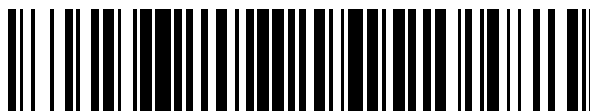


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 220**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2013 PCT/EP2013/066372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018428**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13752861 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3030616**

54 Título: **Composición de polímero biodegradable para la fabricación de artículos que tienen una alta temperatura de deflexión térmica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2017

73 Titular/es:
NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT

72 Inventor/es:
MARINI, NICOLA y
RALLIS, ANGELOS

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 648 220 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero biodegradable para la fabricación de artículos que tienen una alta temperatura de deflexión térmica

5 Esta invención se refiere a una composición de polímero biodegradable que es particularmente adecuada para usar en la fabricación de artículos que tienen una alta temperatura de deflexión térmica (HDT) mediante moldeo por inyección y termoformado.

Esta invención se refiere también al proceso de producción de dicha composición y a artículos obtenidos con la misma.

El ácido poliláctico es un poliéster termoplástico biodegradable que se origina a partir de una fuente renovable.

10 Sus propiedades mecánicas lo convierten en un candidato ideal para la sustitución de polímeros termoplásticos convencionales, especialmente en el caso de aplicaciones donde se requiere alta rigidez, como por ejemplo en la fabricación de cubiertos desechables, contenedores rígidos o tapas para recipientes de bebidas.

15 A pesar del hecho de que el ácido poliláctico se puede usar en maquinaria estándar con modificaciones mínimas, algunas de sus propiedades, sin embargo, hasta ahora no han permitido su uso ampliamente y de manera extensiva como sustituto de materiales termoplásticos convencionales.

20 En el sector del moldeo por inyección, por ejemplo, una de las mayores dificultades asociadas con el uso de ácido poliláctico y sus composiciones con otros polímeros biodegradables reside en la alta tendencia de los artículos fabricados con el a deformarse si se someten a altas cargas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Esto se debe a que en los productos obtenidos utilizando procesos de producción de moldeo por inyección normales, el ácido poliláctico está presente principalmente como un polímero amorfo, que por lo tanto es solo rígido muy por debajo de su temperatura de transición vítrea, de aproximadamente 60 ° C. Típicamente, esta tendencia se mitiga aumentando el porcentaje de cristalinidad del ácido poliláctico, por ejemplo sometiendo a los artículos a tratamientos térmicos de recocido.

25 Sin embargo, a pesar de que esta técnica conduce a un aumento sustancial en la temperatura de deflexión térmica de un artículo, también da como resultado su deformación. En consecuencia, deben tomarse precauciones especiales durante las etapas de diseño y producción de dichos artículos, lo que tiene un efecto adverso en su procesabilidad industrial.

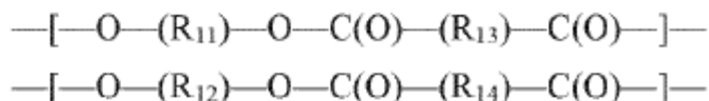
30 El documento WO 2006/097353 A1 describe una mezcla de poliésteres biodegradables que comprende 28 partes en peso de un copoliéster alifático-aromático que comprende unidades repetitivas derivadas de tereftalato de dimetilo, butandiol y ácido azelaico, 58 partes de polímero de poli L-lactida y 14 partes de talco.

En consideración de lo anterior, sería por lo tanto deseable tener una composición biodegradable que contenga ácido poliláctico que sea capaz de transformarse económica y productivamente en artículos que tengan una alta temperatura de deflexión térmica sin comprometer su estabilidad dimensional.

35 En particular, esta invención se refiere a una composición polimérica biodegradable para la producción de artículos que tiene una alta temperatura de deflexión térmica, que comprende:

i) 40-70% en peso, preferiblemente 45-65% en peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii, de un poliéster de ácido láctico;

40 ii) 30-60% en peso, preferiblemente 35-55% en peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii, de al menos un poliéster alifático aromático (AAPE) que comprende un componente de dicarboxilo y un componente de diol que comprende las siguientes unidades estructurales:



45 en las que el componente diol comprende unidades -O-(R₁₁)-O- y -O-(R₁₂)-O- derivadas de dioles, en donde R₁₁ y R₁₂ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende alquilenos C2-C14, cicloalquilenos C5-C10, oxialquilenos C2-C12, grupos heterocíclicos y sus mezclas, en las que el componente dicarboxílico comprende unidades -C(O)-(R₁₃)-C(O)- derivadas de diácidos alifáticos y unidades -C(O)-(R₁₄)-C(O)- derivadas de diácidos aromáticos, en los cuales R₁₃ se selecciona del grupo que comprende alquilenos C0-C20 y sus mezclas y el porcentaje molar de las unidades derivadas de los diácidos aromáticos es más del 50% y menor o igual al 70% en moles del componente dicarboxílico;

- iii) 0 a menos de 1% en peso, con respecto al peso total de la composición de polímero biodegradable, de fibras de celulosa;
- iv) 1-10% en peso, preferiblemente 2-6% en peso, con respecto al peso total de la composición de polímero biodegradable, donde el agente nucleante comprende una mezcla de poliésteres que comprende unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno y talco, comprendiendo dicha mezcla 10-95% en peso de dichos poliésteres.
- 5 En lo que respecta al poliéster de ácido láctico (componente i), este se selecciona ventajosamente de ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y el estereocomplejo de ácido poli-D-L-láctico o mezclas de los mismos.
- 10 Se prefieren particularmente polímeros o copolímeros de ácido poliláctico que contienen al menos 95% en peso de unidades repetitivas derivadas de ácido L-láctico o ácido D-láctico o sus combinaciones que tienen un peso molecular M_w de más de 50,000 y una viscosidad de cizalla de entre 50-500 Pas, preferiblemente entre 100-300 Pas (medido de acuerdo con la norma ASTM D3835 a $T = 190^\circ\text{C}$, velocidad de cizalla = 1000 s^{-1} , $D = 1\text{ mm}$, $L/D = 10$).
- 15 En una realización particularmente preferida, el poliéster de ácido láctico comprende 98% en peso de unidades derivadas de ácido L-láctico, un 2% de unidades repetidas derivadas de ácido D-láctico, tiene un punto de fusión en el intervalo de 160-170°C, una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo 55-65 °C y un MFR (medido de acuerdo con la norma ASTM-D1238 a 190 °C y 2,16 kg) dentro del intervalo 10-60 g/10 min, preferiblemente 15-40 g/10 min.
- El proceso para la producción del poliéster de ácido láctico puede tener lugar según uno cualquiera de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En particular, este poliéster puede obtenerse ventajosamente mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo desde la lactida.
- 20 En lo que se refiere al poliéster alifático aromático AAPE (componente ii), el componente de dicarboxilo comprende unidades derivadas de diácidos alifáticos y diácidos aromáticos del tipo descrito anteriormente.
- De los diácidos alifáticos, son particularmente preferidos ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido hexadecandioico y ácido octadecandioico. Las mezclas de estos diácidos también son particularmente útiles.
- 25 También se incluyen diácidos que tienen insaturaciones dentro de la cadena, tales como, por ejemplo, ácido itacónico y ácido maleico.
- En lo que respecta a los diácidos aromáticos, en el poliéster alifático aromático AAPE estos se seleccionan ventajosamente de compuestos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico y sus ésteres y compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos y sus ésteres y sus mezclas. Preferiblemente, dichas mezclas comprenden hasta 30% en moles de diácidos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico.
- 30 En lo que respecta a los compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos, estos son ventajosamente de origen renovable, este término significa aquellos productos obtenidos de fuentes que, debido a sus características intrínsecas, se regeneran en la naturaleza o no son agotables en la escala de una vida humana y, por extensión, cuyo uso no perjudicará los recursos naturales para las generaciones futuras. El uso de productos de origen renovable también ayuda a reducir el CO_2 en la atmósfera y reducir el uso de recursos no renovables. Un ejemplo típico de una fuente renovable es el de los cultivos de plantas.
- 35 En lo que se refiere a los diácidos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico, se prefiere particularmente el ácido tereftálico, mientras que con respecto a los compuestos aromáticos dicarboxílicos heterocíclicos es particularmente preferido el ácido 2,5-furandicarboxílico.
- 40 El contenido de unidades derivadas de diácidos aromáticos en el poliéster alifático-aromático AAPE es 40-70%, preferiblemente superior a 50% y más preferiblemente entre 55-60% en moles con respecto al contenido total de diácidos en moles.
- Con respecto al componente diol del poliéster alifático-aromático AAPE, éste se deriva de dioles preferiblemente seleccionados entre 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecandiol, 1,13-tridecandiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propilenglicol, neo-pentilglicol, 2-metil-1,3-propandiol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, dianhidroinitol, ciclohexandiol, ciclohexanmetandiol y sus mezclas. Entre los dioles, se prefieren particularmente 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol y sus mezclas.
- 45 El poliéster alifático-aromático AAPE puede contener al menos un hidroxiaácido en una cantidad entre 0-49%, preferiblemente entre 0-30% en moles con respecto a los moles de ácido dicarboxílico alifático, además de los monómeros base. Ejemplos de hidroxiaácidos convenientes son ácido glicólico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxivalérico, ácido 7-hidroxihexanoico, ácido 8-hidroxicaproico, ácido 9-hidroxinonanoico, ácido láctico o lactidas. Los hidroxiaácidos se pueden insertar en la cadena como tales o se pueden hacer reaccionar primero con diácidos o dioles.
- 50

Las moléculas largas con dos grupos funcionales, incluidos aquellos con un grupo funcional que no está en una posición terminal, también pueden agregarse en cantidades que no excedan el 10%. Los ejemplos son ácidos dímeros, ácido ricinoleico y ácidos que incorporan grupos funcionales epoxi y también polioxietilenos que tienen un peso molecular de entre 200 y 10.000.

- 5 Las aminas, aminoácidos y aminoalcoholes también pueden estar presentes en porcentajes de hasta 30% en moles en relación con todos los demás componentes.

En el proceso para la preparación del poliéster alifático-aromático AAPE, se pueden añadir ventajosamente una o más moléculas que tienen múltiples grupos funcionales en cantidades entre 0,1 y 3% en moles con respecto a la cantidad de ácidos dicarboxílicos (y cualesquiera hidroxiácidos) con el fin de obtener productos ramificados

10 Ejemplos de estas moléculas son glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, ácido cítrico, dipentaeritritol, monoanhidrosorbitol, monohidromanitol, triglicéridos ácidos, poligliceroles, etc.

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

- 15 El peso molecular M_n del poliéster alifático-aromático AAPE es preferiblemente mayor que 30.000. En lo que respecta al índice de polidispersidad de los pesos moleculares M_w/M_n , este, por otro lado, está preferiblemente entre 1,5 y 10.

- 20 Los pesos moleculares M_n y M_w puede medirse por cromatografía de permeación en gel (GPC). La determinación puede realizarse con el sistema de cromatografía mantenido a 40 ° C, usando un conjunto de tres columnas en serie (diámetro de partícula 5 μ y porosidades respectivas de 500 A, 1.000 A y 10.000 A), un detector de índice de refracción, cloroformo como eluyente (flujo 1 ml/min) y usando poliestireno como patrón de referencia.

El índice de flujo de fusión (MFR) del poliéster alifático-aromático AAPE está preferiblemente entre 500 y 1 g/10 min, más preferiblemente entre 100 y 5 g/10 min, incluso más preferiblemente entre 50 y 6 g/10 min (medición hecha a 190 °C/2,16 kg según el estándar ASTM D1238-89 "Método de prueba estándar para índices de flujo de fusión de materiales termoplásticos mediante plastómetro de extrusión").

- 25 Preferiblemente, el poliéster alifático-aromático AAPE tiene una viscosidad inherente (medida usando un viscosímetro Ubbelohde para soluciones de concentración 0,2 g/dl en CHCl_3 a 25 ° C) de más de 0,4, preferiblemente entre 0,4 y 2, más preferiblemente entre 0,7 y 1,5 dl/g.

El poliéster alifático-aromático AAPE puede ser un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio, prefiriéndose este último.

- 30 El proceso para la producción del poliéster alifático aromático AAPE puede tener lugar según cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica. En particular, este poliéster se puede obtener ventajosamente por medio de una reacción de policondensación. Ventajosamente, el proceso de polimerización del poliéster puede realizarse en presencia de un catalizador adecuado.

- 35 Entre tales catalizadores adecuados, se puede hacer mención a modo de ejemplo de compuestos organometálicos de estaño, por ejemplo derivados de ácido estannico, compuestos de titanio, por ejemplo ortobutiltitanato, compuestos de aluminio, por ejemplo Al-triisopropilo, y compuestos de antimonio y zinc.

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

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

En lo que respecta a la adición de epóxidos, estos se usan preferiblemente en una cantidad de 0,1-2%, más preferiblemente 0,2-1% en peso con respecto a la suma de los polímeros alimentados al proceso de extrusión reactiva.

- 50 Si se usan carbodiimidas, éstas se usan preferiblemente en una cantidad de 0,05-2%, más preferiblemente 0,1-1% en peso con respecto a la suma de los polímeros alimentados al proceso de extrusión reactiva.

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

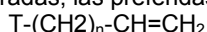
Preferiblemente, dicho poliéster precursor PP tiene un MFI de 5-30 y más preferiblemente 7-20 g/10 min a 190 °C y 2,16 kg, una viscosidad de cizalla de 400-900 Pas y un peso molecular medio ponderado Mw preferiblemente entre 100.000 -130.000.

- 5 Preferiblemente, dicho poliéster precursor PP tiene un contenido de insaturaciones de 0,1-0,8% y más preferiblemente 0,2-0,7% en moles.

Las insaturaciones se pueden generar in situ durante la etapa de polimerización o el procesamiento del poliéster precursor PP o mediante la inserción de monómeros insaturados adecuados o terminaciones de cadenas insaturadas.

Los poliésteres precursores PP con insaturaciones terminales son particularmente preferidos.

- 10 Entre las terminaciones de cadenas insaturadas, las preferidas son las que tienen la siguiente estructura:



en donde "T" es un grupo capaz de reaccionar con grupos carboxilo y/o hidroxilo, por ejemplo un grupo hidroxilo, carboxilo, amina, amida o estereo, y "n" es un número entero entre 0 y 13.

Dichos terminadores de cadenas insaturadas también pueden usarse como una mezcla.

- 15 En lo que respecta a "T", este es preferiblemente un grupo hidroxilo o carboxilo.

El número entero "n" preferiblemente está entre 1 y 13, más preferiblemente entre 3 y 13 e incluso más preferiblemente 8 o 9.

Los terminadores de cadenas insaturadas particularmente preferidos incluyen ácido omega-undecenoico, alcohol omega-undecenilo y sus mezclas.

- 20 La presencia de insaturaciones y/o aductos derivados de la reacción de estas tras la extrusión reactiva puede determinarse por diferentes métodos que son bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como espectroscopía de RMN o reacciones de metanolisis de la cadena polimérica acoplada con métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas.

- 25 Los expertos en la materia podrán identificar fácilmente las estructuras relacionadas con las insaturaciones como tales o los aductos que se derivan de su reacción después de la extrusión reactiva.

En lo que respecta a la medición del contenido de insaturaciones por RMN, este puede realizarse mediante RMN H1 de 300 MHz utilizando una secuencia de adquisición de pulsos caracterizada por una fase de pulso de 30°, una amplitud espectral = 4 kHz, un retraso de 5 segundos y realizando 6000 escaneos.

- 30 Preferiblemente, el poliéster alifático-aromático AAPE puede obtenerse mediante un proceso de extrusión reactiva a partir de un poliéster precursor PP que tiene un contenido de grupos ácido terminales de 35-150 meq de KOH/kg de poliéster.

- 35 El contenido de grupos ácidos terminales puede medirse de la siguiente manera: se colocan 1,5-3 g del poliéster en un matraz de 100 ml junto con 60 ml de cloroformo. Después de que el poliéster se haya disuelto por completo, se añaden 25 ml de 2-propanol, e inmediatamente antes del análisis, 1 ml de agua desionizada. La solución así obtenida se valora frente a una solución previamente estandarizada de KOH en etanol. Un indicador apropiado, tal como, por ejemplo, un electrodo de vidrio para titulaciones ácido-base en disolventes no acuosos, se usa para determinar el punto final de la titulación. El contenido de grupos ácidos terminales se calcula sobre la base del consumo de solución de KOH en etanol utilizando la siguiente ecuación:

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

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

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

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

P = peso de la muestra en gramos.

- 45 El proceso de producción del poliéster precursor PP puede tener lugar según cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica descrito anteriormente.

Con respecto a los poliésteres que comprenden unidades repetidas de succinato de 1,4-butileno, se prefieren copolímeros de poli (succinato de 1,4-butileno) y poli (succinato de 1,4-butileno -co- alquilato de 1,4-butileno), poli

5 (succinato de 1,4-butileno) siendo más preferido. En lo que respecta a los copolímeros de poli (succinato de 1,4-butileno -co- alquilato de 1,4-butileno), muestran ventajosamente una temperatura de cristalización superior a 80 °C, más preferiblemente superior a 90 °C, aún más preferiblemente superior a 100°. Las unidades repetitivas de alquilato de 1,4-butileno comprenden ventajosamente residuos de diácidos alifáticos C2-C20 y, entre diácidos alifáticos C2-C20, se prefieren ácido adípico, ácido sebácico y ácido azelaico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los poliésteres que comprenden unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno tienen un MFR (determinado de acuerdo con ASTM 1238 -10 a 190 °C y 2,16 kg) mayor que 10 g/10 min, más preferiblemente 20 g/10 minutos, más preferiblemente mayor que 30 g/10 minutos.

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

15 La composición de polímero de acuerdo con esta invención también puede contener uno o más de otros aditivos, por ejemplo cargas, agentes antiaglomerantes, agentes de reticulación, agentes compatibilizantes, plastificantes, pigmentos y colorantes.

En lo que respecta a las cargas, estas pueden ser inorgánicas y/o orgánicas. Ejemplos de cargas inorgánicas particularmente preferidas son: sepiolita, montmorillonita, carbonato de calcio, sílice, mica, caolín, dióxido de titanio y wollastonita.

20 El proceso de producción de la composición de polímero de acuerdo con esta invención puede tener lugar según cualquiera de los procesos conocidos en el estado de la técnica. Ventajosamente, la composición de polímero según esta invención se produce por medio de procesos de extrusión en los que los componentes se mezclan en estado fundido. Cuando se extruye la composición, los componentes pueden alimentarse por completo o uno o más de estos pueden alimentarse por separado a lo largo de la extrusora. En una realización particularmente preferida del proceso para producir la composición de polímero biodegradable de acuerdo con la invención, los componentes i) -
25 iv) se alimentan por completo a la extrusora.

La composición de polímero biodegradable de acuerdo con esta invención es particularmente adecuada para uso en moldeo por inyección y termoformado, y en hilatura.

30 Sus propiedades pueden de hecho permitir que se use para fabricar artículos moldeados por inyección o termoformados que tengan una temperatura de deflexión térmica (HDT) comprendida entre 85 °C y 65 °C cuando se mida de acuerdo con la norma ASTM-D648 usando una carga de 0,455 MPa o entre 70 y 50 °C cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM-D648 utilizando una carga de 1,82 MPa. Los productos que muestran dicho intervalo de HDT son particularmente adecuados para transformarse en artículos moldeados por inyección o termoformados sin que se produzcan deformaciones si se los somete a altas cargas a altas temperaturas. Esto hace que dichas composiciones sean particularmente adecuadas para la producción de cubiertos desechables, tazas, recipientes
35 rígidos, tapas para dispensar bebidas, preferiblemente bebidas calientes, tapas y cubiertas, y envases para alimentos que pueden recalentarse en hornos y microondas convencionales.

La composición de polímero biodegradable de acuerdo con la invención es, por lo tanto, particularmente adecuada para la fabricación de cubiertos desechables, vasos, recipientes rígidos, tapas y cubiertas, y envases para alimentos.

40 Además, se ha descubierto que la composición polimérica biodegradable de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para la fabricación de cápsulas para dispensar bebidas, preferiblemente bebidas calientes tales como café y té. Sin querer limitarse a ninguna teoría específica, se ha observado que la composición polimérica biodegradable según la invención muestra una morfología co-continua que permite a las cápsulas mantener las propiedades de tracción adecuadas, particularmente la rotura en la carga y el alargamiento a la rotura, así como módulo dinámico incluso a altas temperaturas (es decir, un módulo dinámico en el intervalo de 450-
45 150MPa y preferiblemente entre 350 y 180MPa a 80 °C). Esto permite que las cápsulas muestren suficiente estabilidad dimensional e integridad haciéndolas utilizables con los fabricantes de cápsulas de café y té convencionales actualmente disponibles en el mercado. En este sentido, para lograr los mejores resultados en términos de estabilidad dimensional y para preservar la integridad de las cápsulas mientras se dispensan las bebidas calientes, la cantidad de poliéster de ácido láctico debe ser 40-70% en peso, preferiblemente 45-65% en
50 peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii.

En una realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a una cápsula para dispensar bebidas, tal como café y té, que comprende la composición polimérica biodegradable de acuerdo con la presente invención.

55 En una realización preferida de la presente invención, las cápsulas para dispensar bebidas de acuerdo con la presente invención están libres de fibras de celulosa (es decir, no contienen fibras de celulosa). Esto tiene la ventaja de mejorar aún más su rendimiento en el uso con respecto a la conservación de la integridad de la cápsula, particularmente cuando la dispensación de bebidas calientes se produce usando máquinas que trabajan a presión elevada.

En cuanto al moldeo por inyección, la composición de polímero biodegradable según la presente invención tiene la ventaja adicional de que puede alimentarse a maquinaria convencional sin requerir cambios sustanciales a las condiciones de funcionamiento normales en comparación con otros polímeros convencionales tales como por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno y ABS. Preferiblemente, en el caso de objetos que tienen un espesor máximo del orden de 1 milímetro, estos se pueden moldear usando una temperatura de fusión de 210 °C, una presión oleodinámica de 80 bar, un tiempo de enfriamiento de 4 segundos y un tiempo de ciclo de 12 segundos.

En una realización particularmente preferida, los artículos moldeados por inyección que comprenden la composición de acuerdo con esta invención se someten a tratamientos de recocido en caliente a temperaturas entre 70 y 150°C. Esta invención también se refiere a artículos obtenidos por medio de dichos tratamientos de recocido (conocidos como productos recocidos).

Estos tratamientos de recocido pueden realizarse ventajosamente en un entorno no confinado a temperatura constante, por ejemplo dentro de una estufa. En este caso, los tratamientos de recocido se llevan a cabo preferiblemente a temperaturas entre 80-150°C y con tiempos de residencia de 15 segundos-60 minutos, preferiblemente 30 segundos-30 minutos e incluso más preferiblemente 40 segundos-5 minutos, siendo esto particularmente ventajoso desde el punto de vista de producción. Las condiciones específicas que deben usarse variarán dependiendo de las dimensiones del objeto que debe someterse al tratamiento de recocido y del grado de resistencia al calor requerido por la aplicación. En general, en el caso de objetos gruesos, es preferible usar temperaturas más altas y/o tiempos de residencia más largos.

Dichos tratamientos de recocido también pueden realizarse en un entorno confinado, por ejemplo dentro de moldes precalentados a temperatura constante, preferiblemente entre 80-100 ° C, durante 0,5-5 minutos. Las condiciones específicas que deben usarse variarán dependiendo del tamaño del objeto que se somete al tratamiento de recocido. En general, en el caso de objetos gruesos, es preferible utilizar tiempos de residencia más largos.

La invención se ilustrará ahora mediante varias realizaciones que deben considerarse a modo de ejemplo y no restrictivas del alcance de la protección de esta solicitud de patente.

EJEMPLOS

En los ejemplos que se describen a continuación:

- La viscosidad de cizalla se midió usando un reómetro Goettfert Rheotester modelo 2000 según la norma ASTM-D3835 a una temperatura de 190 °C usando un capilar con D = 1 mm y L/D = 10 entrada plana.
- Las propiedades mecánicas se midieron de acuerdo con la norma ASTM D638 $V_0 = 50$ mm/min en muestras de ensayo estándar en forma de mancuernas usando un dinamómetro Instron modelo 4301. Se determinaron los siguientes: Módulo elástico (en MPa), deformación por falla (como %) y resistencia a la tracción final (en MPa).

La temperatura de deflexión térmica (HDT) se midió según la norma ASTM-D648 utilizando dos cargas diferentes, 0,455 MPa y 1,82 MPa, en muestras de ensayo moldeadas de tipo "barra" (longitud 127 mm, ancho 12,7 mm, espesor 3,2 mm) usando equipo modelo Test-A-Matic Ceast 6510. Los valores de HDT se determinaron por triplicado para cada composición.

El valor indicado corresponde a la media aritmética de los valores medidos.

EJEMPLO 1

Tabla 1 - Composición en el Ejemplo 1

Ejemplo	PLA	AAPE	Agente antiaglomerante	Agente nucleante		Carga inorgánica	Estabilizador de hidrólisis
				talco	PBS		
1	58,9	34,2	1	0,6	2,4	1	0,04

Donde no se indique explícitamente, las cifras se expresan en partes.

PLA = ácido poliláctico que contiene 98% de L-láctico y 2% de D-láctico, punto de fusión $T_m = 165$ ° C, peso molecular medio ponderado $M_w = 166000$, viscosidad intrínseca = 0,97 dl/gy viscosidad de cizalla = 120 Pas medido de acuerdo a la norma ASTM-D3835 a $T = 190$ °C, velocidad de cizalla = 1.000 s⁻¹, y capilar D = 1 mm con L/D = 10.

AAPE = poli (sebacato de butileno-co-tereftalato de butileno) (PBST) que tiene 56% en moles de ácido tereftálico con respecto a la suma de los diácidos alifáticos y diácidos aromáticos, y que tiene MFI = 14 g/10 min (a 190 °C y 2,16 kg), y la viscosidad de corte $\eta = 570$ Pas medido de acuerdo con la norma ASTM-D3835 a $T = 180$ ° C, velocidad de cizalla = 104 s⁻¹, y capilar D = 1 mm con L/D = 30.

ES 2 648 220 T3

Antiaglomerante = oleamida de origen vegetal

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

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

5 Carga inorgánica = dióxido de titanio

Estabilizador de hidrólisis = copolímero de estireno-glicidil-éter-metacrilato de metilo que tiene un Mw = 7300, Mn = 2750, Tg = 54 ° C, peso equivalente de epóxido = 285 g/mol, número de epóxidos por molécula = 10.

10 La composición en la Tabla 1 se alimentó a un extrusor de tornillo doble co-rotatorio modelo APV2030 bajo las siguientes condiciones: D = 30 mm; L/D = 40; RPM = 170; perfil térmico = 30 ° C-90 °C-140 °C-150 °C-9x200 °C-3x150 °C.

A continuación, los gránulos se moldearon por inyección en una prensa modelo Sandretto S7/60 en un molde para producir muestras en forma de mancuernas y "barras" usando en ambos casos las siguientes condiciones operativas de moldeo por inyección:

- 15 inyección T = 200 °C;
- Presión de inyección = 1250 bar;
- Tiempo de inyección = 0,7 s;
- Caudal de inyección = 25 cm³/s;
- Presion de mantenimiento = 200 bar;
- Tiempo de retención = 11 s;
- 20 Tiempo de enfriamiento = 25 s;
- Temperatura del molde = 20 °C;
- Tornillo de rotación = 80 rpm.

25 Las muestras en forma de mancuernas obtenidas se examinaron para determinar sus propiedades. Los resultados de las caracterizaciones se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2 - Caracterización mecánica según ASTM-D638

	Módulo elástico (MPa)	Deformación en el punto de fallo (%)	Máxima resistencia a la tracción (MPa)
Ejemplo 1	2176	114	20

Tabla 3 - HDT según ASTM-D648

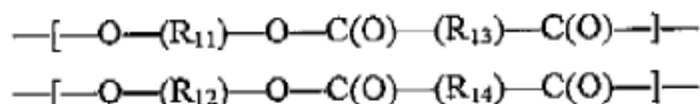
	HDT (° C)	
	carga = 0,455 MPa	carga = 1,82 MPa
Ejemplo 1	75	60

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica biodegradable para preparar artículos que tienen una alta temperatura de deflexión térmica que comprende:

i) 40-70% en peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii, de un poliéster de ácido láctico;

5 ii) 30-60% en peso, con respecto a la suma de los componentes i y ii, de al menos un poliéster alifático aromático (AAPE) que comprende un componente de dicarboxilo y un componente de diol que comprende las siguientes unidades estructurales:



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

iii) 0 a menos de 1% en peso, con respecto al peso total de la composición de polímero biodegradable, de fibras de celulosa;

20 iv) 1-10% en peso con respecto al peso total de la composición de polímero biodegradable, de un agente nucleante, donde el agente nucleante comprende una mezcla de poliésteres que comprende unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno y talco, comprendiendo dicha mezcla 10-95% en peso de dichos poliésteres.

2. Composición biodegradable según la reivindicación 1, en la que el poliéster de ácido láctico se selecciona del grupo que consiste en ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico y estereocomplejo del ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico, o mezclas de los mismos

25 3. Composición biodegradable según la reivindicación 1, en la que el diácido alifático del AAPE es ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido brasílico, ácido hexadecandioico y ácido octadecandioico y mezclas de los mismos.

4. Composición biodegradable según la reivindicación 1, en la que el diácido aromático se selecciona de compuestos aromáticos dicarboxílicos del tipo de ácido ftálico y sus ésteres y compuestos aromáticos heterocíclicos y sus ésteres y mezclas de los mismos.

30 5. Composición biodegradable según la reivindicación 4, en la que el compuesto aromático heterocíclico es ácido 2,5-furandicarboxílico.

6. Composición biodegradable según la reivindicación 4, en la que el compuesto aromático dicarboxílico del tipo de ácido ftálico es ácido tereftálico.

35 7. Composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el AAPE es biodegradable de acuerdo con la norma EN 13432.

8. Composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el poliéster que comprende unidades repetitivas de succinato de 1,4-butileno es poli (succinato de 1,4-butileno).

9. Artículos moldeados por inyección que comprenden la composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

40 10. Cápsula para dispensar bebidas que comprende la composición biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

11. Cápsula según la reivindicación 10, en la que dicha cápsula está libre de fibras de celulosa.