

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 919**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2012 PCT/NL2012/050743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13062412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012 E 12781485 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2748256**

54 Título: **Un compuesto que comprende PLLA y PDLA**

30 Prioridad:

24.10.2011 NL 1039128

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

30.10.2017

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (100.0%)

Arkelsedijk 46

4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

NOORDEGRAAF, JAN y

DE JONG, JOSEPHUS PETRUS MARIA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 639 919 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

Un compuesto que comprende PLLA y PDLA

5 La presente invención se refiere a un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) ("poly-D-lactic acid", PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) ("poly-L-lactic acid", PLLA). La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de una parte moldeada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de calentar un molde y suministrar al molde un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PDLA). La presente invención se refiere a un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA) para su uso en el moldeo por inyección, la termoformación y/o el soplado de películas. La presente invención también se refiere a un compuesto que puede obtenerse calentando un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PDLA).

10 El poli(ácido láctico) ("polylactic acid", PLA) es una expresión colectiva empleada para polímeros a base de monómeros de ácido láctico, y la estructura del poli(ácido láctico) varía de completamente amorfa a semicristalina a cristalina, dependiendo de la composición. El poli(ácido láctico) puede producirse a partir de productos lácteos o a partir, por ejemplo, del maíz. El ácido láctico es el monómero del cual está compuesto el poli(ácido láctico), y este monómero existe en forma de dos estereoisómeros, v.g. ácido L-láctico (ácido láctico dextrorrotatorio) y ácido D-láctico (ácido láctico levorrotatorio). Así, el poli(ácido láctico) contiene una proporción concreta de monómeros de ácido L-láctico y una proporción concreta de monómeros de ácido D-láctico. La proporción entre los monómeros de ácido L- y D-láctico en el poli(ácido láctico) determina sus propiedades.

15 El documento EP 211 65 75 describe un poli(ácido láctico) que tiene un peso molecular alto, tal como un peso molecular medio ponderado (Mw) mayor que 100.000. Dicho poli(ácido láctico) se obtiene mediante un procedimiento que comprende las etapas de: (i) obtener un sólido amasando juntos el poli(ácido L-láctico) y el poli(ácido D-láctico) a una proporción preferida de 30/70 a 70/30 y a una temperatura de 160 a 225 °C y cristalizar el producto amasado; y (ii) amasar en estado fundido el sólido obtenido.

20 El documento US 2008/0097074 describe una composición de resina de poli(ácido láctico) que comprende un poli(ácido láctico) capaz de generar una cristalización estereocompleja y un compuesto de urea aromático. La resina de poli(ácido láctico) puede obtenerse mezclando PLLA y PDLA a una proporción de 1:1, cada uno con una pureza óptica del 99 %, con xileno bis-estearil urea.

25 El uso de PLA en aplicaciones, tales como el soplado de películas, la termoformación y el moldeo por inyección, está aumentado debido a una mayor preferencia por los recursos renovables. Sin embargo, el uso de PLA en estas aplicaciones implica una gran desventaja, que son las propiedades moderadas del PLA a temperaturas elevadas. El PLA, por ejemplo, tiene una estabilidad térmica moderada. A temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea (55 °C), el PLA pierde su rigidez. Esto se expresa en un módulo de elasticidad bajo por encima de la temperatura de transición vítrea, que provoca que sean necesarios unos tiempos de enfriamiento largos antes de que los productos puedan ser expulsados, en el caso del moldeo por inyección o la termoformación. Esto da como resultado una duración larga del ciclo para la producción de productos a base de PLA y produce unos productos finales que se deforman con facilidad a temperaturas elevadas.

30 El PLA también presenta una resistencia en estado fundido por encima de su punto de fusión que, en el caso del soplado de películas, por ejemplo, provoca que el procedimiento de soplado sea inestable. Además, los productos a base de PLA presentan una temperatura de distorsión por calor bastante baja por encima de la temperatura de transición vítrea del PLA.

35 Un procedimiento que se emplea con frecuencia para resolver los problemas mencionados consiste en una cristalización controlada del PLA, debido a que el módulo de elasticidad del PLA cristalizado es mayor que el del PLA amorfo. Además, la temperatura de distorsión por calor de los productos a base de PLA aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea según aumenta la cristalinidad. La cristalización del PLA se produce cuando se cumplen ciertas condiciones. En primer lugar, la composición química del PLA no debe de obstaculizar la cristalización. En segundo lugar, el PLA debe calentarse lo suficiente para que se produzca la cristalización. En la práctica, esto significa un tiempo de residencia bastante largo a una temperatura elevada. Una desventaja es que, incluso si se cumplen estas condiciones, la cristalización del PLA tiende a avanzar muy lentamente, lo cual provoca que no pueda aplicarse a escala comercial.

40 Un objeto de la presente invención, por tanto, es proporcionar un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA) que no presente las desventajas mencionadas anteriormente.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto que contiene un polímero de poli(ácido D-láctico)

(PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA) que tienen una estabilidad térmica mejorada y una velocidad de cristalización mayor.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una solución a las ventajas mencionadas anteriormente implicadas en el uso del PLA, para asegurarse de que el PLA pueda utilizarse a escala comercial en aplicaciones tales como el soplado de películas, la termoformación o el moldeo por inyección.

Los objetos mencionados anteriormente se consiguen por medio de un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), siendo la pureza óptica de al menos el PDLA o el PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos al 1 % en peso. La expresión "polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA)" también significa una mezcla de moléculas de PDLA que tienen diferentes pesos moleculares. La expresión "polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA)" también significa una mezcla de moléculas de PLLA que tienen diferentes pesos moleculares.

Los presentes inventores han descubierto que si el PDLA es al menos 95 % ópticamente puro, se obtiene una composición a base de PLLA [y] el tiempo de cristalización se acorta con relación al de los compuestos según la técnica anterior. Los presentes inventores han descubierto que la adición de un agente nucleante especial puede aumentar la velocidad de cristalización del PLA de modo que pueden lograrse unos tiempos de enfriamiento muy cortos. A partir de la bibliografía ya se sabía que unas cantidades pequeñas de talco pueden tener un efecto positivo sobre la velocidad de cristalización del PLA, pero los presentes inventores han descubierto que el PLA estereocomplejo es un agente nucleante mejor. El PLA estereocomplejo se forma cuando se mezcla el PLLA y el PDLA. Consiste en una ordenación tridimensional especial de las moléculas de PLLA y de PDLA que produce cristales muy estables. Esto resulta evidente, por ejemplo, por un punto de fusión más alto (230 °C en lugar de 180 °C del PLLA y PDLA). Una pequeña cantidad de PDLA añadida al PLLA produce una pequeña cantidad de PLA estereocomplejo que puede actuar como agente nucleante para el resto de la matriz de PLA. Los inventores han descubierto que el PDLA con una pureza óptica de al menos 95 % es un agente nucleante particularmente bueno.

Tal como se mencionó anteriormente, el PLA es un nombre colectivo empleado para polímeros a base de ácido láctico o lactida. El ácido láctico existe en dos formas que se diferencian en términos de sus propiedades solo en la dirección en la que se desvía la luz polarizada. La lactida es un dímero del ácido láctico que aparece en tres formas. La L-lactida puede producirse a partir del ácido L-láctico, y la D-lactida puede producirse a partir del ácido D-láctico. Una combinación de ácido L-láctico y ácido D-láctico produce una meso-lactida, que tiene un punto de fusión más bajo que la L-lactida y la D-lactida. La L-lactida y la D-lactida también se denominan lactida dextrorrotatoria y levorrotatoria. Synterra®, producida por Synbra Technology bv (en Etten-Leur) contiene exclusivamente L-lactida y D-lactida. La proporción entre L-lactida y D-lactida se denomina pureza óptica y determina en gran medida las propiedades del PLA. Dependiendo de la pureza óptica, el PLA puede ser amorfo o semicristalino. Cuanto mayor sea la pureza óptica, mayor será la facilidad del PLA para cristalizar. La pureza óptica también se expresa mediante el contenido en D, lo cual significa el porcentaje de D-lactida en el PLA. El PLA que puede adquirirse en el mercado en la actualidad tiene un contenido en D que varía entre 0 y 25 %. Cuando el PLA contiene más de aproximadamente 12 % de D-lactida ya no puede cristalizar y es amorfo. Cuando el contenido en D es menor que 12 %, el PLA se denomina semicristalino. El PLA que consiste exclusivamente en L-lactida o D-lactida se denomina PLLA dextrorrotatorio o PDLA levorrotatorio, respectivamente. Es un PLA ópticamente puro que cristalizará con mucha facilidad.

El contenido en D puede determinarse a través de la denominada determinación del R-lactato, en la que se determina la proporción entre el ácido L- y D-láctico con la ayuda de una cromatografía líquida-de gases ("gas-liquid chromatography", GLC) después de la hidrólisis completa del PLA. Otro procedimiento consiste en determinar la rotación óptica de la luz polarizada, que puede medirse en cloroformo empleando un polarímetro Jasco DIP-140 a una longitud de onda de 589 nm.

La cristalinidad y la velocidad de cristalización del PLA pueden determinarse por medio de una calorimetría de barrido diferencial ("Differential Scanning Calorimetry", DSC). En un diagrama de DSC, el PLA amorfo mostrará solo un punto de transición vítrea a aproximadamente 55 °C, mientras que el PLA semicristalino mostrará también un pico de cristalización y/o de fusión. El tamaño del pico de fusión se determina mediante la historia térmica del PLA, y es una medida del grado hasta el cual se ha producido la cristalización. La posición del pico de fusión se determina mediante la pureza óptica: a medida que aumenta la pureza óptica del PLA, el pico se desplaza hacia una temperatura más alta, hasta que se alcanza un máximo de aproximadamente 180 °C para el PLLA o el PDLA.

Además de que el PLA estereocomplejo ha demostrado ser un agente nucleante muy eficaz para el moldeo por inyección o la termoformación, los presentes inventores han descubierto que los cristales estereocomplejos también tienen un efecto positivo sobre la resistencia en estado fundido del PLA. Esto se expresa de modo favorable en un procedimiento de soplado más estable en el soplado de películas y en presiones más altas durante

el mezclado.

En una realización de la presente invención, la pureza óptica del PDLA es de al menos 99,5 %. Los presentes inventores han descubierto, de modo sorprendente, que se obtienen unos buenos resultados en términos de la velocidad de cristalización a esta pureza óptica.

5 El PDLA está presente en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos 1 % en peso. El PDLA preferentemente está presente en una cantidad que varía entre 4 y 7 % en peso. Los presentes inventores han descubierto que demasiada cantidad de PDLA produce unas propiedades mecánicas peores en el producto final. Se obtiene un producto final con buenas propiedades mecánicas con un compuesto que comprende PDLA en las cantidades mencionadas anteriormente.

10 En una realización de la presente invención, el PLLA está presente en una cantidad que varía entre 65 y 85 % en peso con relación al peso total del compuesto. La pureza óptica del PLLA es preferentemente al menos 95 %, más preferentemente al menos 99,5 %. Los presentes inventores han descubierto que la velocidad de cristalización es muy buena a dicha pureza óptica, lo cual conduce a las ventajas mencionadas anteriormente.

15 Los presentes inventores han descubierto que la velocidad de cristalización del PLA puede verse influida positivamente por la utilización de un PLA ópticamente puro en aplicaciones tales como el moldeado por inyección y la termoformación. Este PLA se comercializa, por ejemplo, con los nombres de marca Synterra® PLLA y Synterra® PDLA. El PLLA y el PDLA son 99,5 % ópticamente puros. Un PLA ópticamente puro puede cristalizar más rápido que un PLA con una pureza óptica más baja, lo cual provoca que los tiempos de enfriamiento en estas aplicaciones se acorten.

20 En una realización de la presente invención, la composición comprende al menos una carga seleccionada del grupo que consiste en creta, talco, almidón, almidón modificado, harina, serrín, lino, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silicato de aluminio hidratado, caolín, los polímeros PHA, PHB, PBS, PBT y PBAT, Ecoflex o celulosa, o sus mezclas. Preferentemente, dicha al menos una carga está presente en una cantidad como máximo del 30 % en peso, basado en el peso total de la composición. Se prefieren particularmente las cargas tales como creta,
25 almidón, harina, caolín, Ecoflex o celulosa.

En una realización de la presente invención, el peso molecular promedio de los polímeros de PDLA o sus mezclas varía entre 70 y 300 kDa, preferentemente entre 30 y 150 kDa, y el peso molecular (Mn) se determina con la ayuda de una GPC ("Gel Permeation Chromatography", cromatografía de permeación en gel) basándose en patrones de poliestireno. Esto significa que el peso molecular promedio del PLLA y PDLA se determina basándose en
30 moléculas de poliestireno con pesos moleculares promedio conocidos, porque la velocidad a la cual se forma el PLA estereocomplejo aumenta a medida que disminuye el peso molecular del PDLA empleado, lo cual permite el control del tiempo de enfriamiento en el moldeado por inyección o la termoformación. Los presentes inventores han descubierto que si el PDLA empleado tiene dicho peso molecular promedio, entonces se obtienen buenos resultados en términos de las propiedades de la composición. Un PDLA con un peso molecular demasiado bajo da
35 como resultado unas propiedades peores en el producto final, que resultan indeseables.

Los presentes inventores también han descubierto que demasiada cantidad de PDLA con un peso molecular promedio demasiado bajo produce unas propiedades mecánicas peores en el producto final, lo cual implica que existe una cantidad óptima de PDLA con un peso molecular promedio óptimo. Se descubrió que este se encuentra dentro de una combinación de los parámetros mencionados anteriormente para el peso molecular promedio y la
40 cantidad de PDLA.

En una realización de la presente invención, la composición comprende al menos un modificador del impacto o plastificante en una cantidad preferentemente como máximo del 10 % en peso, preferentemente como máximo del 5 % en peso con relación al peso total de la composición.

45 Los presentes inventores han descubierto que es posible utilizar modificadores del impacto, tales como Biostrength 150 (Arkema), para mejorar las propiedades mecánicas de los productos finales a base de los compuestos de PLLA/PDLA. Sin embargo, una cantidad demasiado elevada de modificador del impacto disminuye el módulo de elasticidad, haciendo que sea más difícil expulsar los productos en el moldeado por inyección o la termoformación. Este efecto se observó cuando se emplearon plastificantes, tales como el adipato de dioctilo (DOA), que pueden usarse para obtener un mayor control de la velocidad de cristalización de mezclas de PLLA/PDLA. Los presentes
50 inventores han descubierto que las propiedades mecánicas del compuesto según la presente invención se mejoran en las cantidades mencionadas anteriormente.

La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de una parte moldeada que comprende las etapas de:

- i. calentar un molde;
- ii. suministrar al molde un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), siendo la pureza óptica de al menos el PDLA o el PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos al 1 % en peso;
- iii. formar la parte moldeada;
- iv. retirar la parte moldeada del molde.

5

10

Los presentes inventores han descubierto que las partes moldeadas (los productos finales) obtenidos con este procedimiento tienen una temperatura de distorsión más alta que las partes moldeadas a base de compuestos que comprenden PDLA de pureza óptica inferior (menos del 95 % ópticamente puros). Las partes moldeadas a base de PLLA al cual se le añadió PDLA y que se han procesado con un molde calentado (etapa i) cristalizan tan rápido que se obtiene una temperatura de distorsión más alta. Estos productos no se deformarán, o casi no se deformarán, en el intervalo de temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del PLA y por debajo de 100 °C, lo cual aumenta en gran medida las posibilidades de emplear PLA.

15

En una realización de la presente invención, el molde, en la etapa i, se calienta hasta una temperatura de 90-140 °C, preferentemente de 100-120 °C. Los presentes inventores han descubierto que la velocidad de cristalización del PLA en aplicaciones tales como el moldeo por inyección y la termoformación puede aumentar aún más empleando un molde caliente. Debido a que el PLA, en particular el PLA ópticamente puro, cristaliza más rápido en un molde caliente, se obtiene con más rapidez un módulo de elasticidad en el cual los productos pueden expulsarse sin deformación, lo cual resulta ventajoso en términos, por ejemplo, de la duración del ciclo.

20

En una realización de la presente invención, el compuesto suministrado en la etapa ii es uno de los compuestos descritos anteriormente.

25

En una realización de la presente invención, el procedimiento se realiza dentro de un cierto tiempo, denominado la duración del ciclo, y dicha duración del ciclo es como máximo de 150 segundos, preferentemente como máximo de 85 segundos, más preferentemente como máximo de 65 segundos. La duración del ciclo es el tiempo necesario para formar un producto; también se describe como el tiempo que transcurre entre la formación de dos productos sucesivos. Debido a que la composición según la presente invención tiene un tiempo de cristalización corto, la duración del ciclo en la producción de una parte moldeada a base de la composición es corta, lo cual aumenta la capacidad de producción y hace que el uso de mezclas de PLA sea atractivo desde el punto de vista comercial.

30

La presente invención se refiere a una composición que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA) para su uso en el moldeo por inyección, la termoformación y/o el soplado de películas, siendo la pureza óptica del PDLA y PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos al 1 % en peso. Es posible emplear mezclas de PLA en dichos procedimientos gracias a las propiedades mecánicas favorables y la elevada velocidad de cristalización.

35

La presente invención se refiere a una composición que puede obtenerse calentando un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), siendo la pureza óptica del PDLA y PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos al 1 % en peso. La estructura exacta de esta composición después del calentamiento resulta desconocida para los inventores, pero estos han descubierto que esta composición presenta ventajas evidentes frente a compuestos similares según la técnica anterior. Un producto obtenido calentando un compuesto que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), tal como se describió anteriormente, tiene una elevada temperatura de distorsión si el compuesto se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea.

40

El compuesto que se va a calentar preferentemente se corresponde con las realizaciones descritas anteriormente. El compuesto se obtiene preferentemente calentando el compuesto hasta una temperatura de 90-140 °C, preferentemente de 100-120 °C.

45

La presente invención se explicará con más detalle haciendo referencia a algunos ejemplos. Estos ejemplos no pretenden limitar la invención. Las reivindicaciones adjuntas forman parte de esta memoria descriptiva a través de esta referencia.

50

Ejemplos

En los ejemplos se emplean los siguientes procedimientos de medición:

HDT-B se determina según ISO-75 (HDT = "Heat Deflection Temperature", temperatura de distorsión por calor).

El módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura se determinan según ISO-527-1 2010.

El impacto Izod con muesca se determina según ISO-179 y el impacto Charpy se determina según ISO-179 2000.

Se empleó como extrusor un extrusor Berstдорff ZE75A de doble huso.

5 Ejemplo 1 (técnica anterior)

A partir de la bibliografía, se sabe que la adición de un agente nucleante al PLA es una forma de provocar que el PLA cristalice con más rapidez y de obtener una temperatura de distorsión más alta a una temperatura elevada. En este ejemplo, Ingeo™ (Natureworks) se mezcla con dos agentes nucleantes (ULTRATALC 609 y LAK-301) para aumentar la velocidad de cristalización.

10 La tabla 1 muestra los resultados que Natureworks ha obtenido para los compuestos HHIM y 3801X. La tabla 1 muestra los ingredientes; las cantidades de los ingredientes se expresan en porcentaje en peso (% en peso) con relación al peso total del compuesto.

15 Tal como se esperaba, se obtienen unas velocidades de cristalización (valores de HDT-B) más elevadas después de la cristalización, pero la velocidad de cristalización aún era demasiado baja, lo cual produce unas duraciones del ciclo largas (más largas que 150 segundos). Debido a esto, estas formulaciones para el moldeado por inyección o la termoformación aún no son adecuadas para objetivos comerciales.

Tabla 1: Ingeo™ HHIM y 3801X

| Componente/Propiedad | HHIM (% en peso) | 3801X (% en peso) |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|
| Ingeo™ 3251D (Natureworks) | 79 | - |
| Ingeo™ 3001D (Natureworks) | - | 71,1 |
| Plasthall® DOA (The HallStar Company) | 10 | 9 |
| ULTRATALC 609 (Specialty Minerals) | 10 | 9 |
| LAK-301 (Takemoto Oil & Fat Co.) | 1 | 0,9 |
| Biostrength® 150 (Arkema) | - | 10 |
| HDT-B (°C) | 110 | 65 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 3500 | 2980 |
| Resistencia a la tracción (MPa) | 26 | 25,9 |
| Alargamiento en la rotura (%) | 6,5 | 8,1 |
| Impacto Izod con muesca (J/m) | 0,16 | 144 |

Ejemplo 2

20 El ejemplo 2 demuestra que un PDLA con una pureza óptica del 99,5 % puede emplearse como agente nucleante para el PLA. Al igual que en el ejemplo previo, se obtienen unos valores de HDT-B más altos después de la cristalización. Además, se observa un aumento en la resistencia a la tracción cuando está presente un PDLA con una pureza óptica de al menos 99,5 %. En particular en el caso de las muestras 3-6, se observa un aumento evidente en la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura con relación a los compuestos del ejemplo 1.

25 Tabla 2: Ingeo™ 6210D y PDLA (*ejemplo comparativo)

| Componente/Propiedad | 1* | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------|-----|----|----|----|------|-----|
| Ingeo™ 6201 D (Natureworks) | 100 | 90 | 85 | 72 | 85 | 81 |
| Synterra® PDLA 0710 (Synbra) | - | 5 | 5 | 4 | 4,75 | 4,5 |

| (continuación) | | | | | | |
|--|------|-------|------|------|------|------|
| DOA (Sigma) | - | 5 | 10 | 4 | 4,75 | 4,5 |
| Ecoflex (BASF) | - | - | - | 20 | - | - |
| Biostrongth® 150 (Arkema) | - | - | - | - | 5,5 | 10 |
| HDT-B (°C) | 54,2 | 109,2 | 99,4 | 83,1 | 97 | 60,6 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 3452 | 3163 | 2592 | 2566 | 2917 | 2821 |
| Resistencia a la tracción (MPa) | 70,8 | 56,6 | 37,1 | 29,7 | 42,2 | 44,3 |
| Alargamiento en la rotura (%) | 5,9 | 6,5 | 18,1 | 43,0 | 9,6 | 33,8 |
| Impacto Charpy sin muesca (kJ/m ²) | 17,6 | 23,8 | DNB | DNB | DNB | DNB |
| Impacto Charpy con muesca (kJ/m ²) | - | - | 6,8 | 8,7 | 11,6 | 33,5 |

Ejemplo 3

- 5 El siguiente ejemplo demuestra que el PDLA también puede aumentar la velocidad de cristalización en PLLA. Puesto que PLLA es ópticamente puro, la velocidad de cristalización en combinación con PDLA es sustancialmente mayor que en el ejemplo previo. Se obtuvieron unos valores de HDTB mejores después de la cristalización. De nuevo, se observaron mejores propiedades mecánicas.

Tabla 3: PLLA y PDLA

| Componente/Propiedad | 1 | 2 | 3 |
|--|-------|------|-------|
| Synterra® PLLA 1510 (Synbra) | 80 | - | - |
| Synterra® PLLA 1010 (Synbra) | - | 80 | 80 |
| Synterra® PDLA 0710 (Synbra) | 5 | 5 | - |
| Synterra® PDLA 1010 (Synbra) | - | - | 5 |
| DOA (Sigma) | 5 | 5 | 5 |
| Talco (Luzenac A10X C) | 10 | 10 | 10 |
| HDT-B (°C) | 123 | 122 | 123 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 4144 | 3875 | 3453 |
| Resistencia a la tracción (MPa) | 48,3 | 47,8 | 47,7 |
| Alargamiento en la rotura (%) | 14,0 | 7,8 | 9,9 |
| Impacto Charpy sin muesca (kJ/m ²) | >86,8 | 60,8 | >88,6 |
| Impacto Charpy con muesca (kJ/m ²) | 3,1 | 2,6 | 4,6 |

10 Ejemplo 4

- 15 El siguiente ejemplo demuestra que la duración del ciclo durante un moldeado por inyección puede reducirse empleando una mezcla de PLLA y PDLA según la presente invención. Se obtienen unas duraciones del ciclo muy cortas cuando se emplea más talco y plastificante. El peso molecular del PDLA determina en gran medida la velocidad de cristalización y, por tanto, la duración del ciclo. Se ha descubierto que es posible reducir la duración del ciclo disminuyendo el peso molecular del PDLA. Synterra® PLLA 1098 y Synterra® PDLA 1098 tienen una

pureza óptica menor que 95 %. Fue posible realizar el procedimiento de moldeado por inyección de una manera totalmente automática a base de las formulaciones 3, 4 y 5, con una duración del ciclo sorprendentemente corta para estos compuestos.

5 Tabla 4. Ensayos de moldeado por inyección (*ejemplo comparativo)

| Componente/Propiedad | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6* | 7 | 8 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Synterra® PLLA 1010 (Synbra) | 95 | 95 | 80 | 80 | 80 | 100 | - | 80 |
| Synterra® PLLA 1098 | - | - | - | - | - | - | 80 | - |
| Synterra® PDLA 0710 (Synbra) | 5 | - | 5 | 2,5 | - | - | - | - |
| Synterra® PDLA 1010 (Synbra) | - | 5 | - | 2,5 | 5 | - | 5 | - |
| Synterra® PDLA 1098 | - | - | - | - | - | - | - | 5 |
| DOA (Sigma) | - | - | 5 | 5 | 5 | - | 5 | 5 |
| Talco (Luzenac A10X C) | - | - | 10 | 10 | 10 | - | 10 | 10 |
| MFR (g/10 min) | 2,6 | 5,8 | 2,2 | 4,1 | 6,8 | 11,5 | 6,0 | 6,5 |
| Tiempo de enfriamiento (s) | 65 | 120 | 35 | 40 | 45 | 180 | 65 | 50 |
| Duración del ciclo (s) | 85 | 150 | 55 | 60 | 65 | 200 | 85 | 70 |
| Módulo de elasticidad (MPa) | 4072 | 4171 | 3559 | 3521 | 3516 | 3320 | 3500 | 3512 |
| Resistencia a la tracción (MPa) | 97,9 | 90,5 | 51,1 | 51,3 | 52,8 | 87,2 | 51,2 | 51,5 |
| Alargamiento en la rotura (%) | 2,8 | 2,4 | 9,2 | 9,4 | 9,9 | 2,8 | 9,5 | 9,7 |
| Impacto con muesca (kJ/m ²) | 4 | 5 | 7 | 7 | 8 | 7 | 7 | 8 |

Ejemplo 5

10 Se fabricaron macetas por medio de termoformación empleando una formulación similar a la del ejemplo previo. Se advirtió que la presión en el extrusor aumentaba durante la producción de la lámina, después de haber añadido PDLA al PLLA. Esto es una indicación de una resistencia en estado fundido mejorada. Se demostró que es posible producir una lámina que es adecuada para la termoformación empleando una formulación que consiste en 65 partes en peso de Synterra® PLLA 2010, 5 partes en peso de Synterra® PDLA 1510, y 30 partes en peso de creta. La termoformación se realizó empleando un molde frío y un molde caliente (110 °C).

15 La cristalinidad y la velocidad de cristalización del PLA pueden determinarse por medio de una calorimetría de barrido diferencial (DSC). En un diagrama de DSC, el PLA amorfo mostrará solo un punto de transición vítrea a aproximadamente 55 °C, mientras que el PLA semicristalino mostrará también un pico de cristalización y/o de fusión. El tamaño del pico de fusión (Δx) es una medida del grado hasta el cual se ha producido la cristalización. La posición del pico de fusión se determina mediante la pureza óptica: a medida que aumenta la pureza óptica del PLA, el pico se desplaza hacia una temperatura más alta, hasta que se alcanza un máximo de aproximadamente 20 180 °C para el PLLA o el PDLA.

25 Los diagramas de la figura 1 muestran la diferencia en la cristalinidad entre las macetas. La figura 1A muestra los resultados obtenidos con macetas fabricada en un molde frío, mientras que la figura 1B muestra los resultados obtenidos con un molde caliente. Resulta evidente que se obtiene un alto grado de cristalinidad a pesar de las duraciones cortas del ciclo. También es evidente que el efecto es mayor cuando el molde se calienta. Las macetas posteriormente se introducen en agua hirviendo, durante lo cual la maceta producida en el molde caliente no se deforma.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), siendo la pureza óptica de al menos el PDLA o el PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos el 1 % en peso.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el PDLA está presente en una cantidad entre 4 y 7 % en peso.
3. Una composición según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el PLLA está presente en una cantidad entre 65 y 85 % en peso con relación al peso total del compuesto.
4. Una composición según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, que también comprende al menos una carga seleccionada del grupo que consiste en creta, talco, almidón, almidón modificado, harina, serrín, lino, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silicato de aluminio hidratado, caolín, los polímeros PHA, PHB, PBS, PBT y PBAT, Ecoflex o celulosa, o sus mezclas, y dicha al menos una carga está presente en una cantidad como máximo del 30 % en peso con relación al peso total del compuesto.
5. Una composición según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, variando el peso molecular promedio de los polímeros de PDLA o sus mezclas de 70 a 300 kDa, preferentemente de 30 a 150 kDa, y determinándose el peso molecular (Mn) con la ayuda de una cromatografía de permeación en gel (GPC, "Gel Permeation Chromatography") empleando patrones de poliestireno.
6. Una composición según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, que también contiene al menos un modificador del impacto o plastificante, preferentemente en una cantidad como máximo del 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente 5 % en peso con relación al peso total del compuesto.
7. Una composición según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, siendo la pureza óptica del PDLA de al menos 95 %, más preferentemente de al menos 99,5 %, y siendo la pureza óptica del PLLA preferentemente de al menos 95 %, más preferentemente de al menos 99,5 %
8. Un procedimiento de producción de una parte moldeada que comprende las etapas de: i. calentar un molde; ii. suministrar al molde una composición que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), siendo la pureza óptica de al menos el PDLA o el PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos al 1 % en peso;
- iii. formar la parte moldeada; y
- iv. retirar la parte moldeada del molde.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el molde en la etapa i se calienta hasta una temperatura de 90-140 °C, preferentemente de 100-120 °C.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8 o 9, siendo la composición suministrada en la etapa ii una de las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 2-7.
11. Un procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones 8-10, que se realiza dentro de un cierto tiempo, denominado la duración del ciclo, y dicha duración del ciclo es como máximo de 150 segundos, preferentemente como máximo de 85 segundos, y más preferentemente como máximo de 65 segundos.
12. Una composición que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA) para su uso en el moldeo por inyección, la termoformación y/o el soplado de películas, siendo la pureza óptica de al menos el PDLA o el PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos el 1 % en peso.
13. Una composición que puede obtenerse calentando una composición que comprende un polímero de poli(ácido D-láctico) (PDLA) y un polímero de poli(ácido L-láctico) (PLLA), siendo la pureza óptica de al menos el PDLA o el PLLA de al menos 95 % y estando presente el PDLA en una cantidad como máximo del 10 % en peso con relación al peso del compuesto total, y preferentemente al menos al 1 % en peso.
14. Una composición según la reivindicación 13, que puede obtenerse calentando una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2-7.

Figura 1

