud/diámetro < 40.
10. Composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el poliéster que comprende las unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno es el poli(succinato de 1,4-butileno).
- 60
11. Artículos moldeados por inyección que comprenden la composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Artículos termoconformados, que comprenden la composición biodegradable según cualquiera de las
- 65

13. Procedimiento de recocido de los artículos moldeados por inyección según la reivindicación 11, llevándose dicho procedimiento a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 150°C.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, que se lleva a cabo en un ambiente no confinado a una temperatura constante.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, que se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80 y 150°C y con un tiempo de estancia comprendido entre 30 segundos y 60 minutos.
- 10 16. Procedimiento según la reivindicación 13, que se lleva a cabo en un ambiente confinado.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, que se lleva a cabo en moldes precalentados a temperatura constante.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación 17, que se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80 y 100°C, y con un tiempo de estancia comprendido entre 1 y 5 minutos.
19. Productos recocidos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de recocido según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18.

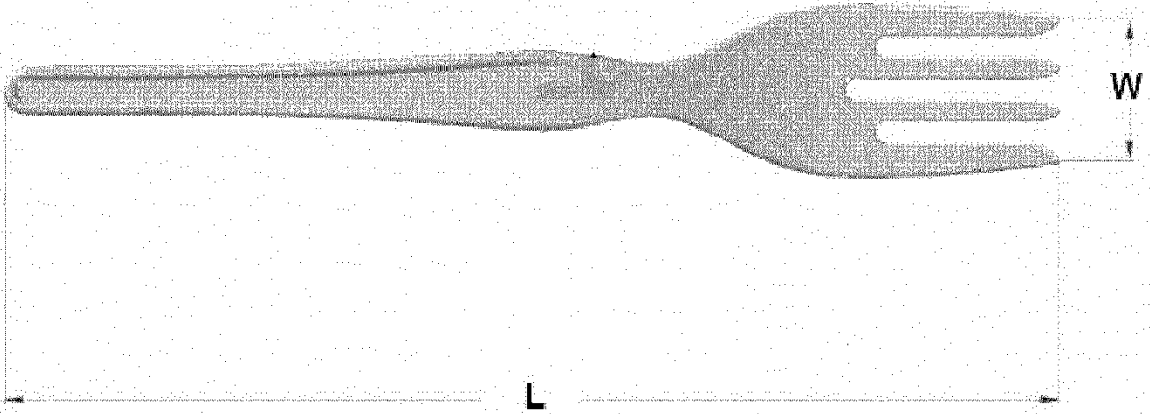


FIG. 1

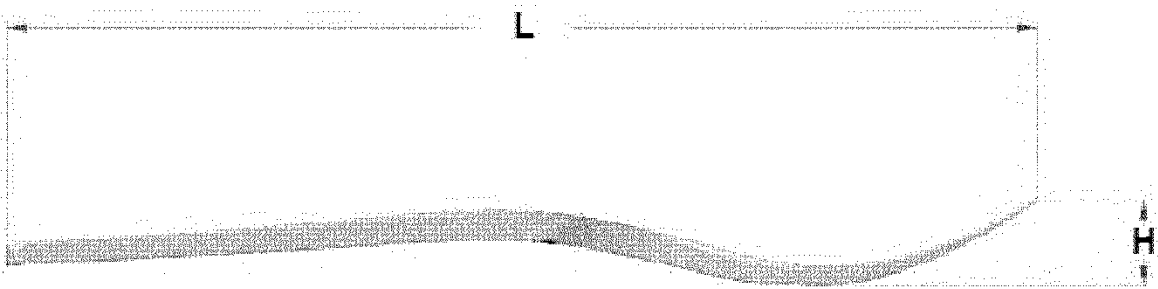


FIG. 2