

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 578**

51 Int. Cl.:

C08J 3/18 (2006.01)

C08G 63/06 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2008 PCT/ES2008/000038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009 WO09092825**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2008 E 08718439 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2256149**

54 Título: **Procedimiento de plastificación de polímeros de ácido láctico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2017

73 Titular/es:

ARA, PATRIZIA MARINA (50.0%)

C/Portal Nou 46, 2º 3ª

08003 Barcelona, ES y

ARA, MARCO PAOLO (50.0%)

72 Inventor/es:

FIORI, STEFANO y

PAOLO ARA

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 578 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

Procedimiento de plastificación de polímeros de ácido láctico

5 Objeto de la invención

Procedimiento de obtención de polímeros del ácido láctico plastificados con mezclas de oligómeros de ácido láctico.

10 Antecedentes de la invención

10 Los llamados biopolímeros, obtenidos de fuentes renovables, forman una nueva generación de polímeros cuyas dos características principales han de ser: a) que en su composición no intervengan los derivados del petróleo y b) que no causen el impacto medioambiental de los plásticos fabricados con dichos derivados de petróleo. El biopolímero ideal se degradará fácilmente en la naturaleza, tras lo que sus componentes serán reincorporados a la cadena trófica de nuestro planeta.

15 El estado de la técnica actual es capaz de producir industrialmente ciertos biopolímeros de utilidad comercial, pero todavía quedan otras aplicaciones comerciales que, por las prestaciones necesarias en este tipo de materiales, aún tienen que utilizar los derivados del petróleo.

20 Un ejemplo de biopolímero es el obtenido mediante polimerización del ácido 2-hidroxi-propanoico (ácido láctico), monómero obtenido industrialmente por fermentación mediante el *Bacillus thermoamylovorans* a partir de ciertos residuos industriales, como por ejemplo a partir de la glucosa restante en las melazas residuales de la industria azucarera. El ácido láctico es el biomonomero industrial más económico, polimerizable industrialmente por ejemplo
25 en presencia del ácido sulfúrico como catalizador.

La velocidad de degradación natural de los polímeros de ácido láctico, en adelante llamados polilactatos y representados por el acrónimo PLA, es comparable a la de los materiales vegetales ordinarios y en ocasiones más rápida. En este proceso intervienen factores como la humedad o determinadas bacterias ya existentes en la
30 naturaleza. Por otro lado, las prestaciones mecánicas de los PLA son comparables a las de ciertos termoplásticos producidos a partir del petróleo, como por ejemplo el polietileno o el poli (cloruro de vinilo).

El PLA puro suele tener una cristalinidad relativamente alta, lo que le otorga unas propiedades de elevada fragilidad. La obtención de películas delgadas flexibles de PLA necesita por tanto de plastificantes. Pero los plastificantes
35 actuales del tipo poliadipatos o diésteres arílicos de ciertos polietilenglicoles utilizados en la fabricación de películas flexibles de polietileno o poli (cloruro de vinilo) son de limitada compatibilidad con el PLA y su lenta ecodegradabilidad es un inconveniente cuando el polímero es PLA. El conjunto de estas circunstancias está significando que la industria de plásticos no pueda ofrecer actualmente películas delgadas y flexibles de polilactato a la industria alimentaria.

40 Descripción de la invención

El objeto de la presente invención resuelve los problemas actuales en la obtención de películas flexibles y fácilmente ecodegradables de PLA mediante los siguientes pasos o fases:

- 45
- a) el triturado de los polímeros de ácido láctico,
 - b) la mezcla de dichos polímeros de ácido láctico, triturados y en estado sólido, con mezclas de oligómeros del ácido láctico que tienen sus grupos funcionales terminales hidroxilo y carboxilo bloqueados por
50 esterificación, y
 - c) el sometimiento de la mezcla a una temperatura comprendida entre 150^oC y 200^oC y a una presión comprendida entre 140 kPa y 400 kPa (1.4 a 4 bares) durante un periodo de tiempo inferior a 30 minutos desde la entrada en contacto de los oligómeros del ácido láctico y los polímeros de ácido láctico.

55 Las mezclas de oligómeros, en adelante llamadas OLA, tienen tanto el grupo carboxilo como el grupo hidroxilo final libres bloqueados por esterificación.

La función del plastificante consiste en aportar cadenas de bajo peso molecular que, mezcladas con las de los polímeros finales, evitarán que los entrecruzamientos de las cadenas de las macromoléculas resulte en elevada rigidez del producto final. En la presente invención, las prestaciones mecánicas del PLA, como por ejemplo la flexibilidad del producto final, dependerán de la cantidad añadida de oligómeros así como de las características fisicoquímicas de éstos, como por ejemplo la distribución de pesos moleculares o los posibles agentes esterificantes de los grupos funcionales terminales del OLA.

65

Las curvas torque (curvas que representan el poder plastificante del producto) para los casos de diferentes PLAs plastificados con diferentes OLAs son muy similares a las que se obtienen en los casos de PLAs con otros plastificantes como poliadipatos o el adipato de di-2-etilhexilo.

5 La respuesta de estas películas de PLA+OLA al estudio mediante calorimetría diferencial de barrido indica:

1. La transparencia y el alto grado de homogeneidad de las películas, lo que significa una correcta interacción entre PLA y OLA.

10 2. La temperatura de transición vítrea, T_g , que en un polímero amorfo o semicristalino indica el cambio de estado de "sólido" a "viscofluido", es más baja al haber mayor cantidad de OLA, lo que entra dentro de la normalidad pues un incremento de plastificante implica siempre un descenso de dicha T_g . Este resultado experimental viene a confirmar que el OLA no se incorpora al PLA.

15 3. Las películas con un 20% de OLA presentan un valor de T_g que continúa siendo adecuado para su utilización comercial.

La flexibilidad de las películas de PLA plastificadas con OLA se ha comparado con la flexibilidad de las películas de PLA plastificadas con el poliadipato conocido comercialmente bajo la denominación Glyplast 206/3, en adelante G206/3. Esta comparación se ha llevado a cabo midiendo las propiedades de resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación antes de la rotura. Para ello se ha seguido la norma UNE -53100-85 (ISO 1628-2:1999) utilizando una máquina de ensayos Instron. Para estos análisis comparativos se ha usado un OLA de peso molecular promedio de 997.

25 Los valores de la resistencia a la tracción de las películas de PLA plastificado con OLA varían de forma similar a los obtenidos en los mismos intervalos de concentraciones de G206/3 en las películas de PLA:

PELÍCULA	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN EN MPa
PLA + OLA 10%	34,9 ± 1,3
PLA + OLA 20%	12,6 ± 1,2
PLA + G206/3 10%	18,9 ± 2,5
PLA + G206/3 20%	16,5 ± 1,9

30 En la plastificación con OLA, la capacidad de elongación del PLA antes de la rotura es ventajosamente superior a la capacidad del PLA plastificado con el mismo porcentaje de G206/3:

PELÍCULA	% ELONGACIÓN ANTES DE LA ROTURA
PLA + OLA 20%	329,1 ± 47
PLA + G206/3 20%	254,9 ± 29,9

35 La evaluación de la homogeneidad en muestras con diferentes proporciones de OLA, así como una aproximación a su transparencia, se ha llevado a término utilizando la microscopía láser confocal y la microscopía electrónica de barrido. En ninguna película examinada se puede apreciar problemas de homogeneidad, a la vez que en todas se aprecia una transparencia muy alta. Ambas características ya se aprecian a simple vista.

40 El peso molecular promedio de los oligómeros óptimo para la presente invención es de un valor superior a 200 y no excede de 2000. Dentro de este intervalo general, las prestaciones que se deseen en la película serán las que fijarán las propiedades fisicoquímicas del OLA a utilizar en la plastificación.

45 Las películas delgadas flexibles de PLA obtenidas, además de ofrecer señaladas ventajas alimentarias, exhiben prestaciones mecánicas semejantes a las de las películas delgadas flexibles de poli (cloruro de vinilo) o de polietileno, pero con la ventaja ecológica de ser degradadas a la misma o mayor velocidad que un tejido vegetal blando a igualdad de condiciones.

Éstas y otras características de la invención, incluidas en las reivindicaciones, se comprenderán con mayor facilidad a la vista de los ejemplos de realización.

50 Realización preferente de la invención

55 Se obtiene una mezcla de oligómeros de ácido láctico con el grupo carboxilo terminal bloqueado, con buenas propiedades plastificantes a efectos del presente objeto de invención, calentando en determinadas condiciones una mezcla de ácido láctico en disolución acuosa concentrada en presencia de un catalizador, como por ejemplo ácido metansulfónico o ácido sulfúrico, y de un alcohol de entre 2 y 18 átomos de carbono, como por ejemplo butanol, 1-nonanol, o etilenglicol o algún polietilenglicol.

5 La obtención de películas delgadas flexibles de polilactato plastificado mediante oligómeros de ácido láctico se hace por cualquiera de los procedimientos industriales habituales para la obtención de tales películas delgadas flexibles cuando el polímero es otro, como por ejemplo el poli (cloruro de vinilo) o polietileno. Tales procedimientos consisten en someter una mezcla de PLA y OLA a presiones, temperaturas y mecanización adecuadas, por ejemplo en una máquina de extrusión y laminación.

Ejemplo 1.- Obtención de oligómeros de ácido láctico bloqueados.

10 En un reactor de 2Kg de capacidad y en atmósfera de nitrógeno se cargan:

- 500 g de una disolución acuosa de ácido láctico al 85%.
- 200 g de una mezcla comercial de 1-octanol y 1-decanol en proporción aproximada 1:1.
- 2,0 g de ácido sulfúrico.

15 La mezcla se calienta bajo agitación a 150⁰C.

1. Durante las dos primeras horas se va separando por destilación a presión atmosférica el agua presente inicialmente en la mezcla de reacción más el agua que se forma durante la esterificación.
- 20 2. Durante las siete horas de reacción siguientes, la destilación del agua se hace bajo vacío gradualmente incrementado, comenzando con 60 kPa (600 mbar) y terminando con 8 kPa (80 mbar).
3. Durante seis horas más la destilación se hace al vacío máximo que permita la trompa de agua.

25 Tiempo total de reacción 15 horas. Se obtienen 480 g de una mezcla de oligómeros con una densidad de 1,1 g/cm³, índice de acidez 1,48 mgKOH/g de producto, viscosidad cinemática a 25⁰C de 279 centistokes y viscosidad dinámica de 307 centipoises. Peso molecular medio = 400.

Ejemplo 2.- Obtención de oligómeros de ácido láctico bloqueados.

Los siguientes componentes se cargan en un reactor de 2Kg de capacidad y en atmósfera de nitrógeno:

- 650 g de una disolución acuosa de ácido láctico al 85%.
- 35 • 260 g de una mezcla comercial de 1-heptanol y 1-nonanol en proporción aproximada 1:1.
- 2,7 g de ácido sulfúrico.

La mezcla se calienta bajo agitación a 150⁰C.

- 40 1. Durante la primera hora y media se va separando por destilación a presión atmosférica el agua presente inicialmente en la mezcla de reacción más agua que se forme durante la esterificación. Se recogen 160 g de agua.
2. Durante las nueve horas de reacción siguientes la destilación del agua se hace bajo vacío gradualmente incrementado, comenzando con 60 kPa (600 mbar) y terminando con 4 kPa (40 mbar).
- 45 3. Durante una hora más la destilación se hace al vacío máximo que permita la bomba de agua.

50 Tiempo total de reacción 11,5 horas. Se obtienen 594 g de una mezcla de oligómeros con una densidad de 1,05 g/cm³, índice de acidez 1,9 mgKOH/g de producto, viscosidad cinemática a 25⁰C de 160 centistokes y viscosidad dinámica de 170 centipoises. Peso molecular medio = 293.

Ejemplo 3.- Obtención de oligómeros de ácido láctico bloqueados.

55 En un reactor de 2Kg de capacidad y en atmósfera de nitrógeno se cargan:

- 650 g de una disolución acuosa de ácido láctico al 85%.
- 200 g de una mezcla comercial de 1-heptanol y 1-nonanol en proporción aproximada 1:1.
- 60 • 2,6 g de ácido sulfúrico.

La mezcla se calienta bajo agitación a 150⁰C.

1. Durante 3,5 horas se va separando por destilación a presión atmosférica el agua presente inicialmente en la mezcla de reacción más agua que se forme durante la esterificación.

2. Durante las 8 horas de reacción siguientes la destilación del agua se hace bajo vacío gradualmente incrementado, comenzando con 60 kPa (600 mbar) y terminando con 4 kPa (40 mbar).
3. Durante las 4 horas siguientes la destilación se hace al vacío máximo que permita la bomba de agua.

Tiempo total de reacción 15,5 horas. Se obtienen 585 g de una mezcla de oligómeros con una densidad de 1,1 g/cm³, índice de acidez 2,5 mgKOH/g de producto, viscosidad cinemática a 25°C de 1104 centistokes y viscosidad dinámica 1214 centipoises. Peso molecular medio = 400.

Ejemplo 4.- Obtención de homooligómeros de ácido láctico bloqueados.

En un reactor de 2Kg de capacidad y en atmósfera de nitrógeno se cargan:

- 1800 g de una disolución acuosa de ácido láctico al 85%.
- 2,8 g de ácido sulfúrico.

La mezcla bajo agitación se calienta inicialmente a 120°C.

1. Durante las 2 primeras horas se va separando por destilación a presión atmosférica el agua presente inicialmente en la mezcla de reacción más agua que se forme durante la esterificación.
2. Durante las 4 horas siguientes de reacción, la temperatura se incrementa gradualmente hasta 130°C a la vez que se va destilando agua bajo un vacío inicial de 60 kPa (600 mbar) que se va incrementando hasta 3 kPa (30 mbar). En este punto la mezcla de reacción consta de una mezcla de oligómeros con una dispersión muy estrecha en sus pesos moleculares, lo que a efectos prácticos será un "homooligómero". Esta mezcla es demasiado viscosa como para ser manipulada. Transcurridas estas 4 horas se añaden 377 g de 1-butanol. El 1-butanol bloqueará el carboxilo terminal en el homooligómero y causará una brusca disminución de la viscosidad de la mezcla de reacción. La temperatura baja hasta 115°C.
3. Durante las 2 horas de reacción siguientes se va reponiendo el 1-butanol destilado. Concluido este intervalo de tiempo ya no se recicla más 1-butanol.
4. Tras transcurrir 1 hora adicional (tiempo total de reacción 9 horas), se agregan 40 g de 1-butanol adicionales.
5. Se continúa la reacción en las mismas condiciones durante 4 horas más (tiempo total de reacción 13 horas), tras lo que se rompe el vacío y se aumenta la temperatura de reacción hasta 130°C.
6. Media hora después se agregan al medio de reacción 40 g adicionales de 1-butanol, y la reacción se mantiene en las mismas condiciones de 130°C de temperatura y destilación a presión atmosférica durante 3,5 horas más.

Tiempo total de reacción 17 horas. Se obtienen 1500 g de homooligómero con una densidad de 1,06 g/cm³, índice de acidez 5 mgKOH/g de producto, viscosidad cinemática a 25°C de 28 centistokes y viscosidad dinámica 29 centipoises. Peso molecular medio = 450.

Notas:

Si en lugar de agregar alcoholes al medio de reacción se agregan ácidos orgánicos, o algún derivado de ácido orgánico como por ejemplo anhídrido acético, quedarán bloqueados los grupos hidroxilo terminales de los oligómeros.

Se agrega al medio de reacción con los oligómeros de grupo carboxilo terminal esterificado un derivado adecuado de un ácido, por ejemplo anhídrido acético, y el medio se mantiene en condiciones adecuadas, como por ejemplo a presión atmosférica y 130°C de temperatura mientras destila el ácido acético libre que se vaya formando, para obtener un OLA con ambos grupos terminales esterificados. El radical carboxílico unido al OLA puede tener entre 2 y 18 átomos de carbono.

Ejemplo 5.- Obtención de películas flexibles de polilactato plastificado mediante oligómeros de ácido láctico.

Se tritura el PLA hasta un tamaño de grano inferior a 0,25 mm de diámetro. El material molido se conserva a 5°C en una atmósfera con el 50% de humedad.

ES 2 602 578 T3

En un equipo industrial de "compounding" mediante extrusión por doble husillo se prepara una mezcla homogénea de 85 kg de PLA triturado según el párrafo anterior y 15 kg de OLA, en forma de pasta, a una temperatura inicial de 170⁰C, a 50 rpm, y durante 8 minutos.

- 5 A continuación, 80 kg de una mezcla preparada según el párrafo anterior se introducen en una máquina de extrusión y laminación de tipo industrial, en donde el material se somete a una temperatura de 180⁰C y una presión en los rodillos de 250 kPa (2,5 bar). Se obtienen 726 m² de una película homogénea y flexible de 0,1 mm de espesor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de plastificación para polímeros de ácido láctico caracterizado por comprender:
- 5
- a) el triturado de los polímeros de ácido láctico,
- b) la mezcla de dichos polímeros de ácido láctico, triturados y en estado sólido, con mezclas de oligómeros del ácido láctico que tienen sus grupos funcionales terminales hidroxilo y carboxilo bloqueados por esterificación, y
- 10
- c) el sometimiento de la mezcla a una temperatura comprendida entre 150⁰C y 200⁰C y a una presión comprendida entre 140000 Pa y 400000 Pa durante un periodo de tiempo inferior a 30 minutos desde la entrada en contacto de los oligómeros del ácido láctico y los polímeros de ácido láctico.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el triturado de la etapa a) se realiza hasta obtener un tamaño de grano de los polímeros de ácido láctico inferior a 5 milímetros en diámetro.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende previamente a la realización de la mezcla de la fase b), la esterificación con un monoalcohol o polialcohol del grupo funcional terminal carboxilo de dichos oligómeros de ácido láctico.
- 20
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el monoalcohol o el polialcohol empleado en la esterificación del grupo carboxilo terminal del ácido láctico tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18.
- 25
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende previamente a la realización de la mezcla de la fase b), la esterificación con un ácido del grupo funcional terminal hidroxilo de dichos oligómeros de ácido láctico.
- 30
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el ácido empleado en la esterificación del grupo funcional terminal hidroxilo de los oligómeros de ácido láctico tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18.
- 35
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción en peso de los oligómeros de ácido láctico respecto a su peso total de la mezcla es igual o inferior a 45%.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa b) se realiza mediante técnicas mecánicas de inyección.
- 40
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa b) se realiza mediante técnicas mecánicas de extrusión.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa b) se realiza mediante técnicas mecánicas de calandrado.
- 45
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa b) se realiza mediante técnicas mecánicas de moldeo.