

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 584**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

B65D 65/46 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2012 PCT/GB2012/050525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12120309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2012 E 12710776 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2683773**

54 Título: **Mezcla de polímero biodegradable**

30 Prioridad:

09.03.2011 GB 201104018

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

21.12.2016

73 Titular/es:

**FLOREON-TRANSFORMING PACKAGING LIMITED (100.0%)
IPark Industrial Estate Inovation Drive
Hull, East Yorkshire HU5 1SG, GB**

72 Inventor/es:

**BAILEY, PETER, BRADBY, SPIROS;
HODZIC, ALMA y
HAYES, SIMON, ANTONY**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 594 584 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

Mezcla de polímero biodegradable

La presente invención se refiere a una mezcla de polímero biodegradable y, en particular, a una mezcla a base de poliéster que comprende ácido poliláctico (PLA).

5 El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster termoplástico sintético, ahora fácilmente disponible en grandes volúmenes, que se utiliza principalmente para aplicaciones de envasado. Tiene credenciales ambientales deseables, ya que se produce fácilmente a partir de materia prima sostenible (planta), con una menor huella de carbono y consumo de energía no renovable que cualquier termoplástico mineral, incluyendo 100 PET reciclado. En principio, el PLA se pueden reciclar, ya sea por procedimientos termoplásticos o mediante craqueo hidrolítico en el monómero, aunque
10 en la actualidad todavía está en desarrollo comercial. Además, el punto fuerte comercial original de PLA permanece en su biodegradación moderadamente rápida, por un procedimiento de dos etapas que consiste en la hidrólisis de oligómeros de bajo peso molecular, seguida de la digestión completa por microorganismos.

A temperatura ambiente el PLA tiene un módulo alto y resistencia elevada, pero tenacidad muy baja. Esto se debe en gran parte a su punto de transición vítrea que se encuentra entre 50 °C y 60 °C. En ciertas aplicaciones, esto
15 presenta problemas adicionales debido a la deformación y pérdida de resistencia en condiciones de almacenamiento en climas más cálidos. Las soluciones a estos problemas existen por el control de la química de polímeros, la producción de copolímeros y cadenas ramificadas. Con el cometido de producir un termoplástico más tenaz aunque comercialmente viable, que siguiera siendo biodegradable de una manera similar, se han examinados varios enfoques sobre la base de compuestos termoplásticos o mezclas.

20 Muchos investigadores han examinado la posibilidad del refuerzo de nanopartículas de PLA, con diversos objetivos y grados de éxito. De relevancia es el trabajo de refuerzos de origen biológico a nanoescala, por ejemplo nanofibras de celulosa [Bondeson D., Oksman K., "Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol". Composites: Parte A, 38, 2486-2492 (2007)]. La mayoría de los trabajos sobre nanocompuestos de PLA se ha centrado en la mejora la resistencia y el módulo. Sin embargo, para muchas aplicaciones termoplásticas esto es
25 en gran medida irrelevante. Los investigadores anteriores también han observado que la dispersión limitada de nanopartículas inorgánicas se ha demostrado que proporciona una mejora considerable en la tenacidad [Jiang L., Zhang J., Wolcott M.P., "Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms". Polymer, 48, 7632-7644 (2007)]. Aunque no son estrictamente biodegradables, muchas nanopartículas inorgánicas se producen directamente de fuentes minerales y pueden considerarse inertes cuando el polímero que las rodea se ha degradado. Sin embargo, las nanopartículas inorgánicas son generalmente reconocidas como que requiere una modificación de la superficie orgánica para hacerlas compatibles con termoplásticos. Los materiales disponibles comercialmente actuales se suministran con una capa gruesa de modificador orgánico que no es biodegradable, y puede disolverse parcialmente en el polímero de matriz causando preocupaciones de los materiales en contacto con alimento. Por último, los suministros
30 comerciales de las nanopartículas son tan caros que prohíben el uso de cualquier compuesto prospectivo para aplicaciones a granel como envasado.

Una vía más prometedora de la investigación radica en la mezcla con otros termoplásticos con PLA. Ya se dispone de aditivos específicos para PLA, sobre la base de termoplásticos no biodegradables basados en minerales. Los investigadores que examinaron rutas para producir un material polimérico más dócil han examinado los efectos de fracciones volumétricas bastante grandes de otros poliésteres biodegradables [Todo M., Park S.D., Takayama T., Arakawa K., "Fracture micromechanisms of bioabsorbable PLLA/PCL polymer blends". Engineering Fracture
40 Mechanics 74, 1872-1883 (2007); Wang R., Wang S., Zhang Y., "Morphology, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Poly(L-lactic acid)/Poly(butylene succinate-co-adipate)/Silicon Dioxide Composites". Journal of Applied Polymer Science, 113, 3630-3637 (2009); Jiang L., Zhang J., Wolcott M.P., "Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends". Biomacromolecules, 7, 199-207 (2006)]. Todos han observado separación de fases en el material mezclado y otros trabajadores [Wang R., Wang S., Zhang Y., Wan C., Ma P., "Toughening Modification of PLLA/PBS Blends via in situ Compatibilization"] han demostrado que se pueden utilizar con éxito compatibilizadores para controlar el tamaño del dominio de la fase minoritaria, si es necesario, para mejorar el rendimiento. Teniendo en cuenta una analogía con las resinas termoendurecibles estructurales, que también operan generalmente en su estado vítreo, una pequeña adición de un polímero más compatible puede mejorar en gran medida la tenacidad. Muchas resinas epoxi comerciales incorporan un caucho o termoplástico que produce glóbulos de fases separadas en el material curado. Cierta literatura [Smith R., "Biodegradable Polymers for Industrial Applications" (2000) CRC Press ISBN 0-8493-3466-7] reivindica que la mayor parte de los poliésteres biodegradables son, de hecho, completamente miscibles con PLA y, aunque esto parece improbable, no disputa las
55 potenciales mejoras en la tenacidad.

Además, la literatura de patentes incluye una serie de divulgaciones que describen resinas degradables basadas en PLA multicomponentes y los ejemplos incluyen los documentos US 5.883.199; US 2005/0043462; US 2005/0288399; US 2008/0041810 and US 2010/0086718.

Sin embargo, sigue habiendo la necesidad de una mezcla biodegradable basada en PLA adecuada para fabricar artículos degradables, tales como botellas y similares, que tienen mejores propiedades mecánicas, físicas, químicas y térmicas, de manera que sea eficiente en energía durante el procesamiento de la mezcla para el artículo acabado y para proporcionar un artículo acabado de la durabilidad requerida, incluyendo, en particular, la tenacidad. Por supuesto, la durabilidad o resistencia no tiene que optimizarse contra esas propiedades responsables de la degradación a tiempo de la mezcla dado el objetivo primordial de proporcionar un artículo totalmente biodegradable y, en particular, compostable.

De acuerdo con ello, los inventores proporcionan una mezcla basada en poliéster totalmente degradable y compostable que está libre de aditivos orgánicos o inorgánicos no degradables, tales como agentes de nucleación y similares. De acuerdo con ello, la presente mezcla no requiere procesamiento secundario, que, de otro modo, se requeriría. La presente mezcla y los procedimientos de fabricación asociados y el moldeo son, por lo tanto, muy eficientes en cuanto a la energía y respetuosos con el medio ambiente.

Las propiedades térmicas de la presente mezcla están configuradas para un caudal optimizado durante el procedimiento de moldeo para extender en primer lugar el intervalo de tipo y tamaños de artículos que pueden moldearse y, en segundo lugar, para mejorar la eficiencia del procesamiento con respecto al tiempo y al consumo de energía. De acuerdo con ello, la presente mezcla comprende un "componente potenciador del caudal" que sea un poliéster biodegradable de bajo peso molecular relativo. La presente mezcla también está configurada para proporcionar un artículo moldeado resultante que tiene las propiedades mecánicas, físicas y químicas apropiadas, incluyendo una tenacidad considerablemente mejorada sobre las mezclas basadas en PLA existentes. Esto se logra mediante la incorporación de un "componente de endurecimiento" dentro de la mezcla que es un componente peso molecular relativamente alto con respecto al componente potenciador del caudal.

Mediante la configuración selectiva de las concentraciones relativas de los componentes y el tipo de componentes, los inventores proporcionan una formulación que tiene ciertas propiedades optimizadas. Estas incluyen, en particular: i) un caudal y viscosidad macroscópica requeridos durante el procesamiento; ii) un artículo moldeado resultante con una tenacidad requerida y una tasa de degradación a medida a fin de proporcionar una vida útil deseada mientras siguen siendo totalmente degradables y, en particular, compostables, después del uso.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla polimérica biodegradable que comprende: no menos del 70 % en peso de ácido poliláctico; entre 0,5 % y 15 % en peso de un primer poliéster que tiene un peso molecular promedio de no más de 40.000 y un índice de fluidez superior a 7 g/10 minutos con 2,16 kg a 80 °C; y entre 0,5 % y 15 % en peso de un segundo poliéster que tiene un peso molecular promedio mayor que el del primer poliéster y un índice de fluidez menor que el del primer poliéster como se describe en las presentes reivindicaciones.

Preferiblemente, la mezcla ternaria comprende no menos de 85 % de PLA, o más preferiblemente no menos de 90 % en peso de PLA. Preferiblemente, la mezcla comprende entre 3 % y 7 % en peso del primer poliéster y entre 3 % y 7 % en peso del segundo poliéster. Más preferiblemente, la mezcla comprende aproximadamente el 5 % en peso del primer poliéster y aproximadamente el 5 % en peso del segundo poliéster.

Preferiblemente, el primer poliéster tiene un peso molecular promedio de no más de 25.000 o más preferiblemente 15.000. Como alternativa, del primer poliéster puede tener un peso molecular promedio de no más de 35.000. Preferiblemente, el segundo poliéster tiene un peso molecular promedio de no menos de 40.000 y más preferiblemente 50.000.

Preferiblemente, el primer poliéster comprende policaprolactona (PCL), o un polihidroxialcanoato lineal (PHA). Además, el segundo poliéster puede comprender: polibutileno succinato (PBS); policaprolactona (PCL); polibutileno adipato succinato (PBSA); polibutileno adipato (PBA); tereftalato de polibutileno adipato (PBAT).

Preferiblemente, el primero y segundo poliésteres son poliésteres sustancialmente lineales sin o con ramificación mínima de la cadena principal del polímero, y, más preferiblemente, sin grupos laterales sobre la misma.

Preferiblemente, el PLA comprende ácido L-poiláctico, ácido D-poiláctico o un copolímero de ácido L y D-láctico.

Preferiblemente, la mezcla comprende una temperatura de fusión en el intervalo de 180 °C a 220 °C.

Opcionalmente, el primer poliéster puede comprender una viscosidad de menos de 10 Pa.s a 100 °C Pa.s. Adicionalmente, el índice de fluidez del segundo poliéster puede ser de aproximadamente 3 g/10 minutos a 160 °C; de 2,7 g-4,9 g/10 minutos a 190 °C o de 15 g/10 minutos a aproximadamente 200 °C.

Opcionalmente, el primer poliéster puede comprender un poliéster termoplástico que tiene un punto de fusión inferior a 100 °C y preferentemente inferior a 60 °C. Opcionalmente, el primer poliéster puede comprender una viscosidad de menos de 40 Pa.s a 100 °C Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹ y una temperatura de 180 °C. Más preferentemente, el primer poliéster puede comprender una viscosidad inferior a 5 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹ y una temperatura de 180 °C.

Opcionalmente, el segundo poliéster puede comprender un poliéster termoplástico que tiene un punto de fusión inferior a 160 °C. Opcionalmente, el segundo poliéster puede comprender una viscosidad superior a 60 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} y una temperatura de 180 °C. Más preferentemente, el segundo poliéster puede comprender una viscosidad mayor de 1000 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} y una temperatura de 180 °C.

Opcionalmente, la PLA puede comprender un punto de fusión que es sustancialmente igual a, mayor que, o menor que aproximadamente 158 °C. Opcionalmente, el PLA puede comprender una viscosidad que es sustancialmente igual a, mayor que, o menor que 1500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} y una temperatura de 180 °C.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla polimérica biodegradable que comprende: no menos del 70 % en peso de ácido poliláctico; entre 0,5 % y 15 % en peso de un primer poliéster que tiene un índice de fluidez de más de 7 g/10 minutos con 2,16 kg a 80 °C; y entre 0,5 % y 15 % en peso de un segundo poliéster que tiene un peso molecular promedio mayor que el peso molecular promedio del primer poliéster y un índice de fluidez menor que el del primer poliéster como se describe en las presentes reivindicaciones.

Preferentemente, la mayor parte de la mezcla comprende PLA y los dos componentes minoritarios comprenden PCL de bajo peso molecular relativo y PBS como componente de peso molecular alto relativo en relación con el PCL. Esta mezcla comprende, preferentemente, aproximadamente 90 % en peso de PLA; 5 % en peso de PCL (a un peso molecular promedio de 10.000) y 5 % en peso de PBS (con un peso molecular promedio de 50.000). Es importante destacar que los inventores han observado una sinergia sorprendente mediante la adición de los dos componentes minoritarios a sus concentraciones y pesos moleculares relativos, de forma que se consigue un índice de fluidez mejorado de la mezcla que es mayor que los índices de fluidez de los tres componentes de la mezcla cuando están independientes. A partir de la investigación experimental se cree que esta sinergia surge debido a la diferencia en los respectivos índices de fluidez (y los pesos moleculares) del primer poliéster y la combinación de PLA con el segundo poliéster.

Preferentemente, la mezcla comprende niveles residuales de componentes adicionales y está sustancialmente desprovista de compuestos que no son poliéster. En consecuencia, cualquier % en peso restante comprende uno cualquiera o una combinación de los tres componentes de la mezcla. Preferentemente, la mezcla consiste en sustancialmente 90 % en peso de PLA; sustancialmente 5 % en peso de PCL y sustancialmente 5 % en peso de PBS.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un artículo y, en particular, una botella, botella de agua, botella refrigerante de agua o recipiente para alimentos o bebidas, que comprenden una mezcla de polímeros como se describe en el presente documento. De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una cubierta, tapa o cabeza de pulverización para una botella o recipiente que comprende una mezcla de polímeros como se describe en el presente documento. La presente mezcla es adecuada para el moldeo de una pluralidad de diferentes artículos de diferente espesor de pared a través de una pluralidad de diferentes procedimientos de moldeo con únicamente cambios menores o modestos con respecto a las concentraciones relativas de los tres componentes y sus pesos moleculares respectivos. De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una película; una película planar sustancialmente flexible o rígida; un manguito de película; una cartera de documentos; una película de envasado; y/o una lámina, que comprenden la mezcla como se describe en el presente documento.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de una mezcla de polímeros biodegradable que comprende: proporcionar no menos de 75 % en peso de ácido poliláctico; mezcla entre 0,5 % y 15 % en peso de un primer poliéster que tiene un peso molecular promedio de no más de 40.000 y un índice de fluidez superior a 7 g/10 minutos con 2,16 kg a 80 °C con el ácido poliláctico; mezcla entre 0,5 % y 15 % en peso de un segundo poliéster que tiene un peso molecular promedio mayor que el del primer poliéster y un índice de fluidez menor que el de el primer poliéster con el ácido poliláctico y el primer poliéster.

Preferentemente, el procedimiento de fabricación del artículo biodegradable comprende dar forma a la mezcla en el artículo mediante uno cualquiera de los siguientes procedimientos de moldeo: moldeo por inyección; moldeo por compresión; moldeo por soplado; conformado térmico; conformado al vacío; moldeo por extrusión y, en particular, extrusión de doble tornillo; calandrado; procedimientos de estiramiento de polímero.

Opcionalmente, el procedimiento comprende además la adición de menos de 1 % en peso de carbono u otras partículas, tales como por ejemplo óxido de titanio o de sílice con fuerte capacidad de absorción de infrarrojos antes del procedimiento de moldeo, con el fin de facilitar los procedimientos de recalentamiento más tarde.

Preferentemente, el PLA, el primero y/o segundo poliésteres son homopolímeros. Preferentemente, el PLA, el primer y segundo poliésteres se pueden mezclar para proporcionar una fase de mezclado homogéneo. Preferentemente, el PLA es sustancialmente un polímero lineal y, en particular, un homopolímero lineal.

Preferentemente, la presente mezcla y cualquier artículo resultante fabricado a partir de la mezcla no incluye o está sustancialmente desprovista de un agente compatibilizante o tensioactivo, un compuesto de refuerzo y/o un plastificante.

Opcionalmente, la presente mezcla y cualquier artículo resultante fabricado a partir de la mezcla puede comprender una cantidad relativamente pequeña de un aditivo que afecta a las propiedades físicas, mecánicas, químicas, eléctricas y, en particular, ópticas. Preferentemente, la mezcla comprende un aditivo, un pigmento, un colorante incluido en no mayor de 10 %, 5,5 o 2 % en peso y, opcionalmente, menos de 1 % en peso.

- 5 De acuerdo con los resultados experimentales descritos en el presente documento, se consiguen propiedades mejoradas (tanto en términos de procesamiento como en los productos moldeados finales) mediante la mezcla de PLA con otros termoplásticos de poliéster biodegradables.

Las realizaciones específicas de la presente invención se describirán ahora con referencia a los ejemplos y los dibujos adjuntos en los que:

- 10 La figura 1 ilustra los resultados de pruebas mecánicas para varias mezclas binarias basadas en 95 % en peso de PLA con el 5 % en peso por aditivo de poliéster;
la figura 2 es una fotografía que ilustra el comportamiento de la fluidez de especímenes de las mezclas binarias de la figura 1;
la figura 3 es un resumen de los resultados de las pruebas mecánicas y térmicas de las diferentes mezclas binarias de la figura 1;
15 la figura 4 ilustra micrografías electrónicas de barrido de las mezclas binarias de la figura 1;
la figura 5 es un gráfico del módulo de almacenamiento y la $\tan \delta$ para las diferentes mezclas binarias de la figura 1;
la figura 6 es un gráfico del módulo de pérdida para las diferentes mezclas binarias de la figura 1;
20 la figura 7 es un gráfico del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para PLA puro en tres frecuencias diferentes;
la figura 8 es un gráfico de las pruebas de cristalización de diversas mezclas ternarias de acuerdo con ejemplos específicos de la presente invención;
la figura 9 ilustra la deformación por rotura y los resultados de la fluidez para las mezclas ternarias de la figura 8;
25 la figura 10 es una representación 3D de los resultados de la fluidez de las mezclas ternarias de la figura 9.

La mezcla de PLA con otros polímeros biodegradables disponibles en el mercado se investigó por medio de dos y tres formulaciones de mezcla de los componentes.

Materias primas y composiciones

Las mezclas se basaron en ácido poliláctico (PLA) de calidad Natureworks Ingeo 7000D.

- 30 Para la fase minoritaria, se seleccionaron cuatro tipos de polímero biodegradable comercial, de los cuales dos estaban disponibles en calidades muy diferentes:

El polihidroxitirato-co-valerato (PHBV) se obtuvo en Sigma Aldrich Ltd, composición típicamente 8 % de valerato (este material está disponible en grandes cantidades en Biomer).

- 35 Policaprolactona (PCL) se obtuvo en Perstorp Caprolactones, en dos calidades: Capa 6100, peso molecular medio 10000 (designado I-PCL); Capa 6800, peso molecular medio 80000 (designado h-PCL).

Succinato de polibutileno (PBS) se obtuvo en Zhejiang Hangzhou Xinfu Pharmaceutical Co. Ltd en dos calidades: Biocosafe 1903, PBS puro para moldeo por inyección (designado h-PBS) con un peso molecular promedio 50.000 y; Biocosafe 2003, PBS modificado para soplado en película (designado I-PBS).

Polibutileno-adipato-co-tereftalato (PBAT) se obtuvo en BASF; nombre comercial Ecoflex grado FBX7011.

- 40 Todas las mediciones notificadas y descritas en el presente documento se realizaron en material seco de una manera que debería dar lugar a menos de 200 ppm de contenido de humedad.

Mezclas binarias

Para investigar las propiedades físicas y mecánicas de la adición de varios componentes de poliéster adicionales a PLA se investigaron las siguientes mezclas binarias:

- 45 1. PLA al 90 % en peso y PHBV al 5 % en peso;
2. PLA al 90 % en peso y h-PCL al 5 % en peso;
3. PLA al 90 % en peso y I-PCL al 5 % en peso;
4. PLA al 90 % en peso y h-PBS al 5 % en peso;
5. PLA al 90 % en peso y I-PBS al 5 % en peso;
50 6. PLA al 90 % en peso y PBAT al 5 % en peso.

Los datos de ensayo fueron para las mezclas de PLA con cada uno de los seis aditivos. El material de referencia de PLA puro (designado PLA0) también se investigó con el mismo procedimiento de mezcla para garantizar una comparación calibrada con el material puro sujeto a la misma historia térmica y de cizallamiento.

Composición y moldeo

Las materias primas se secaron en un horno de vacío a 50 °C durante un mínimo de 5 días antes de la composición. Los lotes de 150 g se pesaron en bolsas de cierre hermético y se sometieron a mezcla en tambor antes de la composición.

- 5 La mezcla se llevó a cabo usando una extrusora de doble husillo Prism con contador de rotación de 250 mm tornillos, de 16 mm de diámetro, con una relación de diámetro de 15. La velocidad del tornillo se fijó en 100 rpm. Para todas las mezclas se utilizó el siguiente perfil de temperatura: sección de alimentación a 160 °C, sección de mezcla a 190 °C, sección de dosificación a 185 °C. Los polímeros compuestos se extrajeron en forma de un filamento grueso, se enfrió en un baño de agua, y se trituró para producir una chapa de moldeo fino, que se recogió a continuación e inmediatamente se secó en un horno de vacío.

- 10 Para las pruebas mecánicas y dinámicas, los especímenes de pesas estándar se moldearon por inyección con una longitud de calibre 25 mm; sección transversal de 2 mm x 4 mm. Se usó un moldeador por inyección Haake Minijet II, con una temperatura del tambor de 215 °C, presión de boquilla de 60 MPa, y temperatura del moldeo de 40 °C. Una carga típica de 6,2g proporcionó suficiente material para moldear 3 especímenes y requirió 5 minutos para fundirse.

- 15 Los especímenes moldeados se envejecieron antes de la prueba durante 5 días en condiciones ambientales de 45 ± 5 % de HR a 22 ± 2 °C.

Ensayos mecánicos y dinámicos

- 20 Se realizaron ensayos de tracción a una velocidad de cruceta de 50 mm/minuto, en un mínimo de 5 especímenes por composición.

- 25 Se realizó un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) entre la temperatura ambiente y 150 °C utilizando un Perkin Elmer DMA8000, a una velocidad de la rampa de temperatura de 2 °C/minuto. La geometría de doble voladizo del espécimen se utilizó con longitud libre de 5 mm, utilizando la sección de calibre de los especímenes moldeados por inyección como se ha detallado anteriormente. La transición vítrea se determinó como el inicio del descenso del módulo de almacenamiento. Esto da un valor del peor caso de la temperatura a la que la deformación significativa puede comenzar bajo carga, para la mayoría de las aplicaciones.

- 30 Para examinar el efecto de la segunda fase de poscristalización de PLA, se repitió la prueba DMTA sobre especímenes, que se trataron con calor para inducir la cristalización máxima. Los especímenes se colocaron en un horno con circulación de aire a 100 °C durante una hora, después se retiraron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de recortar y cargar en el instrumento.

Evaluación de la fluidez

- 35 Se realizó reometría de fluidez usando una adaptación de la Haake Minijet II, utilizando su troquel estándar: 4 mm de diámetro, 18 mm de longitud. La fuerza aplicada se midió para determinar la velocidad del pistón constante de 400 mm/minuto a 190 °C. Tomando la carga en equilibrio a partir de esta prueba, se utilizó la ecuación de Hagen-Poiseuille para la fluidez a través de un tubo para estimar el flujo en equilibrio a una carga fija de 21,6N en el troquel más corto, más estrecho (2,095mm diámetro, longitud 8 mm) como se especifica en la norma BS EN ISO 1133. Esto solo es una conversión aproximada, ya que los efectos finales no se pueden explicar fácilmente ni tampoco la a compresibilidad y el potencial de la turbulencia de la masa fundida. Sin embargo este enfoque sí proporcionó cifras comparables de manera útil, que eran aproximadamente proporcionales a la especificación del fabricante para el PLA puro.

Microscopia electrónica de la estructura de fases

- 45 Los especímenes se prepararon mediante criofractura después del enfriamiento en nitrógeno líquido, utilizando de nuevo la sección de calibre de pesas moldeadas por inyección. Las muestras se montaron en un trozo de aluminio usando resina epoxi y se recubrieron mediante bombardeo iónico con oro. Aunque el recubrimiento era perjudicial para el tamaño de las características que pueden observarse, era necesario para prevenir la acumulación de carga en la superficie, así como la ablación o la volatilización de la superficie. Se usó un microscopio electrónico secundario con pistola de emisión de campo (FEGSEM) para examinar las muestras, proporcionando resolución típica de 10 nm.

Resultados del ensayo de tracción

- 50 Los resultados de los ensayos de tracción se ilustran en la figura 1 y se tabulan en la tabla 1, con observaciones sobre la transparencia del material mezclado.

Tabla 1: Resultados del ensayo de tracción para materiales compuestos separados de 5 % de fases con matriz de PLA

Muestra	Tensión máxima (MPa)	Tensión de estirado (MPa)	Deformación a la rotura (*)	Módulo (GPa)	Claridad
PLA0	70,2 ± 1,0	n/a	12 ± 1	0,926 ± 0,026	Transparente
PHBV	72,0 ± 0,3	n/a	11 ± 1	1,013 ± 0,048	Transparente
h-PBS	68,1 ± 0,4	31,6 ± 0,7	110 ± 100	0,810 ± 0,031	Transparente
I-PBS	67,3 ± 0,0	29,4 ± 0,6	142 ± 44	0,711 ± 0,024	Translúcido
h-PCL	67,9 ± 1,1	31,1 ± 1,0	75 ± 50	0,920 ± 0,040	Transparente
I-PCL	62,7 ± 1,3	24,4 ± 0,9	19 ± 8	0,862 ± 0,025	Translúcido
PBAT	69,1 ± 0,7	31,2 ± 0,4	116 ± 63	0,723 ± 0,035	Opaco

Análisis dinámico térmico mecánico

5 Los ensayos DMTA no revelaron ningún cambio significativo en el módulo de los materiales compuestos de fases separadas en comparación con el material de referencia PLA puro. Como se observará en la tabla 2 a continuación, la transición vítrea muestra solo una ligera variación entre las composiciones de la condición de moldeado. Los efectos de la poscristalización son más significativos en los especímenes compuestos; la retención del módulo por encima de la transición es mucho mayor. Como era de esperar, la poscristalización redujo el descenso del módulo sobre la transición vítrea desde más de dos órdenes de magnitud, a poco más de un orden de magnitud.

10 Tabla 2: Transición vítrea y módulo por encima de la transición determinado mediante DMTA

Muestra	TV moldeado (°C ± 0,2)	Tv poscristalización (°C ± 0,2)	Módulo a 85 °C moldeado (MPa ± 0,1)	Módulo a 85 °C poscristalización (MPa ± 0,1)
PLA0	46,9	49,1	6,8	38,5
PHBV	45,7	50,4	6,8	34,0
h-PBS	45,7	50,3	6,8	40,3
I-PBS	46,9	50,8	6,8	40,3
h-PCL	47,0	50,7	6,8	42,5
I-PCL	46,4	50,8	6,8	38,3
PBAT	47,5	50,9	6,8	60,2

Índice de fluidez

15 Los efectos de una segunda fase sobre la fluidez se ilustran en la figura 2 y se tabulan en la tabla 3. La introducción de una segunda fase actuó de manera efectiva actuado de la misma manera que una carga de partículas, el aumento de la viscosidad total del sistema (por lo tanto, disminuyendo el índice de fluidez). Se encontró una excepción en el PCL de bajo peso molecular, que aumentó significativamente el MFR; esto implica una disminución de la viscosidad aparente. Un resumen de los resultados de los ensayos mecánicos y térmicos se ilustra en la figura 3.

Tabla 3: Características de la fluidez (convertida en MFR estimado)

Muestra	MFR calculado (2,16kg)
PLA0	4,18 ± 0,10
PHBV	4,20 ± 0,05
h-PBS	3,89 ± 0,18
I-PBS	3,63 ± 0,04
h-PCL	3,89 ± 0,18
I-PCL	4,85 ± 0,14
PBAT	3,18 ± 0,30

Estructura de fase

Las micrografías de las superficies criofracturadas que muestran mezclas con fases separadas se muestran en la figura 4. Las mezclas en la columna de la izquierda muestran una baja densidad de partículas de la fase minoritaria muy separadas; esto encaja bien con su buena transparencia óptica registrada anteriormente. En comparación, las tres mezclas que forman la columna derecha tienen una alta densidad de glóbulos pequeños de la fase minoritaria. En el caso de I-PBS y PBAT, estos están en el límite de las características que se pueden resolver bajo el recubrimiento de oro y son evidentes en gran parte como una superficie más texturizada en la ampliación presentada.

En la tabla 4 se muestran los tamaños de glóbulos típicos de la segunda fase determinada a partir de micrografías y de la fracción de volumen. En todos los casos, la fracción de volumen es significativamente menor que 5 %. Dado que la densidad de los seis aditivos está dentro de 8 % de PLA, una gran proporción de la fase minoritaria se disuelve claramente en la PLA.

Tabla 4: Separación de fases y transparencia de mezclas de 2 fases al 5 % de aditivo

Composición	Tamaño típico de glóbulo	Fracción de volumen separada	Transparencia (10= equivale a PLA1 puro= completamente opaco)
PHBV 5	630 nm	0,10	10
HPBS 5	350 nm	0,01	9
LPBS 5	310 nm	2,55	2
HPCL 5	590 nm	0,03	9
LPCL 5	240 nm	0,44	5
PBAT 5	280 nm	2,37	1

15 Efectos de la mezcla binaria

Se encontró que todas las mezclas poliméricas binarias examinadas formaban compuestos de polímero-polímero con una fracción de volumen baja de la fase minoritaria. En todos los casos, los compuestos exhibieron una mejor elongación a la rotura que puede atribuirse a los efectos combinados de plastificación y de endurecimiento de caucho debido a los glóbulos de la fase minoritaria cuyos puntos de transición vítrea son significativamente inferiores a la temperatura ambiente. Es probable que un grado de control se pueda ejercer sobre la proporción disuelta de la fase minoritaria, mediante la variación de la temperatura de procesamiento y el tiempo de permanencia.

Con la excepción de PHBV como una fase minoritaria, el módulo y la resistencia de los materiales compuestos es menor que las del PLA puro. Dado que el PLA tiene un módulo y resistencia muy altos en comparación con otros termoplásticos básicos, a temperatura ambiente, tiene poco interés para muchas aplicaciones.

Es particularmente interesante contrastar el comportamiento del PCL de bajo peso molecular. Aquí, el aumento de la elongación a la rotura es relativamente trivial, pero el MFR se ha incrementado significativamente. La micrografía de la superficie criofracturada muestra que los glóbulos de la fase minoritaria son más pequeños que las cavidades en las que se hallan, lo que indica una falta de coincidencia considerable en la expansión térmica. Esto sugeriría que el aditivo I-PCL tiene una densidad del fundido mucho más baja. Se propone que, ya que es menos fácilmente miscible que otros aditivos, la densidad y viscosidad muy bajas del I-PCL permite un efecto lubricante que domina el aumento de la viscosidad aparente que podría esperarse con la adición de cualquier fase dispersa en la masa fundida.

Los poliésteres mezclados con PLA son termoplásticos fácilmente biodegradables y, una vez mezclados con PLA, forman compuestos separados de fase. La solubilidad limitada de los resultados de la fase minoritaria en una dispersión de los glóbulos de fase minoritaria. El material mayoritario se endureció en el estado sólido y el efecto de la poscristalización sobre la transición vítrea y el módulo en un régimen elástico alto mejora cuando se compara con el PLA puro.

Los ensayos de tracción (ilustrados en las figuras 1,3, 5 a 9) se llevaron a cabo a una velocidad de extensión moderadamente alta de 50 mm/minuto. Los resultados mecánicos muestran el efecto de los aditivos sobre la rigidez y la resistencia del material compuesto y son indicativos de cambios en el comportamiento del material.

También se realizó un ensayo del índice de fluidez para comprobar si hay efectos adversos graves sobre la capacidad de procesamiento del material durante el moldeo y los resultados se ilustran en las figuras 1 a 3, 9 y 10. La figura 4 muestra claramente diferentes niveles de separación de fases para los diferentes aditivos. Con un aumento mayor es posible resolver una densidad alta de los glóbulos de segunda mucho más pequeños en las composiciones LPBS y PBAT.

El análisis de la imagen da una mayor información sobre el significado de estas morfologías. En la tabla 4 se muestra que las mezclas altamente transparentes tienen muy poca separación de fases. Lógicamente, esto tiene sentido, ya que los glóbulos solo están presentes en una densidad muy baja, con tamaños alrededor de la longitud de onda de la luz visible. La opacidad de las mezclas restantes parece poco sorprendente, ya que los glóbulos son notablemente más pequeños que las longitudes de onda visibles, y todavía en una densidad relativamente baja. La implicación de esto es que el polímero tiene una mayor cristalinidad en todas partes.

Se usó DMA se utilizó para examinar los efectos del aditivo sobre el comportamiento de la transición vítrea del material compuesto. Se usó un régimen de ensayo estándar con especímenes preparadas mediante moldeo por inyección y envejecido durante una semana en condiciones ambientales, después se analizaron en soporte doble con carga a 3 frecuencias.

Esta confirmado que los materiales compuestos de polímero-polímero producidos mediante mezcla tenían un rendimiento térmico acorde con el PLA puro. Las principales características a tener en cuenta a partir de las figuras 5 y 6 incluyen:

- Los módulos de almacenamiento confirman que el inicio de la transición está, en gran parte, no afectada, pero el PHBV la ha disminuido en 2 °C, mientras que el PBAT la ha elevado en 5 °C.
- Los picos en las trazas de la tangente δ indican que el punto de transición primaria se ha elevado en hasta 5 °C por los aditivos.
- El módulo de pérdida muestra un pico de división, incluso en el PLA puro, lo que implica que hay presentes dos conformaciones. Estos picos generalmente se ensanchan en los materiales compuestos, lo que sugiere que el componente minoritario (el aditivo de poliéster disuelto) está plastificando el principal componente PLA.
- El pico de temperatura más alto en el módulo de pérdida se hace más dominante con la mayoría de los aditivos y se desplaza hacia arriba en la temperatura. Para PBAT, esto es particularmente fuerte, el segundo pico, inferior casi ha desaparecido.

Los resultados de DMA indicaron un rendimiento térmico mejorado en los nanocompuestos de polímero-polímero de 2 fases sobre el PLA puro. Las trazas en la figura 5 generalmente se considerarían la forma habitual de analizar los datos, pero en la búsqueda para verificar los puntos desviados para el comportamiento de transición vítrea, se hizo evidente que la cristalización comenzó a ocurrir poco por encima de la de transición vítrea. La literatura confirma que esto era de esperar en el PLA, pero no se ha observado de esta manera antes.

La visualización de una traza para el PLA puro en la escala logarítmica, se observó que el módulo de almacenamiento aumenta de nuevo justo después de la transición, como se ve en la figura 7. Se debe observar que estos son datos de 3 frecuencias, lo que indica que la transición vítrea depende del tiempo, pero el endurecimiento posterior no. De acuerdo con ello, esto proporciona la confirmación de que la observación de cambio de fase es la cristalización. No es habitual que la manifestación física de este fenómeno se pueda observar en la rigidez desde aproximadamente 90 °C, sin embargo, la tangente δ (de la figura 5) no muestra nada hasta un pico más agudo alrededor de 110 °C. La traza de la tangente δ de la figura 5 está en estrecho acuerdo con DSC (un procedimiento estándar para determinar el punto de cristalización).

Haciendo referencia a la figura 8 y examinando los datos de todos los especímenes de la mezcla de ensayo de esta manera, parecía que ciertas mezclas se endurecían más rápidamente que otras. Se realizó una serie de ensayos isotérmicos para examinar la diferencia en la tasa de cristalización. Los diferentes especímenes de mezcla binaria se volvieron a analizar de la forma usual, lo que revela que la cristalización mejora significativamente la rigidez y la estabilidad térmica. El punto de fusión del cristal se observó alrededor de 140 °C, lo que sugiere que un material cristalizado deliberadamente bien podría retener suficiente resistencia a la manipulación, incluso en contacto con agua en ebullición.

En relación con EL PLA sin mezclar, la tasa de cristalización a 85 °C se multiplica por un factor de ocho y la rigidez en caliente aumentó un orden de magnitud. Hay dos implicaciones principales de esto:

- se deben tomar precauciones para conseguir una refrigeración y recalentamiento adecuados rápidos;
- las mezclas presentan un buen potencial para su uso como termoplásticos para los productos de consumo reutilizables, tales como botellas de agua y, en particular botellas refrigerantes sobre otros productos.

Mezclas ternarias

Dado el efecto sorprendente de I-PLC en la mejora de la índice de fluidez, las mezclas de fases ternaria se investigaron mediante la adición de un tercer componente h-PBS adicional, que dio la mejor mejora de la tenacidad al tiempo que conservaba la transparencia. Se propuso que esto podría dar una mejor procesabilidad y resistencia, así como una fuerte patentabilidad, en una familia de mezclas.

Dado que el PCL de muy bajo peso molecular puede ser un inconveniente para las mezclas a escala comercial, también se analizó un producto de peso molecular ligeramente más alto, que puede suministrarse en forma de chapa de moldeo. El efecto de la adición de este tercer componente de fase se evaluó mediante el mismo análisis

de tracción y de la fluidez descrito con referencia a las mezclas binarias. Aunque la transparencia se ve afectada de forma adversa con adiciones totales muy por encima de 5 %, se cree que esto sería tolerable hasta 10 % o un nivel de aditivo total de aún mayor.

5 Utilizando los mismos productos químicos y análisis de ensayo empleados para los sistemas de dos componentes, las mezclas de tres fases investigadas fueron:

1. PLA al 94 % en peso con h-PBS al 5 % en peso y I-PCL al 1 % en peso;
2. PLA al 93 % en peso con h-PBS al 5 % en peso y I-PCL al 2 % en peso;
3. PLA al 90 % en peso con h-PBS al 5 % en peso y I-PCL al 5 % en peso;
- 10 4. PLA al 85 % en peso con h-PBS al 5 % en peso y I-PCL al 10 % en peso;
5. PLA al 89 % en peso con h-PBS a 10 % al peso y I-PCL al 1 % en peso;
6. PLA al 88 % en peso con h-PBS al 10 % en peso y I-PCL al 2 % en peso.
7. PLA al 85 % en peso con h-PBS al 10 % en peso y I-PCL al 5 % en peso;
8. PLA al 80 % en peso con h-PBS al 10 % en peso y I-PCL al 10 % en peso;

Efectos las mezclas ternarias

15 En la figura 9, se puede observar que la adición de I-PCL más alto afecta negativamente a endurecimiento, y que el I-PCL de mayor peso molecular es menos eficaz en la mejora de la fluidez. Sin embargo, en la figura 9 y, en particular la figura 10, cabe señalar que se alcanza algo de sinergia en la fluidez con 5 % de h-PBS y por encima de 5 % de I-PCL (a hasta 10 % de I-PCL como se confirma por los resultados, pero posiblemente aún más alto por extrapolación). En y alrededor de estas concentraciones de los componentes, la mejora en el índice de fluidez es
20 mucho mayor. Este efecto sorprendente y ventajoso puede deberse a que h-PBS es más fácilmente soluble y la proporción creciente de I-PCL que permanece en fases separadas.

Los resultados preliminares de los primeros intentos de producción de preformas han confirmado que es necesario mezclar previamente los aditivos con PLA. En particular, la buena mezcla es importante para la procesabilidad del material en los procedimientos de moldeo por inyección estirado y soplado (ISBM). El comportamiento de
25 cristalización de los nanocompuestos de polímero-polímero desarrollados también será beneficioso en otras aplicaciones. Adicionalmente, el material recién moldeado tiene una resistencia a la deformación por calor más alta que el PLA puro y los ensayos preliminares indican que si fuera a cristalizar deliberadamente, un nivel de resistencia aceptable podría retenerse hasta 140 °C. En resumen, el endurecimiento se puede lograr en un material compuesto polímero-polímero de fases separadas o mediante el efecto de plastificación de una segunda fase disuelta, pero las
30 operaciones normales de mezcla dan lugar a un híbrido de estos dos efectos.

De acuerdo con ensayos adicionales, las preformas moldeadas se pueden configurar de modo que exhiban una vida útil estrictamente finita y deseada cuando se produce, por ejemplo, mediante procedimientos de soplado de botellas. Además, los efectos del envejecimiento en contacto con productos químicos no parecen afectar a las propiedades físicas, mecánicas y químicas a fin de cambiar la tenacidad, la vida útil predeterminada o la velocidad de
35 degradación de los artículos moldeados. En consecuencia, la presente mezcla es adecuada para su uso en la fabricación de degradable, y, en particular, compostables, botellas y recipientes para productos químicos y envases o recipientes en contacto directo con los productos alimenticios y bebidas. Los productos resistentes al calor (por ejemplo, platos de plástico, vasos y cubiertos reutilizables) también se pueden lograr utilizando las presentes mezclas debido, entre otras cosas, al aumento de la velocidad de cristalización y la rigidez en caliente resultante de
40 la mezcla en relación con el PLA sin mezclar.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla polimérica biodegradable que comprende:

no menos de 70 % en peso de ácido poliláctico;
 entre 0,5 % y 15 % en peso de un primer poliéster que tiene un peso molecular promedio de no más de 40.000 y un índice de fluidez superior a 7g/10 minutos como se determina mediante el procedimiento descrito en la página 11 de la presente descripción con 2,16 kg a 80 °C, en el que el primer poliéster comprende policaprolactona (PCL) o un polihidroxialcanoato lineal (PHA); y
 entre 0,5 % y 15 % en peso de un segundo poliéster que tiene un peso molecular promedio mayor que el del primer poliéster y un índice de fluidez menor que el primer poliéster, en el que el segundo poliéster comprende:

- polibutileno succinato (PBS);
- policaprolactona (PCL);
- polibutileno succinato adipato (PBSA);
- polibutileno adipato (PBA); o
- tereftalato de polibutileno adipato (PBAT).

2. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende no menos de 85 % en peso de ácido poliláctico.

3. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende no menos de 90 % en peso de ácido poliláctico.

4. La mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende entre 3% y 7 % en peso del primer poliéster.

5. La mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende entre 3% y 7 % en peso del segundo poliéster.

6. La mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer poliéster tiene un peso molecular promedio de no más de 35.000.

7. La mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo de poliéster tiene un peso molecular promedio de no menos de 50.000.

8. La mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una temperatura de fusión en el intervalo de 180 °C a 220 °C.

9. Una mezcla polimérica biodegradable, que comprende:

no menos de 70 % en peso de ácido poliláctico;
 entre 0,5 % y 15 % en peso de un primer poliéster que tiene un índice de fluidez superior a 7g/10 minutos con 2,16 kg a 80 °C, en el que el primer poliéster comprende policaprolactona (PCL) o un polihidroxialcanoato lineal (PHA); y
 entre 0,5 % y 15 % en peso de un segundo poliéster que tiene un peso molecular promedio mayor que el peso molecular promedio del primer poliéster y un índice de fluidez menor que el primer poliéster en el que el segundo poliéster comprende:

- polibutileno succinato (PBS);
- policaprolactona (PCL);
- polibutileno succinato adipato (PBSA);
- polibutileno adipato (PBA); o
- tereftalato de polibutileno adipato (PBAT).

10. Un artículo que comprende una mezcla polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.

11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 10, que es uno cualquiera de los siguientes:

- una botella;
- un recipiente para productos alimenticios o bebidas;
- una cubierta, tapa, o el cabezal de pulverización de una botella o recipiente;
- un artículo laminar que es una película, una película plana sustancialmente flexible o rígida, un manguito de película, una cartera de documentos, una película de envasado o una hoja.

12. Un procedimiento de fabricación de una mezcla polimérica biodegradable que comprende:

proporcionar no menos de 75 % en peso de ácido poliláctico;
 mezclar entre 0,5 % y 15 % en peso de un primer poliéster que tiene un peso molecular promedio de no más de 40.000 y un índice de fluidez superior a 7g/10 minutos con 2,16 kg a 80 °C con el ácido poliláctico, en el que el primer poliéster comprende policaprolactona (PCL) o un polihidroxialcanoato lineal (PHA);

mezclar entre 0,5 % y 15 % en peso de un segundo poliéster que tiene un peso molecular promedio mayor que el del primer poliéster y un índice de fluidez menor que el primer poliéster con el ácido poliláctico y el primer poliéster, en el que el segundo poliéster comprende:

- 5
- polibutileno succinato (PBS);
 - policaprolactona (PCL);
 - polibutileno succinato adipato (PBSA);
 - polibutileno adipato (PBA); o
 - tereftalato de polibutileno adipato (PBAT).
- 10 13. Un procedimiento de fabricación de un artículo biodegradable a partir de la mezcla polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende el conformado de la mezcla en el artículo de uno cualquiera de los siguientes procedimientos de moldeo:
- 15
- moldeo por inyección;
 - moldeo por compresión;
 - molduras por soplado;
 - conformado térmico;
 - conformado al vacío;
 - moldeo por extrusión;
 - calandrado;
- 20
- un procedimiento de estiramiento del polímero.

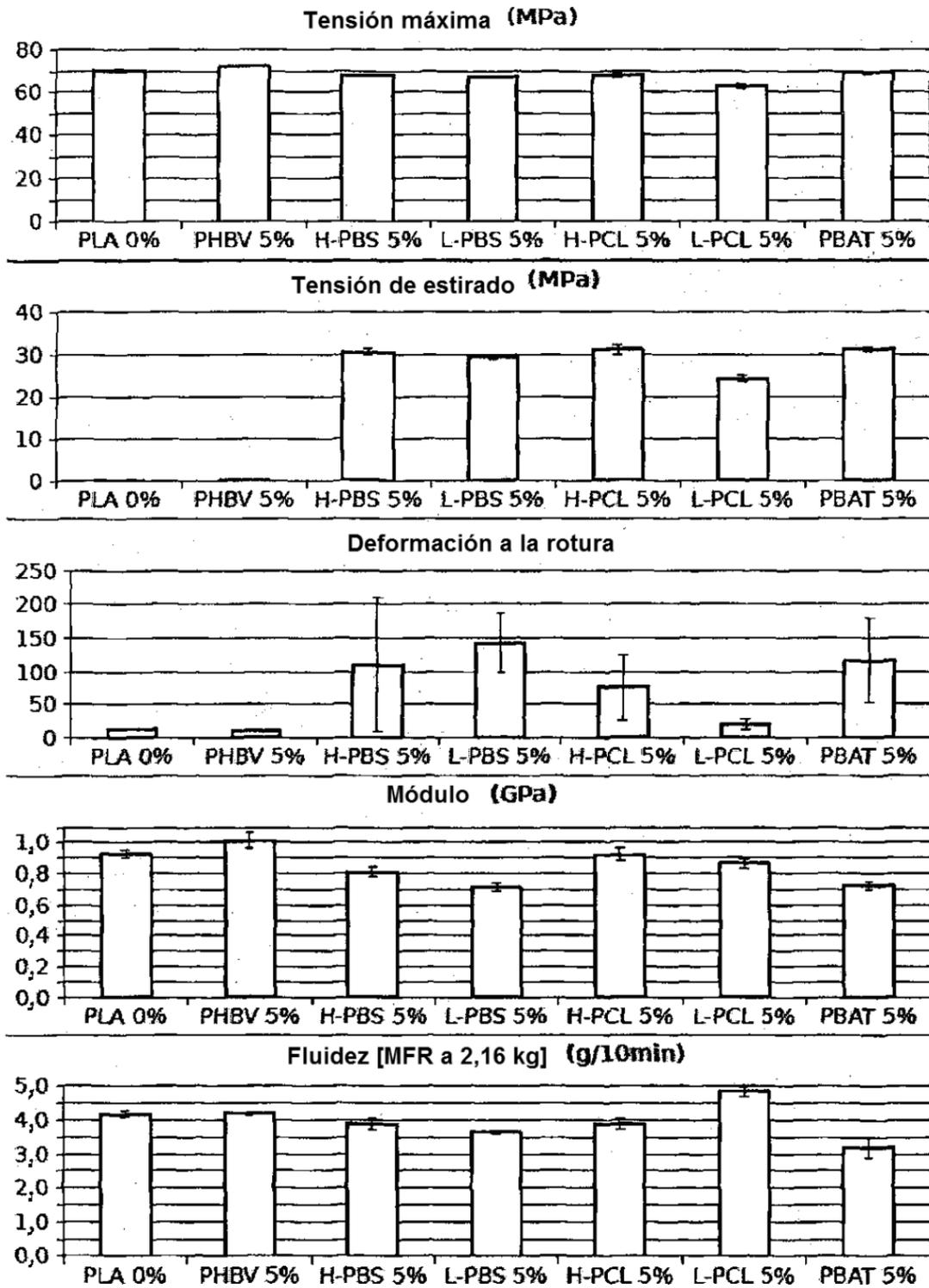


Fig. 1

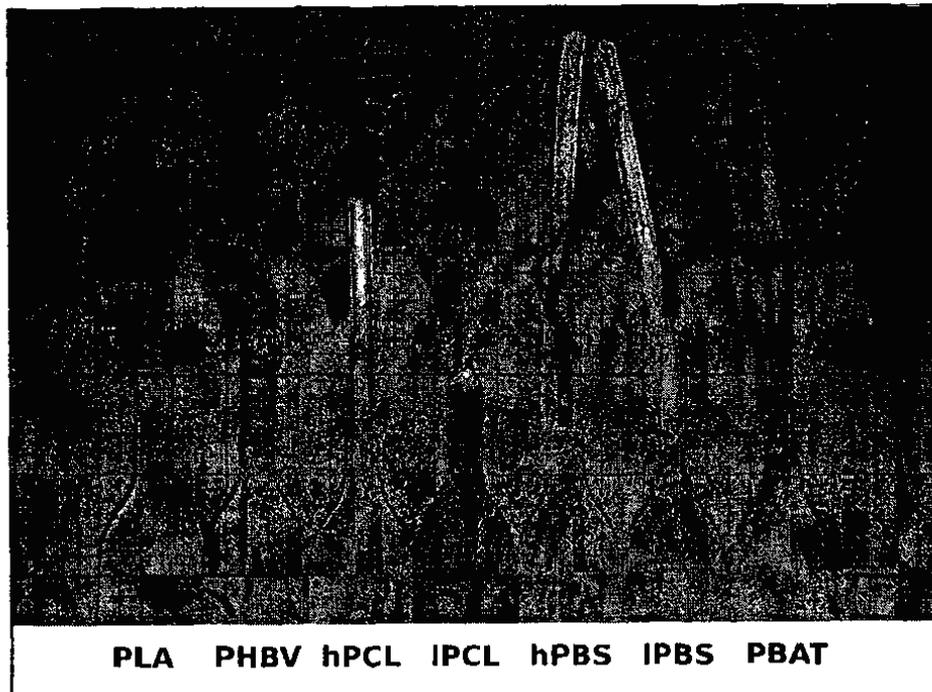


Fig. 2

Propiedades de la mezcla

5 % de adición, respecto a la referencia PLA0

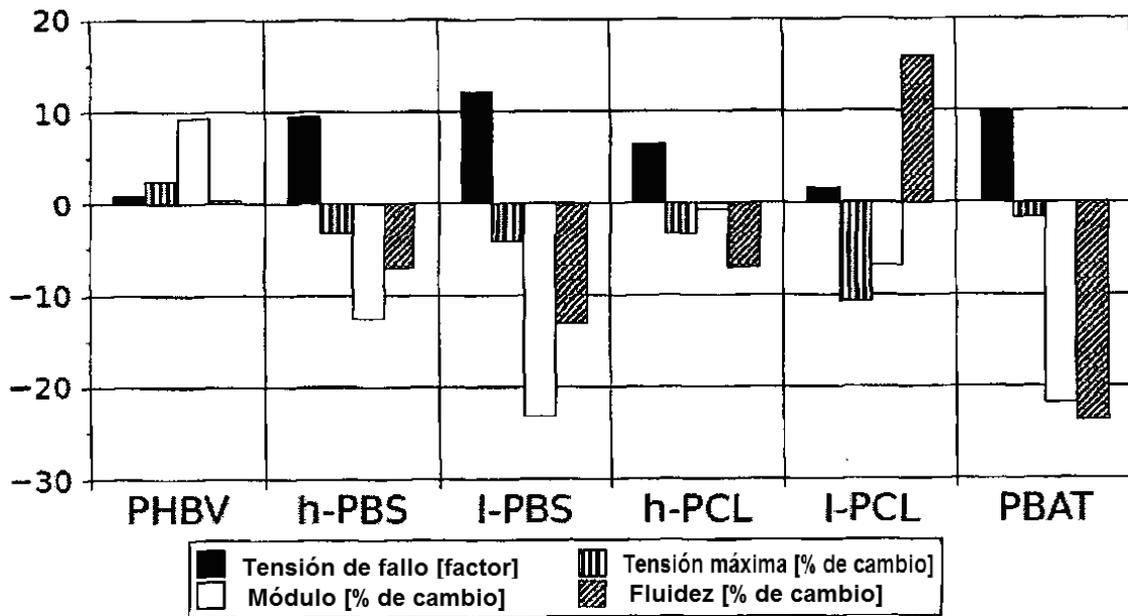


Fig. 3

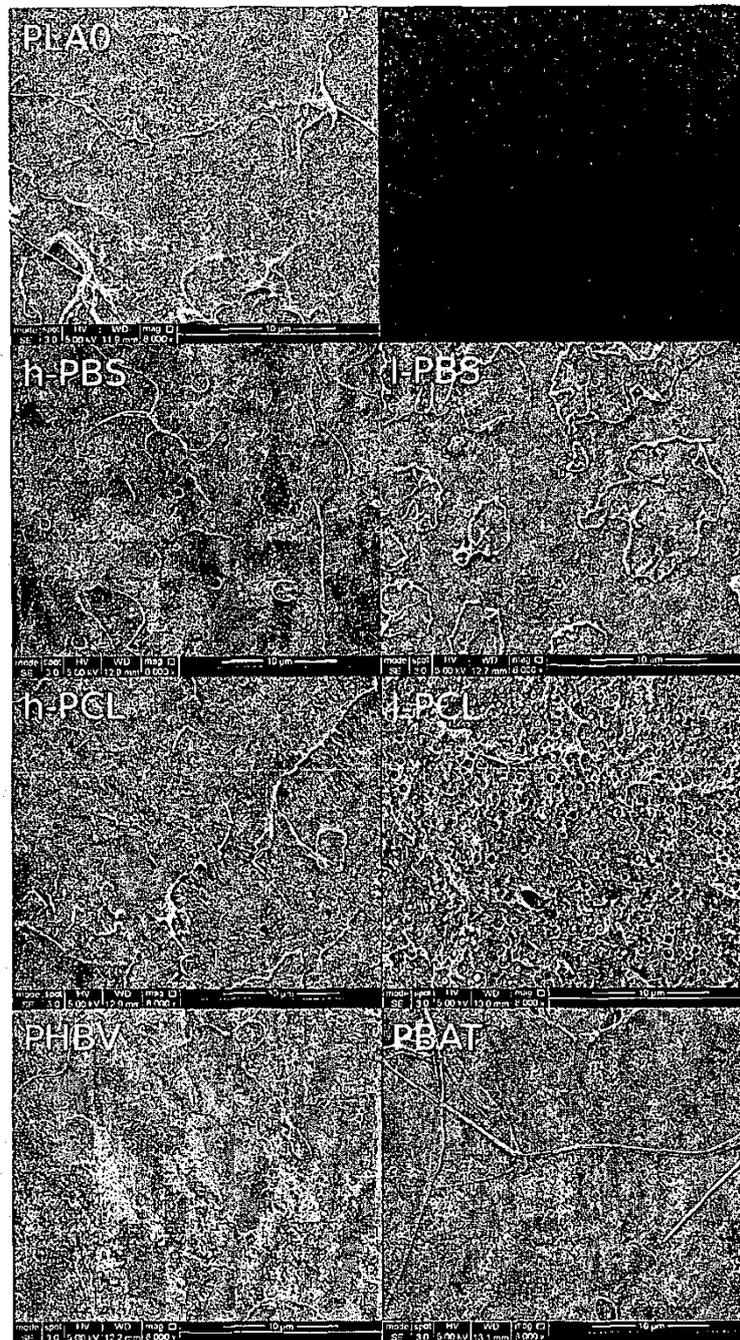


Fig. 4

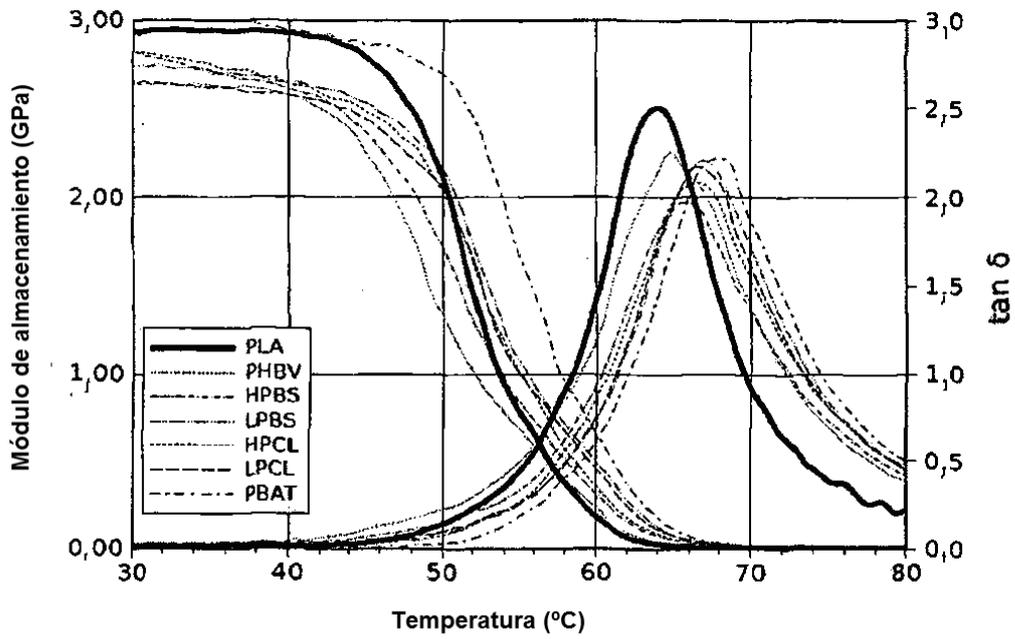


Fig. 5

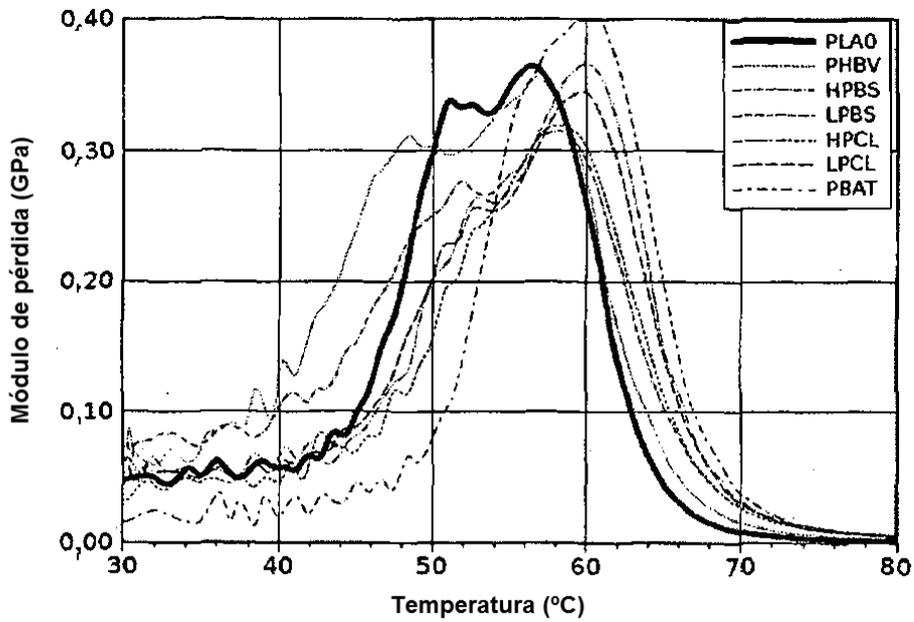


Fig. 6

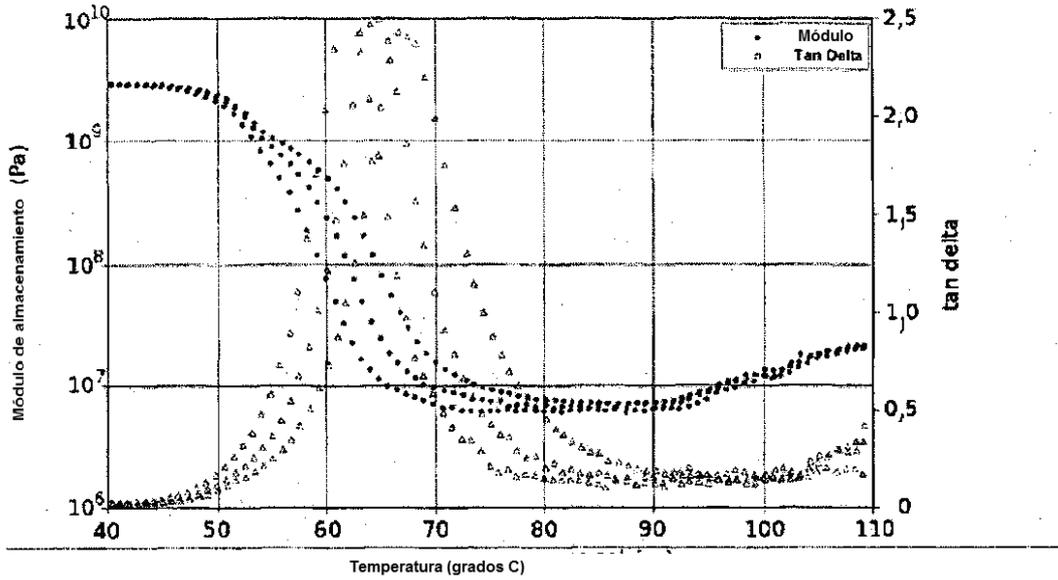


Fig. 7

Comportamiento de cristalización

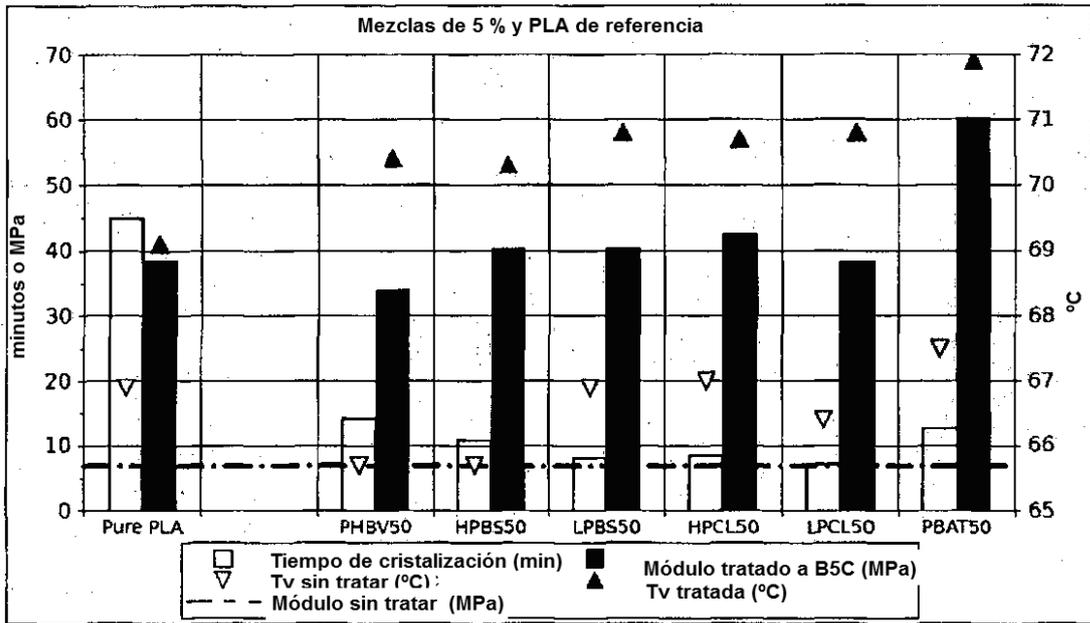


Fig. 8

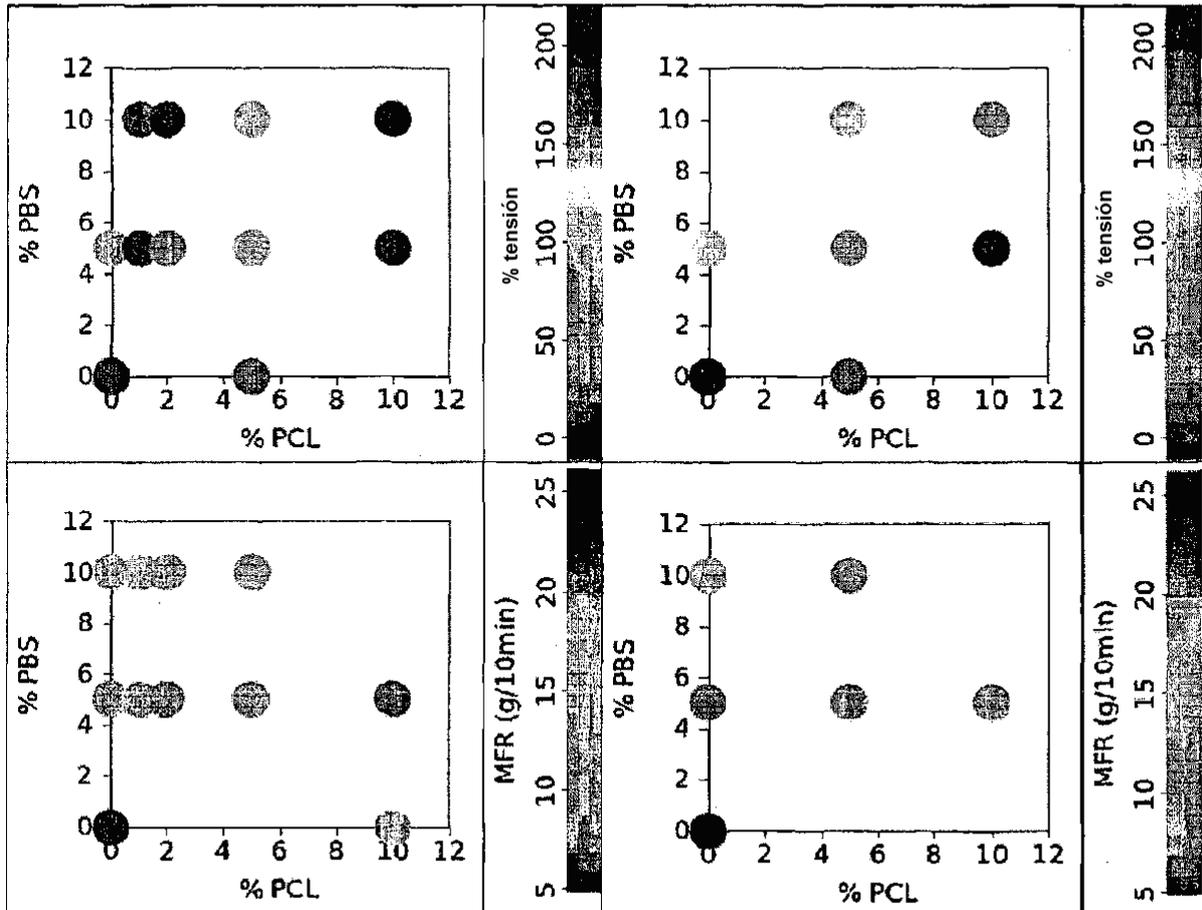


Fig. 9

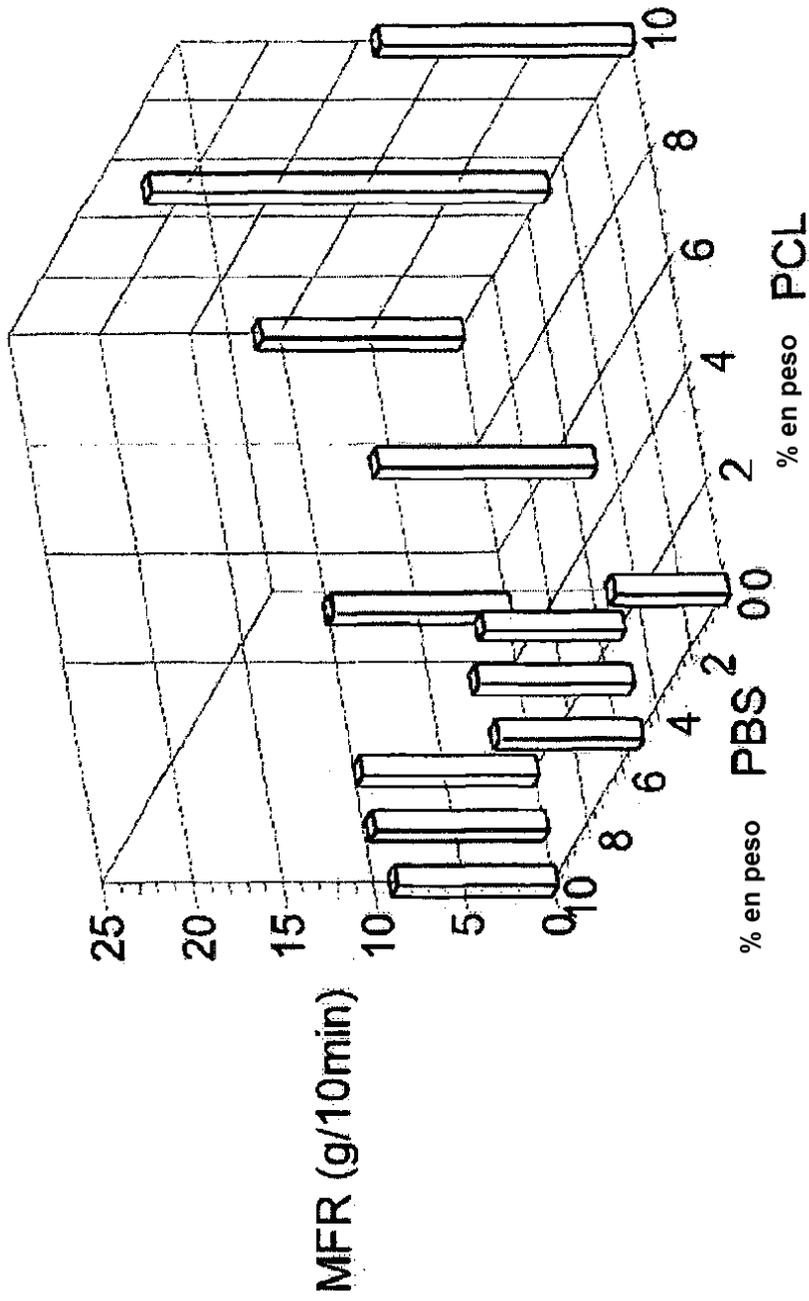


Fig. 10