

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 809**

51 Int. Cl.:

C08G 63/42 (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2013 E 13727998 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2844685**

54 Título: **Copolímeros basados en poliésteres y reactivos y plastificantes para la producción de películas de empaquetado transparentes, biodegradables**

30 Prioridad:

03.05.2012 IT MI20120737

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

22.09.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSITÀ DI PISA (100.0%)
Lungarno Pacinotti 43/44
56126 Pisa, IT**

72 Inventor/es:

**LAZZERI, ANDREA;
PHUONG, THANH VU y
CINELLI, PATRIZIA**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 583 809 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

Copolímeros basados en poliésteres y reactivos y plastificantes para la producción de películas de empaquetado transparentes, biodegradables

5 La presente invención se relaciona con copolímeros novedosos que consisten en ácido poliláctico, plastificantes orgánicos con funciones epoxi y poliésteres elastoméricos biodegradables, procesos para la preparación de los mismos, y sus usos.

Técnica anterior

10 La creciente preocupación acerca del impacto ambiental y sostenibilidad de los plásticos tradicionales ha conducido al desarrollo de nuevos materiales derivados de fuentes renovables, en particular para uso en la producción de bolsas de plástico (también conocidas como "bolsas para compra"). Los polímeros derivados de fuentes agrícolas, tales como ácido poliláctico (PLA) y sus copolímeros, son ahora muy importantes en este contexto. Actualmente, uno de los procesos usados en la producción de PLA se basa en almidón de maíz. Numerosos productos biodegradables basados en PLA y poliésteres están presentes en el mercado, pero ninguno de ellos posee características ópticas (transparencia) y características mecánicas comparables con plásticos tradicionales. A pesar de sus indiscutibles
15 ventajas comparadas con plásticos tradicionales, PLA se caracteriza por una temperatura de transición de vidrio (T_g) alrededor de 60°C, lo cual hace el material muy rígido para aplicaciones tales como películas de empaquetado.

Las técnicas conocidas para polímeros de representación tales como PLA flexible son:

- copolimerización,
- mezcla con polímeros elastoméricos,
- 20 • adicionar un plastificante.

Aunque estas técnicas generalmente mejoran la flexibilidad del ácido poliláctico, existe un número de problemas asociados con su uso (Hongzhi L. et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2011, 49, 1051-1083).

25 La técnica de copolimerización permite la producción de películas poli (1-lactida)- copoli (epsilon-caprolactona) biodegradables ramificadas parcialmente (Broström J. et al., Biomacromolecules 2004, 5, 1124-34). Sin embargo, esta técnica de copolimerización requiere el uso de equipamiento muy costoso, con impacto significativo en el coste final del producto.

30 Una variación en esta técnica es copolimerización usando una extrusión reactiva. Por ejemplo, es posible injertar anhídrido maleico en la cadena principal de copolímeros etileno- octeno por extrusión reactiva en un extrusor de doble tornillo cogiratorio (K. Premphet et al., Polymer Engineering and Science 2001, 41, 1978-1986). Esta tecnología permite producir de manera poco costosa una cantidad considerable de copolímeros porque no existe la necesidad de equipos dedicados costosos; se puede usar equipamiento tradicional, simplemente al modificar algunos de los parámetros del proceso.

35 Mezclar los polímeros elastoméricos permite la producción de materias con propiedades requeridas para producir películas flexibles, pero los productos actualmente disponibles en el mercado contienen grandes cantidades de copoliésteres elastoméricos alifáticos-aromáticos como poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), tales como Ecoflex® producido por BASF, Eastar Bio® por Eastman Chemical, Biomax® por Dupont y Origo-Bi® por Novamont, o poli (alquien succinatos) como poli (butileno succinato) (PBS), tales como Bionolle® producido por Showa Denka. Por ejemplo, el documento US 5,883,199 divulga mezclas de PLA y Bionolle® polibutileno succinato. Este tipo de poliéster es biodegradable, pero originario de fuentes no renovables y tiene un costo muy alto. Los productos
40 actualmente en el mercado, así como únicamente contienen una proporción mínima de materias primas originarias de fuentes renovables, son opacos por qué estos elastómeros han limitado su compatibilidad con PLA debido a la diferencia sustancial en las estructuras químicas de los dos componentes. Esto genera la formación de una microestructura de dos fases, con una fase continua (normalmente que consiste principalmente en poliéster elastomérico) y una fase dispersa (usualmente basada en PLA) en la forma de partículas aproximadamente esféricas con un diámetro de unos pocos micrones. Aunque la adhesión entre dichas dos fases es generalmente buena, tal microestructura no permite el paso de luz visible, y el material es opaco (Lazzeri A. et al., Macromolecular Symposia, 301 (2011) 82-89; Coltelli M.B., Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 982-990).

45 Con el fin de obtener películas flexibles, PLA puede ser plastificada con plastificantes adecuados. El principal problema con esta técnica es que los plastificantes tienden a migrar a la superficie, causando alteraciones en las propiedades de la película. Además, cuando estos migran a la superficie entran en contacto con el ambiente, especialmente con productos alimenticios en el caso de envoltura de alimentos. La opción de plastificantes es por lo tanto limitada por la necesidad de usar sustancias no tóxicas aprobadas por el contacto con alimentos y por su miscibilidad con PLA, con el fin de permitir la formación de una mezcla homogénea. Estos plastificantes también deben tener ratas de migración bajas (Hongzhi L. et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2011, 49, 1051-1083). Para reducir la

tendencia de migración, PEG y tributil citrato (TBC) se puede injertar PLA por extrusión reactiva (Hassouna F. et al., *European Polymer Journal*, 47, 2011, 2134-2144; Hassouna F. et al. *European Polymer Journal*, 48 (2012) 404-415).

Se han hecho muchos intentos en años recientes para desarrollar el uso de glicerol y sorbitol como una fuente de producción de productos químicos y materiales con alto valor agregado. El glicerol y sorbitol son abundantes, polioles alifáticos de bajo costo derivados de materias primas agrícolas renovables anualmente que pueden ser producidas desde aceite vegetal y almidón de maíz respectivamente. Recientemente, el glicerol ha atraído una gran cantidad de atención porque es el principal subproducto de la producción de biodiesel después de la transesterificación de aceites (aproximadamente 10% del producto). El exceso de glicerina de la producción de biodiesel y otros productos oleoquímicos básicos proporciona una buena oportunidad para encontrar nuevas aplicaciones para glicerol. También se puede producir propilen glicol a partir de glicerol y sorbitol obtenidos de fuentes naturales.

Las resinas epoxi basadas en glicerol vegetal, tales como glicerol poliglicidil éter (GPGE) y poliglicerol poliglicidil éter (PGPE) están disponibles en una escala industrial a bajo coste. Dichas resinas epoxi han sido usadas en las industrias textiles y papel, y como un diluyente reactivo y similares.

En estudios recientes (Song X., MSc thesis, University of Massachusetts Lowell, 1997; McCarthy S. et al., *Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.* (2001), 59th (Vol. 3), 2546-2549; Song X. et al., *Journal of Applied Medical Polimers*, 2002, 6(2), 64-69) se ha demostrado que la adición de compuestos epoxi con peso molecular bajo tal como polipropilen glicol diglicidil éter (PPG-DGE) y aceite de soja epoxi (ESO) durante la mezcla de producto fundido mejora la estabilidad de calor y aumenta la flexibilidad de las películas basados en copolímeros ramificados parcialmente basados en poli(L-lactida)-*co*-poli(ϵ -caprolactona), quizás debido a las reacciones entre los grupos epoxi y los terminales carboxilo e hidroxilo del copolímero, inicialmente presente o generado durante el proceso de degradación, que dan lugar a enlaces de éster y éter.

Se ha usado aceite de soja epoxi (ESO) para plastificar PLA (US5359026; US2009/253871), pero su eficiencia como un plastificador es más bien baja (Ali, F. et al., *Polim. Bull.*, 2008, 62, 91-98). Por ejemplo, un PLA que contiene 10 phr de ESO presentó 38% de alargamiento hasta la ruptura, mientras que el límite de elasticidad cayó desde 60 MPA por PLA puro a 26 MPA para el plastificado PLA.

El documento US2005/136259 divulga baldosas basadas en formulaciones de PLA modificadas con plastificantes, tales como ESO, ftalatos, citratos y otros, y agentes que compatibilizan tales como poliolefina maleinizada y otros productos mezclados por extrusión. La compatibilidad también es mejorada por el uso de peróxidos. Dichas formulaciones no tienen una apariencia transparente, y no hay datos con respecto a su biodegradabilidad ni se reportó la toxicidad de los productos de biodegradación.

La preparación de una mezcla dúctil transparente de poli (butil acrilato) (PBA) y PLA, obtenida por mezcla en la masa fundida, se reportó únicamente en una publicación reciente (Meng B. et al., *European Polymer Journal*, 48 (2012) 127-135). Sin embargo, PBA es únicamente miscible parcialmente con PLA, y la separación de fases se lleva a cabo en contenidos de PBA que exceden 11%, lo cual conduce a una reducción progresiva en la transparencia como en los incrementos de concentración de PBA. Como PBA no es biodegradable, la biodegradabilidad de estas mezclas es reducida progresivamente a medida que el porcentaje de PBA aumenta.

El documento WO 2011/128064 A1 divulga un proceso para producir un copolímero de bloque, dicho proceso comprende el paso de mezclar en estado fundido una mezcla reactiva de ácido poliláctico, poli (butilen adipato-*co*-tereftalato), y copolímero de etilen-metil acrilato-glicidil acrilato.

El documento WO 2006/074815 A1 describe un proceso que comprende el paso de mezclar en estado fundido una mezcla reactiva de un poliéster biodegradable tal como ácido poliláctico, un copoliéster elastomérico biodegradable, y un grupo glicidilo que contiene éster de ácido graso.

La eficiencia de los plastificantes reactivos puede ser evaluada por la medición de la resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura de productos de películas, a diferentes concentraciones de plastificante y bajo diferentes condiciones de separación, y reduciendo la temperatura de transición del vidrio (T_g) de las mezclas. Se pueden usar calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) para confirmar esta reducción.

La presente invención proporciona un copolímero novedoso, con un contenido superior de fuentes renovables a un coste bajo, que también es transparente y presenta características mecánicas óptimas para la producción de películas de empaquetado y bolsas para compra, en particular el aumento de la resistencia mecánica, buena capacidad de deformación y un buen retorno elástico, acompañado por una sensación de suavidad.

Resumen de la invención

Los inventores, que usan un proceso de mezcla reactiva, han obtenido copolímeros transparentes novedosos caracterizados por una estructura de bloque de ácido poliláctico (PLA) enlazado de manera covalente a segmentos de plastificantes funcionalizadores y copoliésteres elastoméricos que mantienen características mecánicas óptimas a temperaturas más bajas de 40°C, conduciendo a una mejora significativa en flexibilidad en el intervalo de temperatura

- mencionado anteriormente. Las moléculas plastificantes son incorporadas permanentemente (plastificante interno) en ácido poliláctico por medio de un enlace covalente que se forma durante el proceso de copolimerización. Esto previene la migración del plastificante a la superficie de la película, en particular en la presencia de agua o solventes polares, y produce una mejor compatibilización con los poliésteres elastoméricos añadidos para garantizar buenas características elásticas en el producto terminado. En particular, los mejores resultados se obtuvieron con plastificantes modificados con grupos funcionales epoxi que reaccionan, aún a bajas temperaturas, durante la mezcla caliente con el carboxilo terminal y características del grupo hidroxilo de poliésteres. La elección de estos plastificantes está basada en el principio que el grupo epoxi es capaz de reaccionar con el grupo ácido funcional terminal de PLA. La extrusión por lo tanto se convierte en extrusión reactiva. Se obtienen un número de ventajas de esta manera:
- 5
- 10 * La reacción entre el grupo epoxi y el grupo ácido es rápida, y no genera subproductos. Además, no da lugar a un enlace fácilmente sujeto a la hidrólisis.
- * El grupo ácido de PLA, que es responsable de la ruptura hidrolítica del biopolímero, está bloqueado. Durante las pruebas de extrusión reactiva no hubo fenómenos de degradación, aunque el polímero combinado con los plastificantes reactivos no fue secado antes de la formación de películas, como es común en la práctica el campo de extrusión de ácido poliláctico.
- 15
- * Como los plastificantes reactivos en cuestión pueden tener dos o más grupos epoxi por molécula, un copolímero de bloque PLA-GPGE-PLA o PLA-DGEPPG-PLA puede ser formado para dar flexibilidad a la cadena de ácido poliláctico. El éter de glicerol triglicidilo se puede unir hasta a tres moléculas diferentes de PLA.
- * En la presencia de otros poliésteres elastoméricos como Ecoflex® y Bionolle®, la funcionalidad epoxi puede reaccionar con el terminal carbonilo para formar un enlace estable. De esta forma, GPGE y DGEPPG pueden actuar como compatibilizadores a nivel molecular entre dichos poliésteres y PLA. Las películas producidas con GPGE (o DGEPPG), PLA y Ecoflex son transparentes, mientras aquellas basadas en PLA y Ecoflex individualmente son opacas.
- 20
- * El grupo epoxi también es reactivo hacia grupos hidroxilo presentes en otros polímeros naturales tales como celulosa o lignina, u otros polímeros de origen artificial; esto permite la presión de películas cargadas con fibras de celulosa u otras fibras o cargas.
- 25
- * El glicerol puede ser producido por un proceso natural a través de hidrólisis de grasas animales y vegetales; también es un importante subproducto de la producción de biodiesel, que tiene un impacto adverso en la rentabilidad del proceso. Su uso en películas PLA proporciona una importante salida para este subproducto en términos del volumen total. Lo mismo se puede decir del propilén glicol, que puede ser producido desde glicerina, un subproducto de la producción de biodiesel. Al reemplazar parcialmente Ecoflex o Bionolle con GPGE o DGEPPG, se puede reducir la dependencia de películas PLA basadas en petróleo.
- 30
- * Las características de adherencia de GPGE y DGEPPG mejoran la capacidad de impresión y capacidad de sellamiento de estas películas.
- * Tanto glicerol como PPG son fácilmente biodegradables, y no son tóxicos para los humanos o el ambiente. Su adición mejor las características de compostabilidad y biodegradabilidad de estos materiales, ayudando potencialmente a resolver problemas de acumulación de materiales de polímeros tradicionales, derivados de productos agotados procedentes de dichos sectores de aplicación.
- 35
- Los copolímeros novedosos se prepararon por un proceso de mezcla reactiva en un estado de fundido, iniciando con las mezclas de:
- 40 - ácido poliláctico (PLA).
- un éter alifático o cicloalifático di- o poli-glicidil tal como poliglicidil de glicerol éter (GPGE) y diglicidil propilén glicol éter (PPG-DGE), o un aceite epoxi tal como aceite de soja epoxi (ESO) y aceite de linaza epoxi (ELO).
- copoliésteres elastoméricos como polibutílen-co-adipato-co-tereftalato (PBAT, productos comercializados bajo los nombres Ecoflex® por BASF, EastStar Bio® por Eastman Chemical, Origo-Bi® por Novamont, Biomax® por Dupont y Sky Green® SG300 por SK Chemical Co.), o polibutílen succinato (PBS, Sky Green® SG100 por SK Chemical Co.), o polibutílen-co-adipato-co-succinato (PBAS, Bionolle® por Showa Denka, y Sky Green® SG200 por SK Chemical Co.).
- 45
- los aditivos necesarios para procesar la película termoplástica soplada, tales como agentes de deslizamiento, agentes antiestáticos y agentes antibloqueo como amida erúcica (erucamida), amida de ácido oleico (oleamida) y amida esteárica (estearamida), y talco, sílice amorfa natural o sintética, carbonato de calcio, zeolitas y ceras.
- 50 El plastificante reactivo (tal como GPGE o PPG-DGE) puede ser premezclado con otros ingredientes por mezclado en seco. Alternativamente, puede ser introducido a través de bombeo peristáltico directamente durante el proceso de extrusión. Después de la extrusión, el material es granulado por las técnicas comúnmente usadas en la industria de composición, y después transformados a películas por las bien conocidas técnicas de soplado de extrusión.

El proceso produce materiales novedosos que tienen la estructura de copolímeros de bloque, de los cuales la estructura y masas moleculares son ventajosamente modulables mediante el ajuste de parámetros del proceso de mezcla.

Descripción detallada de las figuras

5 Figura 1 - Curvas de cadena de tensión de mezclas. La gráfica muestra que la adición de plastificantes reactivos permite la producción de películas con elongaciones finales altas y buenas características mecánicas.

Figura 2 - Análisis mecánico dinámico de mezclas. Puede ser visto en esta gráfica, un solo pico de $\tan \delta$, que corresponde a la temperatura de transición del vidrio de las mezclas. Esto está asociado obviamente con la formación de un copolímero entre PLA y el plastificante reactivo. Notar la ausencia de un pico de la tangente δ que corresponde a la transición del vidrio de goma Ecoflex. Esto explicado por el hecho que este poliéster elastomérico también se convierte en un material individual que tiene una estructura de copolímero. Adicionalmente a la reacción entre el grupo epoxi funcional del plastificante reactivo y el grupo carboxilo terminal presente en PLA y Ecoflex, son posibles reacciones de transesterificación, como son reacciones hidrolíticas concomitantes con formación de nuevos grupos carboxilo aún capaces de reaccionar con otros grupos epoxi funcionales presentes en la mezcla.

10

15 Figura 3 - Análisis DSC de una mezcla de 5F9-2298. Un pico endotérmico que corresponde a la cristalización secundaria de PLA, y se puede observar un pico exotérmico que se relaciona con la fusión de cristales. Las dos áreas son difícilmente equivalentes, indicando que la película obtenida por extrusión de soplado es substancialmente amorfa.

Figura 4 - Análisis espectroscópico FTIR. Las gráficas muestran la desaparición del pico a 915 cm^{-1} característico del grupo epoxi.

20 Figura 5 - Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de 5F9-2298. Desde el punto de vista morfológico, todos los copolímeros preparados presentan una estructura monofásica.

Figura 6 - Tendencia visual de biodegradación de una mezcla de (5F9-2298).

Figura 7 – Resultados de la prueba aeróbica (ISO 14855) de las muestras de 5F9 - 2298 y 5F9 - 2296 por comparación con la celulosa.

25 Figura 8 - Valores EC50 de *Vibrio fischeri* para película basados en PLA y las correspondientes unidades tóxicas (TU). Las concentraciones EC50 presentadas relacionadas con las concentraciones presentadas en agua durante el ensayo de liberación, antes de ser removidas las piezas de la película y de ser evaluada la fase acuosa por toxicidad. Son considerados no tóxicos valores $TU < 2$.

30 Figura 9 - Fotografía de una muestra de $15\ \mu\text{m}$ de espesor de 5F9-2298 que muestra el alto grado de transparencia la película.

Descripción detallada de invención

La presente invención se relaciona con copolímeros de bloque en los que los bloques consisten en:

A) ácido poliláctico (PLA)

B) glicidil éter alifático o cicloalifático (GE)

35 C) copoliéster elastomérico biodegradable

en los que:

- el porcentaje de ácido poliláctico se clasifica desde 40% a 90%;

- el porcentaje de éter glicidil se clasifica desde 5% a 60%;

- el componente copoliéster elastomérico biodegradable se clasifica desde 5% a 40%,

40 en el que los porcentajes están en peso sobre el peso total del copolímero.

Los bloques A, B y C están enlazados de manera covalente a través de enlaces de éster obtenidos por reacción de grupos epoxi de glicidil éter alifático o cicloalifático (GE) con el grupo carboxilo reactivo del ácido poliláctico (PLA) o el grupo carboxilo reactivo del copoliéster elastomérico biodegradable.

45 Preferiblemente, el porcentaje de ácido poliláctico se clasifica desde 70% a 80%, el porcentaje de glicidil éter alifático o cicloalifático se clasifica desde 5 a 15%, y el porcentaje de copoliéster elastomérico biodegradable se clasifica desde 10% a 20% en peso sobre el peso total de la mezcla.

Preferiblemente, el porcentaje de ácido poliláctico es substancialmente 75%, el porcentaje de un glicidil éter alifático es substancialmente 10%, y el porcentaje de copoliéster elastomérico biodegradable es substancialmente 15% en peso sobre el peso total de la mezcla.

5 El ácido poliláctico es seleccionado del ácido poli L-láctico, ácido poli D-láctico o mezclas de los mismos. El peso molecular promedio ponderado de ácido poliláctico (medido por cromatografía de filtración en gel) puede ser seleccionado desde, pero no está limitado a, 15,000 y 1,000,000, preferiblemente entre 100,000 y 350,000, y más preferiblemente entre 150,000 y 250,000. No existe limitación especial en la pureza del ácido poliláctico; el ácido poliláctico comprende preferiblemente sobre 80% en peso de ácido poli L-láctico y/o poli D-láctico; más preferiblemente el ácido poliláctico comprende sobre 90% en peso de ácido poli L-láctico y/o poli D-láctico. También puede ser usado el ácido poliláctico reciclado.

El éter glicidil consiste en "m" unidades de monómero donde "m" es un entero entre 20 y 300.

15 El glicidil éter es seleccionado preferiblemente del grupo consiste en glicerol poliglicidil éter, polipropilen glicol diglicidil éter, trimetilol propano triglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, poliglicerol poliglicidil éter, pentaeritritol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, trimetilol propano poliglicidil éter, polietilen glicol diglicidil éter, resorcinol diglicidil éter, ácido p-hidroxibenzoico glicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, 1,6- hexanodiol diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter, hidroquinona diglicidil éter, bisfenol S diglicidil éter, 1,4- butanodiol diglicidil éter, o-cresil glicidil éter, poliglicerol-3-glicidil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, glicidil éter de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₅ (C₁₂- C₁₄-glicidil éter), polioxipropilen glicol diglicidil éter, poli(tetrametilenóxido) diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter hidrogenado, etilen glicol diglicidil éter, dietilen glicol diglicidil éter, polietilen glicol diglicidil éter, propilen glicol diglicidil éter, polibutadien diglicidil éter, alil glicidil éter, fenil glicidil éter, lauril alcohol óxido de etileno (n=15) glicidil éter, dibromo fenil glicidil éter, isosorbida diglicidil éter, glicerol propoxilato triglicidil éter, aceite de soja epoxi (ESO), aceite de linaza epoxi (ELO), bisfenol A diglicidil éter hidrogenado y oligómeros de los mismos, o mezclas de dichas sustancias.

25 El copoliéster elastomérico biodegradable es seleccionado preferiblemente del grupo consiste en polibutylene-co-adipato-co-tereftalato (PBAT, Ecoflex® producido por BASF, o Eastar Bio® por Eastman Chemical, o Origo-Bi® por Novamont, o Biomax® por Dupont o Sky Green® SG300 por SK Chemical Co.), polibutilen succinato (PBS, Sky Green® SG100 por SK Chemical Co.), y polibutilen-co-adipato-co-succinato (PBAS, Bionolle® producido por Showa Denka, y Sky Green® SG200 por SK Chemical Co.).

30 Los copolímeros de acuerdo con la invención son obtenidos por un proceso de mezcla reactiva en un estado de fundido, iniciando desde mezclas que comprenden:

- 40%-90% ácido poliláctico (PLA),
- 5% y 60% glicidil éter alifático (GE) y
- 5%-40% de copoliéster elastomérico biodegradable

de las longitudes definidas anteriormente.

35 Los polímeros PLA, GE y copoliéster elastomérico biodegradable están disponibles en el mercado o pueden ser sintetizados por métodos de síntesis conocidos por la persona experta.

40 La mezcla reactiva de los tres polímeros puede ser llevada a cabo por el efecto de la temperatura, o por uso de catalizadores específicos, tales como los catalizadores de transesterificación conocidos por la persona experta. Los catalizadores que se pueden usar son, por ejemplo, tetrabutylamonio tetrafenilborato (TBATPB), tetrabutóxido de titanio Ti(OBu)₄, dibutil estaño dilaurato Sn(Bu)₂(Lau)₂, óxido de antimonio Sb₂O₃, y dihidrato de cloruro estannoso (SnCl₂·2H₂O).

Si se usa la temperatura únicamente, los polímeros son mezclados a una temperatura de por lo menos 160°C por tiempos debajo de 5 minutos, preferiblemente por tiempos clasificados entre 1 y 2 minutos.

45 La mezcla es preferiblemente llevada a cabo a una velocidad de entre 50 y 400 rpm usando artefactos tales como extrusoras de doble tornillo continuos.

La mezcla de reacción también puede contener los aditivos requeridos para procesar la película termoplástica soplada, tales como agentes de deslizamiento, agentes antiestáticos y antibloqueo tales como amida erúcica (erucamida), amida de ácido oleico (oleamida) o amida esteárica (estearamida), y talco, sílice amorfa natural o sintética, carbonato de calcio, zeolitas y ceras.

50 Los copolímeros obtenibles por el proceso de mezclado descrito previamente pueden ser transformados ventajosamente en una película por procesamiento subsecuente.

La película puede ser producida, por ejemplo, con una unidad de extrusión de película soplada. El proceso de formación de película puede ser preferiblemente llevado a cabo en calor, a una temperatura de entre 180 y 230°C, preferiblemente a una temperatura de 200°C.

5 Los copolímeros de acuerdo con la presente descripción son usados individualmente o en una combinación con otros compuestos para reparar productos tales como películas de empaquetado para ser usados en las industrias industriales, civiles (bolsas para basura), agrícolas (retractilado agrícola), prendas de vestir (bolsas con asas, bisagras, cremalleras, cinta adhesiva de doble cara, bolsas de ropa) industrias y alimentos (sobres, bolsas y bolsas de transporte). La persona experta puede usar métodos conocidos para producir dichos artículos.

10 Las películas producidas con los copolímeros de acuerdo con la invención son transparentes, tiene una temperatura de transición de vidrio (Tg) de menos de 46°C, resistencia a la transición final de menos de 30 MPA, y elongación final mayor de 140%.

15 Los experimentos y ejemplos reportados abajo son diseñados para ilustrar más claramente los contenidos de la presente descripción; dichos ejemplos no deben bajo ninguna circunstancia considerar limitar la descripción anterior o las siguientes reivindicaciones

Ejemplos

Ejemplo 1. Método de preparación del copolímero

20 Se alimentaron 10 kg/h de una mezcla que consiste en las siguientes sustancias dentro de un extrusor de doble tornillo de corrotación con tornillos de 25 mm de diámetro y una proporción longitud/diámetro de tornillo de 40: 67.5% en peso de un PLA con un Mw = 200 kDa; 11.4% en peso de EJ400, un polipropileno glicol diglicidil éter (PPG-DGE) CAS No.:26142-30-3, con EEW = 305~ 325 325 g/eq, 0.7% de amida erúcica y 4.1% de Ecoflex AB1 (50% de talco disperso en Ecoflex).

25 La mezcla que fue llevada a cabo a una temperatura de 180°C con una velocidad de rotor de 400 rpm, con un tiempo de residencia de 1 minuto. El producto fundido mezclado fue enfriado en agua para solidificarlo y obtener granos, que fueron después transformados en películas por extrusión de soplado de películas. El producto se caracterizó por evaluaciones de tracción mecánicas, espectroscopia infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).

Ejemplos 2-5

30 Se usó el mismo procedimiento como se describió en el ejemplo 1 para preparar los copolímeros reportados en las tablas 1-5.

EJ300, un glicerol poliglicidil éter (GPGE) también conocido como 1,2,3-propanotriol glicidil éter o glicerol glicidil éter CAS no. 25038-04-4, con equivalente epoxi EEW = 135 ~155 g/eq, fue usado en vez de EJ400 en los ejemplos 2 y 3. también se usó Ecoflex F Mezcla C1200, un copoliéster estadístico, aromático-alifático, biodegradable basado en monómero de 1,4- butanediol, ácido adípico y ácido tereftálico, en los ejemplos 2, 3 y 5 .

35 Tabla 1 – composición de las formulaciones usadas en los ejemplos 1-5

Ejemplo	Código de formulación	PLA (%)	EJ300 (%)	EJ400 (%)	Amida erúcica (%)	Lote AB1 de Ecoflex (%)	Ecoflex C1200 (%)
1	5F9-2274	802		164	05	29	
2	5F9-2275	764	157		05	28	46
3	5F9-2288	633	103		06	3	228
4	5F9-2296	821		145	05	29	
5	5F9-2298	675		114	07	41	163

Análisis experimental de los copolímeros

Métodos de análisis

40 Se midieron las características mecánicas bajo tracción a temperatura ambiente, en muestras con forma de "hueso para perro" (ancho 6 mm; grosor aproximadamente de 0.05 mm) obtenido de películas obtenidas por extrusión de

película soplada de acuerdo con el estándar ISO 527. Las pruebas se llevaron a cabo con una tasa de deformación de 10 mm/min usando una máquina universal Instron 4302 equipada con extensómetro estático, que tiene una formación máxima de 1000%. Al menos se probaron cinco muestras para cada material.

5 Se usó un instrumento Eplexor 1000N hecho por GABO Testanlagen GMBH para el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Las pruebas se llevaron a cabo a una frecuencia de 1 Hz en el intervalo de temperatura de entre -100°C y 200°C con una tasa de calentamiento de 2°C/min. Se obtuvieron las muestras (ancho 10 mm; grosor aproximadamente de 0.05 mm; longitud usable 20 mm) de películas obtenidas por extrusión de película soplada.

10 Las características térmicas de las películas fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC TA Instrumentos modelo Q200). La historia térmica y el procesamiento de la película fueron analizados y eliminados, y se sometieron 6 mg de material a un primer barrido en el intervalo de -100°C a 230°C en la tasa de calentamiento de 10°C/min (primer barrido de calentamiento), seguido por una pausa isotérmica de 3 minutos a 230°C. El enfriamiento siguiente en el intervalo de 230°C a -100°C en la tasa de enfriamiento de 20°C/min habilitó a todos los materiales analizados para ser estandarizados térmicamente. El último barrido fue llevado a cabo en el intervalo de -100°C to 230°C en la tasa de calentamiento de 10°C/min (segundo barrio de calentamiento). Un flujo de nitrógeno de 50 ml/min se mantuvo en la cabeza de medición; las muestras estándar de indio y zafiro se usaron para calibrar el calorímetro.

15 Se llevó a cabo el análisis cualitativo infrarrojo con un espectrofotómetro Thermo. Se molieron finamente y se dispersaron unos pocos miligramos de la película en polvo de bromuro de potasio anhidro. Después se hicieron pastillas transparentes con una clasificación de grosor desde 0.5 mm a 1 mm.

20 Se determinó la biodegradabilidad por la prueba de desintegración cualitativa ISO 16929. En dicha prueba, las muestras de desintegración de 5F9 - 2296, 5F9 - 2288, 5F9 - 2275 se 5F9 - 2298 se examinaron por 12 semanas de compostaje. Las muestras se colocaron en marcos de diapositivas, mezcladas con desechos orgánicos y compostadas en un recipiente 200 l.

La prueba aeróbica en compost de acuerdo con ISO 14855 se llevó a cabo las mezclas 5F9 - 2298 y 5F9 - 2296.

También se evaluó la ecotoxicidad de los productos de biodegradación de los ejemplos 1-5.

25 La evaluación ecotoxicológica de percolados en agua potable se lleva a cabo por cribado de microprueba alternativa usando *Vibrio fischeri* luminiscentes.

30 Se usó una prueba de lixiviación de una etapa de acuerdo con EN 12457-4:2002 para obtener extractos acuosos de las muestras de 5F9-2275, 5F9-2288, 5F9-2296 y 5F9-2298. Los materiales (20 g) se colocaron en una botella de vidrio de 250 mL a la cual se le añadieron 200 mL de agua, que resultó en una proporción líquido/sólido de 10 L/Kg. Todas las botellas se agitaron a 150 rpm por 24 horas a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo tres replicaciones para cada producto, y se usaron tres botellas con agua desionizada como control. Después de la extracción que duró 24 horas, las muestras se dejaron reposar por 15 min, se filtró el percolado a través de una fina tela de nilón, y se probó la fase acuosa en cuanto a la toxicidad aguda.

35 Se usó la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* (Biotox, Aboatox, Finlandia) para medir la toxicidad aguda de acuerdo con el estándar ISO 11348-3. Se midió la bioluminiscencia de *V. fischeri* con un luminómetro a 20°C después de una exposición de 30 minutos de *V. fischeri* a diferentes concentraciones (1:2-1:64) del percolado. La intensidad de la luminiscencia después de la incubación fue comparada con la intensidad de la luminiscencia de las bacterias puras. Se consideró una reducción en la producción de luz para representar un indicador de toxicidad. Estos resultados fueron estandarizados y se calcularon los valores EC50 (la concentración que produce una reducción del 50% en luminiscencia). Los valores EC50 fueron subsecuentemente convertidos a unidades tóxicas (TU) [De Vetter L.; Depraetere G.; Janssen C.; Stevens C.; Van Acker J. Ann. For. Sci. 65(504) 1-10 (2008)].

$$TU = (1/EC50 (\%)) \times 100$$

Análisis de resultados

45 El PLA es particularmente interesante en vista de la ventaja doble de ser preparada desde fuentes renovables y ser biodegradable. Sin embargo, su rigidez intrínseca y fragilidad, debido a su temperatura de transición de vidrio, únicamente la hace adecuada para un rango limitado de aplicaciones. El reemplazamiento de polímeros como poliolefinas en aplicaciones de escala mayor (tales como aplicaciones en los campos agrícolas y de empaquetado) requiere modulación de las propiedades de los materiales basados en PLA. En particular, mezclas de PLA con poli(butilen adipato di-co-tereftalato) (PBAT) y glicerol poliglicidil éter (GPGE) y PLA, con poli(butilen adipato-co-tereftalato) y polipropilén glicol diglicidil éter (PPG-DGE), preparada por la técnica de compatibilización reactiva, exhibe un aumento definitivo en los valores de flexibilidad y ductilidad.

La Tabla 2 muestra las composiciones de las mezclas con sus valores de tensión y deformación, y las correspondientes curvas tensión-deformación son reportadas en la Figura 1.

El PLA tiene resistencia final a la tracción de aproximadamente 66 MPa con una elongación final de aproximadamente 5%; en las mezclas examinadas, la resistencia a la tracción final varía entre 20 y 30 MPa, con elongación final de entre 190 y 250%. Una reducción en la resistencia a la tracción final, acompañada por un incremento marcado en la elongación final, indica un gran incremento en la resistencia de las mezclas debido a la formación del copolímero. Este resultado también es demostrado por un análisis mecánico dinámico (DMTA) en el que la presencia de un pico individual en la curva tangente δ como una función de la temperatura y su movimiento hacia temperaturas más bajas en la temperatura pico de PLA, es un indicador de la formación del copolímero (Figura 2).

Tabla 2

Mezcla	Resistencia de tracción final (MPa)	Elongación final (%)
5F9 - 2274	232	211
5F9 - 2275	227	191
5F9 - 2288	22	140
5F9 - 2296	272	227
5F9 - 2298	202	246

El cambio en la temperatura pico hacia temperaturas más bajas que las del pico típico de la Tg de PLA también explica la resistencia aumentada demostrada por las mediciones mecánicas. En las curvas del módulo de elasticidad como una función de la temperatura (Figura 2), se observa una reducción en el valor del módulo cerca de la transición del vidrio, y subsecuentemente, para temperaturas cerca de 70°C, un incremento del mismo asociado con la característica de cristalización fría de PLA. La Tabla 3 muestra los valores Tg de las mezclas.

Tabla 3 – Temperaturas de transición del vidrio de mezclas bajo prueba

Mezcla	Tg (°C)	Mezcla	Tg (°C)
5F9 - 2274	43	5F9 - 2296	45
5F9 - 2275	44	5F9 - 2298	39
5F9 - 2288	46		

Las curvas relacionadas con el análisis térmico (Figura 3) llevadas a cabo en las películas muestran patrones similares, con una reducción cerca de la temperatura de transición del vidrio (Tg) seguida por un pico exotérmico (cristalización fría) y un pico endotérmico (fusión). La Tabla 4 muestra la Tg, los valores de fusión ΔH_f y los valores de cristalización ΔH_c para el primer calentamiento. La película obtenida de la mezcla 5F9-2298 demostró ser más amorfa ($\Delta H = 1.33 \text{ J/g}$), con una Tg más baja que las otras mezclas (33.09°C). La Tabla 5 muestra los valores medidos durante el segundo calentamiento, la cual demuestra que todas las Tg son bastante cercanas, aparte del material 5F9-2275 (Tg = 22.87°C), mientras que el material con el ΔH más pequeña fue 5F9-2288. Estos resultados no entran en conflicto entre sí, pero son explicados por el hecho que los resultados del primer calentamiento incluyen la composición y tipo de procesamiento (extrusión de película soplada) del material.

Tabla 4 – Parámetros térmicos durante el 1er calentamiento

Mezcla	Tg	ΔH_f	ΔH_c	$\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_c$
5F9 - 2274	35.99°C	11.52 J/g	8.45 J/g	3.07 J/g
5F9 - 2275	33.72°C	25.6 J/g	20.89 J/g	4.71 J/g
5F9 - 2288	39.35°C	20.76 J/g	11.37 J/g	9.39 J/g
5F9 - 2298	33.09°C	21.60 J/g	20.27 J/g	1.33 J/g
5F9 - 2296	34.04°C	25.80 J/g	18.71 J/g	7.09 J/g

Tabla 5 - Parámetros térmicos durante el 2do calentamiento

Mezcla	Tg	ΔH_{ϕ}	ΔH_{χ}	$\Delta H = \Delta H_{\phi} - \Delta H_{\chi}$
5F9 - 2274	30.77°C	14.29 J/g	10.40 J/g	3.89 J/g
5F9 - 2275	22.87°C	10.60 J/g	6.44 J/g	4.16 J/g
5F9 - 2288	33.48°C	11.85 J/g	10.14 J/g	1.71 J/g
5F9 - 2298	33.91°C	24.18 J/g	19.68 J/g	4.5 J/g
5F9 - 2296	33.48°C	30.04 J/g	18.67 J/g	11.37 J/g

- 5 El análisis espectroscópico de las películas obtenidas por extrusión de películas sopladas muestra que el porcentaje de plastificante reactivo sin reaccionar (EJ300; EJ400) está por debajo del umbral de detección del instrumento (Figura 4).
- El análisis de los resultados de varias pruebas como un todo conduce a la conclusión que la película obtenida de la mezcla 5F9-2298 por extrusión de película soplada proporciona el desempeño más promisorio.
- Desde el punto de vista morfológico, estos materiales presentan una estructura uniforme típica de sistemas monofásicos. Una morfología típica exhibida por esos materiales es ilustrada en la Figura 5, que muestra una micrografía realizada bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM) en la mezcla 5F9-2298.
- 10 Como se muestra en la micrografía en Fig. 5, no se observaron partículas de fase dispersa, incluso en altos alargamientos, y esto está correlacionado con el grado considerable de transparencia de estas películas.
- La biodegradabilidad de las películas fue verificada por la prueba de desintegración. Todas las muestras se desintegraron completamente en las 12 semanas especificadas por el estándar ISO 16929. La Figura 6 mostró el desarrollo de la desintegración de la muestra de 5F9-2298. Después de 3 semanas, únicamente un fragmento de la película permaneció en el marco.
- 15 Los resultados de la prueba de biodegradabilidad bajo condiciones aeróbicas en compost, llevadas a cabo a 58°C por 137 días de acuerdo con ISO 14855, demostraron que la biodegradación de 5F9 - 2298 y 5F9 - 2296 procedió normalmente, y las dos muestras cumplen con los requisitos de biodegradabilidad establecidos por la norma.
- 20 Se muestran los resultados de ecotoxicidad obtenidos por las cuatro muestras evaluadas en Fig. 8. Ninguna de las pruebas realizadas presenta TU (Unidad Tóxica) valores más grandes que 2; consecuentemente, no se espera ningún efecto directo ecotóxico en ecosistemas acuáticos, de estos materiales. Es particularmente importante que las sustancias lixiviadas de la muestra 5F9-2288 para la cual los valores unitarios tóxicos superiores fueron medidos estaban caracterizadas por una cantidad más alta de Ecoflex C1200 en la composición que los otros tres materiales.
- 25 En conclusión, las películas descritas en los ejemplos 1-5 demostraron ser biodegradables, y los productos de degradación no tuvieron efectos directos tóxicos en los ecosistemas acuáticos.

Reivindicaciones

1. Un bloque de copolímero en que los bloques consisten en:
 - A) ácido poliláctico (PLA);
 - B) glicidil éter alifático o cicloalifático (GE);
- 5 C) copoliéster elastomérico biodegradable ;
 en el que:
 - el porcentaje de ácido poliláctico varía desde 40% hasta 90%;
 - el porcentaje de glicidil éter varía desde 5% hasta 60%;
 - el porcentaje del copoliéster elastomérico biodegradable varía desde 5% hasta 40%,
- 10 en el que los porcentajes son en peso sobre el peso total del copolímero.
 2. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el porcentaje de ácido poliláctico varía desde 70% hasta 80%, el porcentaje de glicidil éter alifático o cicloalifático varía desde 5 hasta 15%, y el porcentaje del copoliéster elastomérico biodegradable varía desde 10% hasta 20%, en peso sobre el peso total del copolímero.
 - 15 3. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el porcentaje de ácido poliláctico es substancialmente 75%, el porcentaje de glicidil éter alifático o cicloalifático es substancialmente 10%, y el porcentaje del copoliéster elastomérico biodegradable es substancialmente 15%, en peso sobre el peso total del copolímero.
 - 20 4. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en las que el ácido poliláctico tiene un peso molecular promedio (Mw) que varía desde 15,000 hasta 1,000,000.
 5. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el ácido poliláctico tiene un peso molecular promedio (Mw) que varía desde 100,000 hasta 350,000.
 - 25 6. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el ácido poliláctico tiene un peso molecular promedio (Mw) que varía desde 150,000 hasta 250,000.
 7. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el glicidil éter consiste en m unidades monoméricas en las que m es un entero desde 20 a 300.
 - 30 8. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el glicidil éter es preferiblemente seleccionado del grupo consiste en glicerol poliglicidil éter, polipropileno glicol diglicidil éter, trimetilolpropano triglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, poliglicerol poliglicidil éter, pentaeritritol poliglicidil éter, diglicerol poliglicidil éter, trimetilolpropano poliglicidil éter, polietileno glicol diglicidil éter, resorcinol diglicidil éter, p-hidroxi ácido benzoico glicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter, hidroquinona diglicidil éter, bisfenol S diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, o-cresil glicidil éter, poliglicerol-3-glicidil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol diglicidil éter, 2-etil-hexil-glicidil éter, 1,6- hexanodiol diglicidil éter glicidil éter, de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₅ (C₁₂-C₁₄-glicidil éter), polioxipropileno glicol diglicidil éter, poli(tetrametilenoóxido) diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter hidrogenado, etileno glicol diglicidil éter, dietileno glicol diglicidil éter, polietileno glicol diglicidil éter, propileno glicol diglicidil éter, polibutadieno diglicidil éter, diglicidil o-ftalato, alil glicidil éter, fenil glicidil éter, lauril alcohol etileno óxido (n=15) glicidil éter, dibromo fenil glicidil éter, isosorbida diglicidil éter, glicerol propoxilado triglicidil éter, aceite de soja epoxi (ESO), aceite de linaza epoxi (ELO), bisfenol A diglicidil éter hidrogenado y sus oligómeros, o mezclas de los mismos.
 - 35 9. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en el que el copoliéster elastomérico biodegradable es seleccionado del grupo consiste en polibutileno-co-adipato-co-tereftalato, polibutileno succinato o polibutileno-co-adipato-co-succinato.
 - 45 10. Un proceso para la manufactura de un copolímero de bloque en el que los bloques consisten en:
 - A) ácido poliláctico (PLA);
 - B) glicidil éter alifático o cicloalifático (GE);
 - C) copoliéster elastomérico biodegradable;
 - 50 que comprende la mezcla reactiva de una mezcla de:
 - 55

- 40% a 90% de ácido poliláctico (PLA);
- 5% a 60% de glicidil éter alifático (GE);
- 5% a 40% de copoliéster elastomérico biodegradable.

- 5
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 el que la mezcla reactiva es ejecutada a una temperatura de por lo menos 180°C por un tiempo menor de 5 minutos.
- 10
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que la mezcla reactiva es ejecutada en la presencia de un catalizador de transesterificación a una temperatura de por lo menos 160°C.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 el que el catalizador de transesterificación es tetrabutilamonio tetrafenilborato (TBATPB), titanio tetrabutóxido $Ti(OBu)_4$, dibutil estaño dilaurato $Sn(Bu)_2(Lau)_2$, óxido de antimonio Sb_2O_3 o dihidrato de cloruro de estaño ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$).
- 15
14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-13 en el que la mezcla de reacción contiene adicionalmente uno o más aditivos necesarios para extrusión de película por soplado.
- 20
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el aditivo es un agente de deslizamiento, un agente antiestático y/o un agente antibloque.
16. Un copolímero de bloque obtenido por el proceso de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 10-15.
- 25
17. Un producto que comprende un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y 16.
18. Un producto de acuerdo con la reivindicación 17, seleccionado del grupo que consiste en películas de empaquetado, bolsas, bolsitas y bolsas para compra.

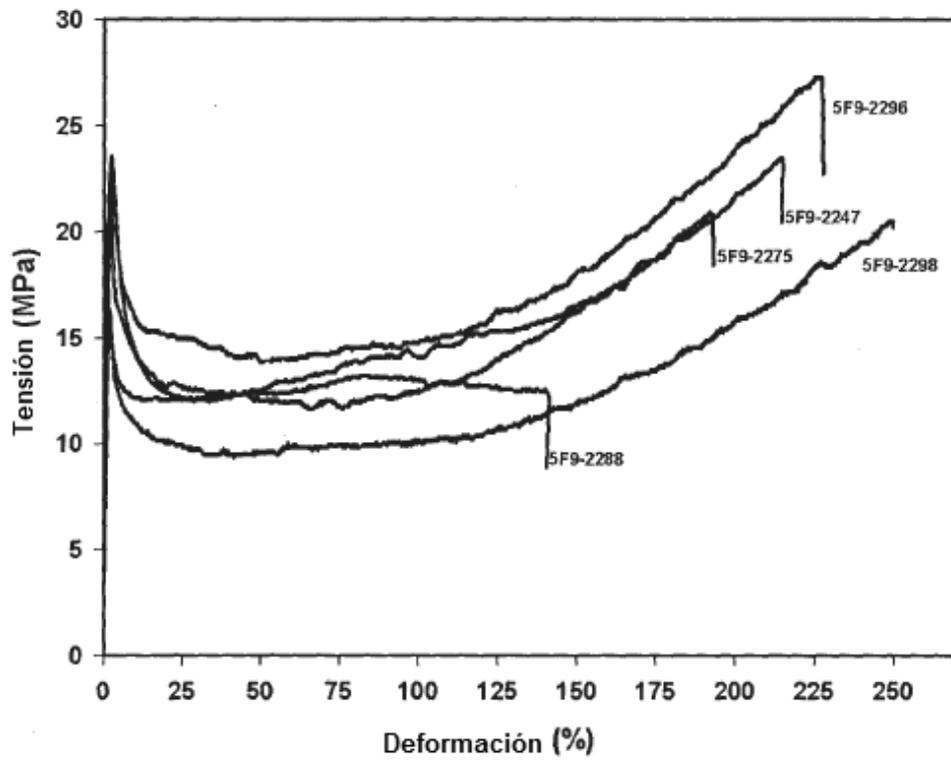


FIG. 1

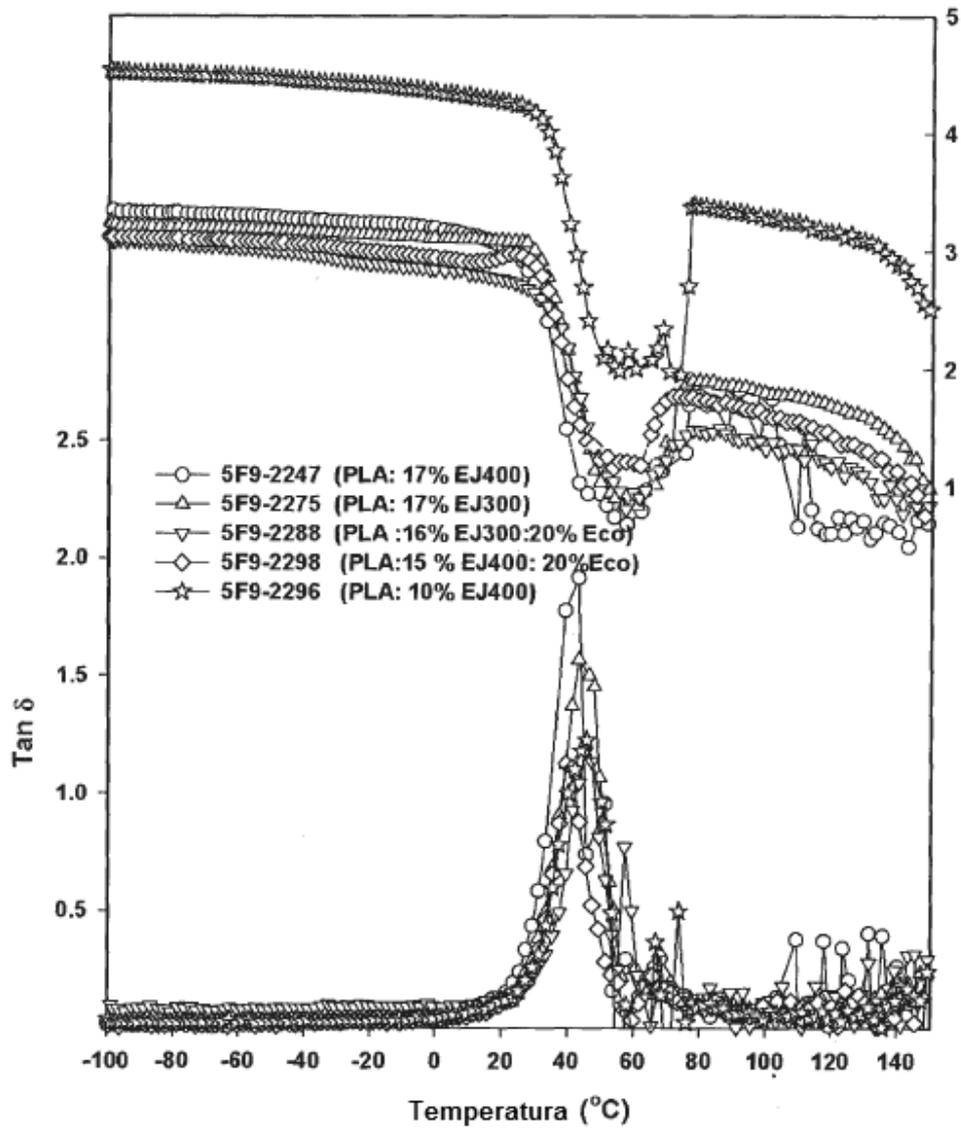


FIG. 2

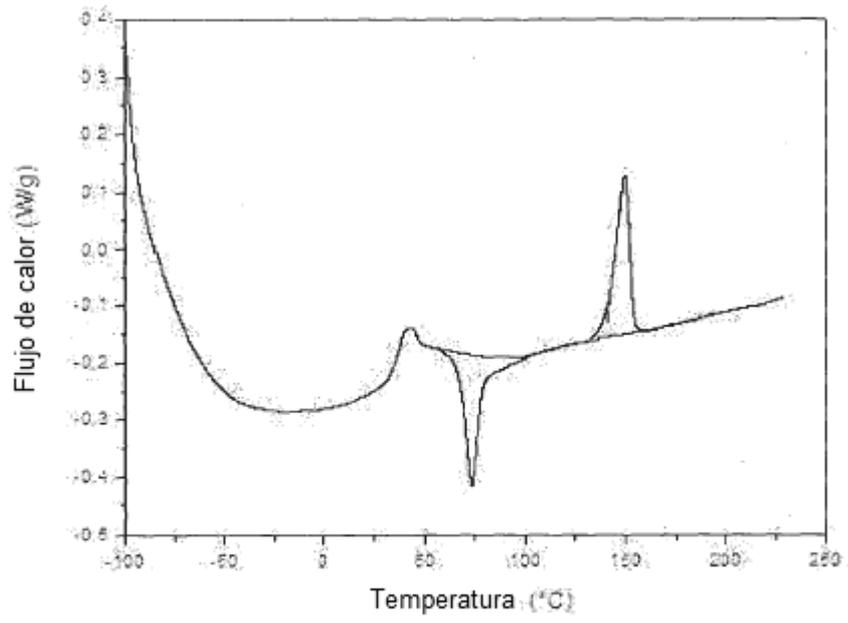


FIG. 3

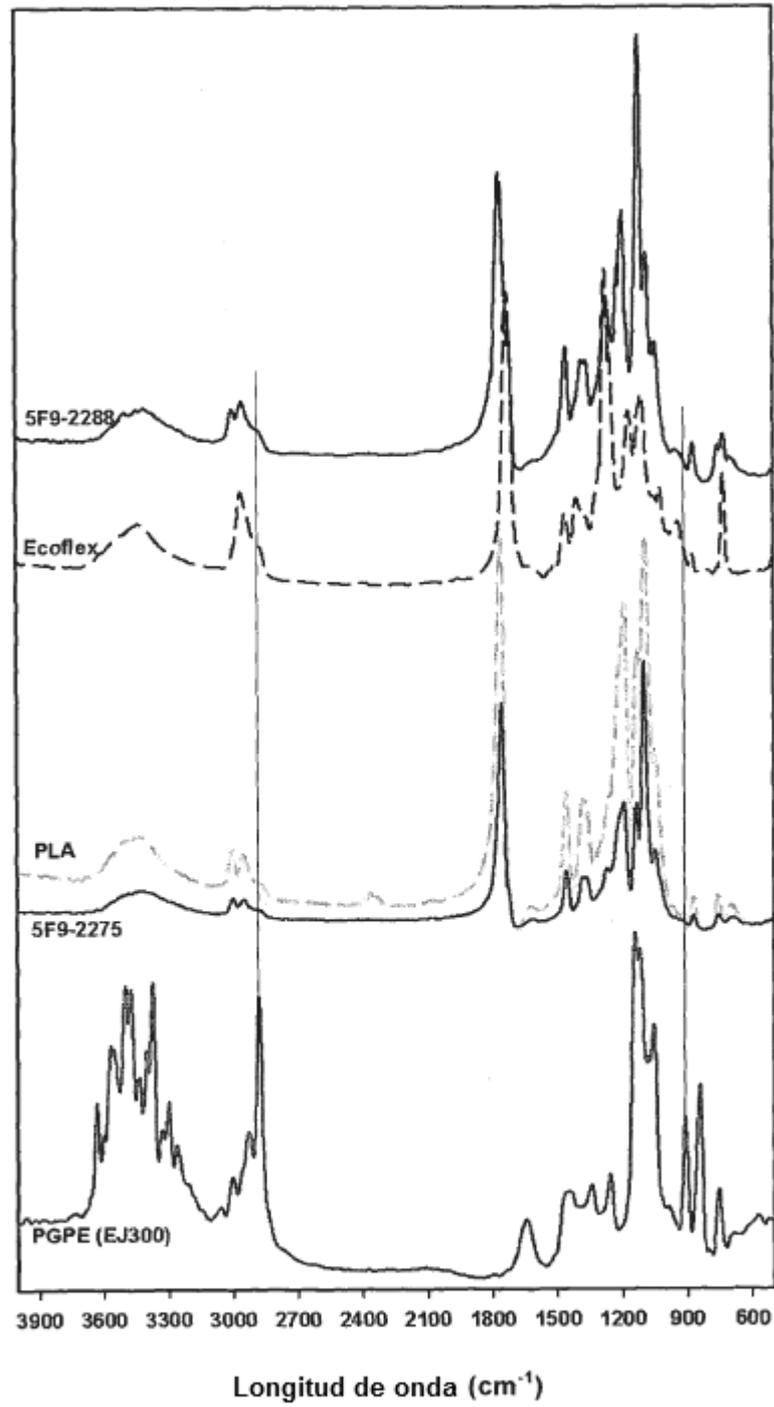


FIG. 4

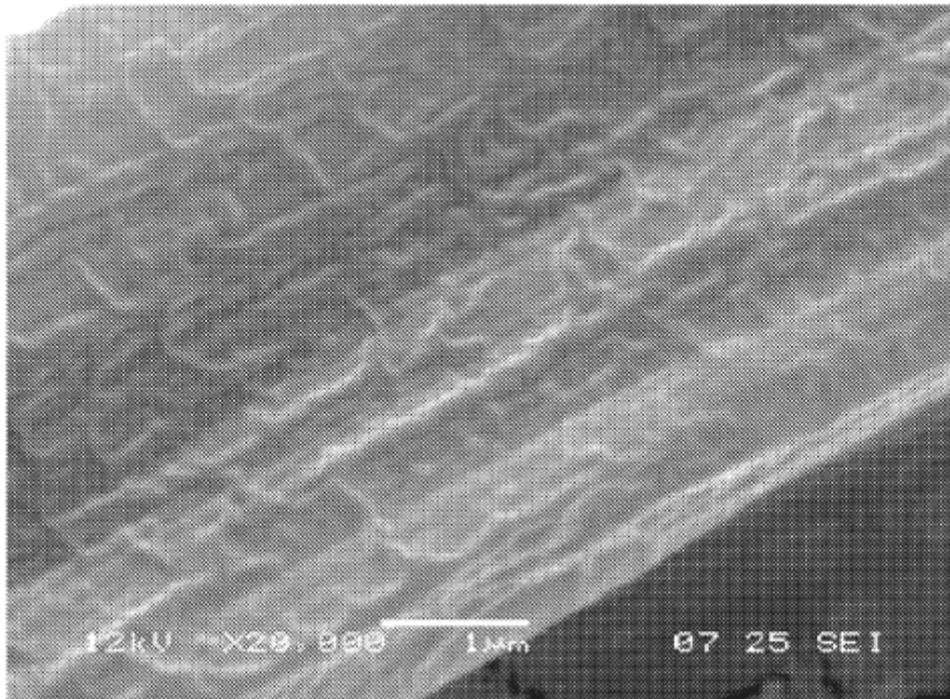


FIG. 5

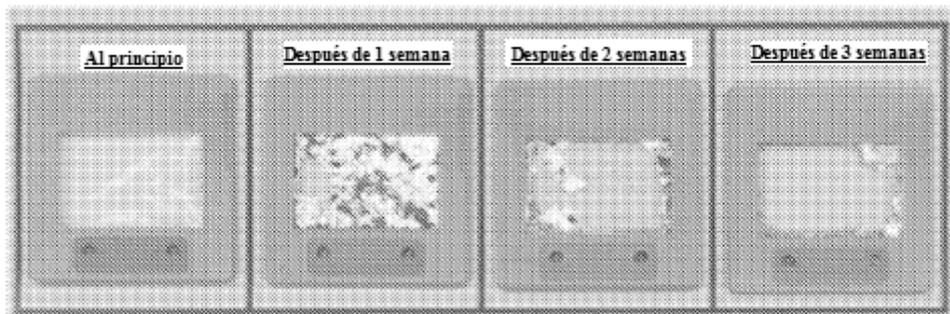


FIG. 6

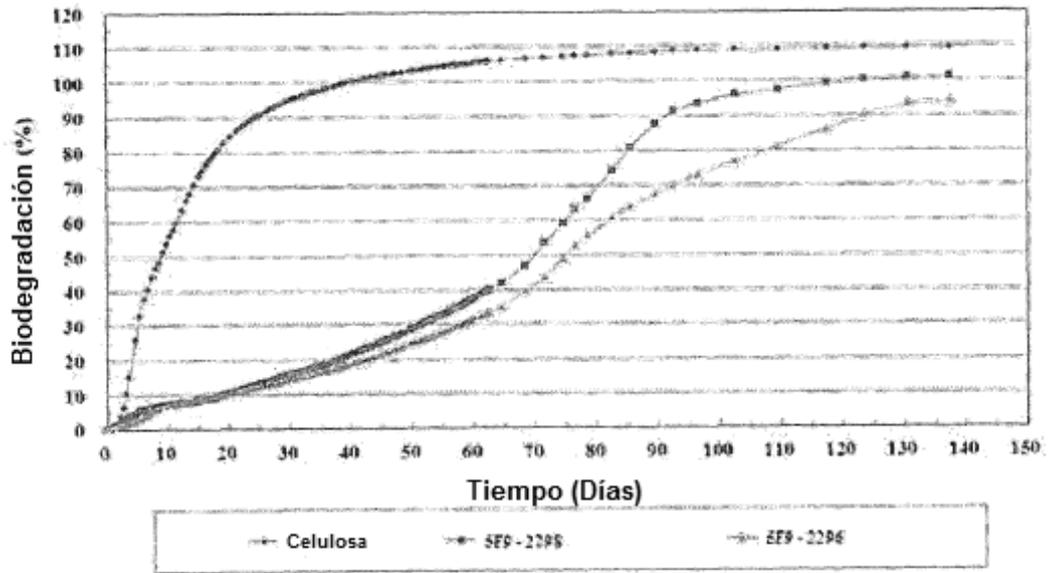


FIG. 7

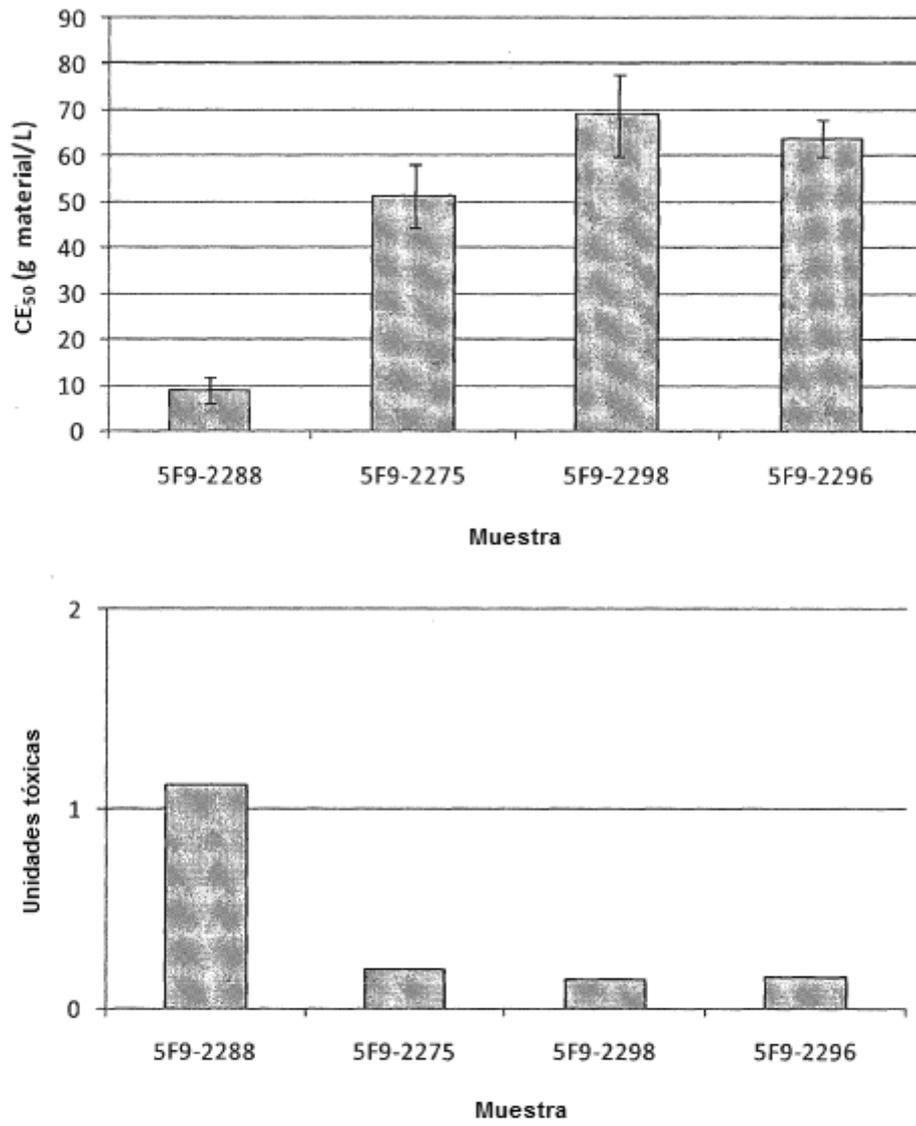


FIG. 8

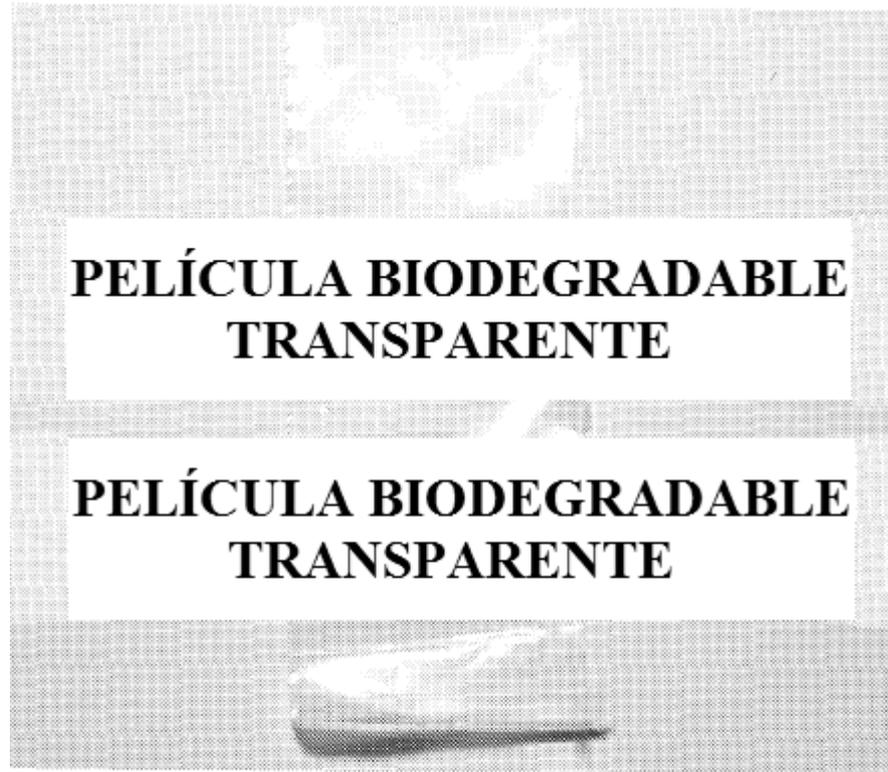


FIG. 9