

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 079**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2014** **PCT/EP2014/057030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014** **WO14166938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2014** **E 14715917 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2984138**

54 Título: **Composición polimérica**

30 Prioridad:

10.04.2013 DE 102013103614

15.10.2013 DE 102013017024

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

16.01.2018

73 Titular/es:

**BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN
GMBH & CO. KG (100.0%)**

**Werner-Heisenberg-Strasse 32
46446 Emmerich, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, HARALD;
HESS, CHRISTOPH;
BRÉSO, CHRISTOPHE;
HACKFORT, RALF;
RÖRTHMANS, FRANK y
FRIEDEK, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 650 079 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 polimérica

- 5 La invención se refiere a una composición polimérica así como a un procedimiento para su preparación. Además se refiere la invención al uso de la composición polimérica para la fabricación de láminas, piezas moldeadas o fibras así como a productos de este tipo, que contienen la composición polimérica de acuerdo con la invención.

10 Bajo el punto de vista de la protección de recursos fósiles, de la eliminación de residuos y reducción de las emisiones de CO₂ es deseable sustituir los plásticos convencionales ampliamente extendidos a base de fuentes de materias primas fósiles por plásticos que pueden obtenerse al menos parcial o completamente de materias primas renovables. Los polímeros que se basan al menos parcialmente o completamente en materias primas renovables se denominan también polímeros "de base biológica".

15 Los plásticos biodegradables no son forzosamente también al mismo tiempo de base biológica. Así existen algunos plásticos a partir de recursos fósiles, no renovables, que son biodegradables. La biodegradabilidad no va unida a la base de materia prima, sino que depende únicamente de la estructura química del material y su capacidad de transformarse mediante actividad biológica en productos metabólicos residuales que se producen de manera natural.

20 En la práctica han dado buen resultado composiciones poliméricas a base de almidón y copoliésteres aromático-alifáticos como composiciones poliméricas biodegradables con propiedades mecánicas excelentes.

25 Una composición polimérica termoplástica libre de plastificantes de este tipo a base de almidón, que es adecuada en particular para la extrusión de láminas por soplado, extrusión de láminas planas y para el moldeo por inyección de productos completamente biodegradables, puede obtenerse comercialmente con el nombre comercial "BIOPLAST® GF 106/02" de la empresa BIOTEC GmbH & Co. KG en Emmerich (Alemania).

30 La preparación y las propiedades de combinaciones poliméricas termoplásticas libres de plastificantes a base de almidón y copoliésteres aromático-alifáticos se describen por ejemplo en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 02 203 511 B1. Las composiciones poliméricas biodegradables a base de copoliésteres alifático-aromáticos, poli(ácido láctico) y polihidroxialcanoatos o almidón se conocen por los documentos WO 02/14430 A2 y WO 02/16468. Las aplicaciones principales de composiciones poliméricas biodegradables se encuentran en el sector del envasado y del catering. Además existen aplicaciones en la agricultura y en la horticultura así como en el sector farmacéutico y médico. Son especialmente relevantes composiciones biodegradables poliméricas para la fabricación de sacos para
35 residuos, bolsas, vajilla desechable (vasos, tazas, platos, cubiertos), láminas de envasado, botellas, bandejas para frutas y verduras (las denominadas *trays*), medios auxiliares de envasado (*loose-fill-chips*), láminas de mantillo, macetas y similares.

40 Aunque para algunos campos de aplicación (por ejemplo bolsas de basura biodegradables) sería deseable un contenido a ser posible alto en materias primas renovables, las composiciones poliméricas disponibles hasta ahora en el mercado, completamente biodegradables y los productos en lámina fabricados a partir de éstas están constituidos predominantemente por materiales poliméricos de origen fósil, tal como por ejemplo copoliésteres alifático-aromáticos. Para garantizar los valores característicos mecánicos aceptables se encuentra el contenido de materiales renovables (por ejemplo almidón) en estas composiciones poliméricas por regla general claramente por
45 debajo del 50 %.

Aunque sería deseable un aumento adicional de la proporción de almidón en combinaciones poliméricas a base de almidón existentes por motivos económicos y ecológicos, esto no es posible sin más, dado que un aumento de la proporción de almidón va acompañado por regla general de un empeoramiento considerable de las propiedades
50 mecánicas del polímero.

Además de almidón y derivados de almidón son también los polihidroxialcanoatos (PHA) materiales sustitutivos de base biológica muy prometedores para polímeros que son de origen fósil. Los PHA son poliésteres lineales que se producen naturalmente de hidroxiácidos, que se forman por muchas bacterias como sustancias de reserva para
55 carbono y energía y se depositan en forma de gránulos en el interior celular. Por el estado de la técnica se conoce la generación de PHA biotecnológica industrial usando cepas bacterianas naturales o modificadas genéticamente o plantas. Un resumen con respecto a los distintos PHA y su preparación lo ofrece el capítulo "Polyhydroxyalkanoates" en "Handbook of Biodegradable Polymers", páginas 219 a 256, editorial Rapra Technologies Limited, 2005.

60 Un inconveniente esencial de PHA es sin embargo que las láminas fabricadas a partir de esto son relativamente frágiles o quebradizas y se empeoran adicionalmente las propiedades mecánicas con respecto a esto durante el almacenamiento de las láminas. Así fracasó el uso de grandes cantidades de PHA completamente de base biológica, tal como por ejemplo PHB, PHBV y PHBH, en formulaciones para lámina hasta ahora sobre todo en la
65 recristalización no controlada, lenta de los polímeros de PHA a continuación de su procesamiento para dar láminas. Las esferulitas que se producen mediante la recristalización actúan supuestamente como imperfecciones en la lámina y parece que conducen así a una pérdida significativa de propiedades de lámina mecánicas importantes,

tales como por ejemplo alargamiento de rotura y resistencia a la penetración.

Por el estado de la técnica se conocen distintos enfoques para la mejora de las propiedades mecánicas de composiciones poliméricas que contienen PHA, usándose sobre todo en el sector de las aplicaciones de moldeo por inyección agentes de nucleación, tales como por ejemplo nitruro de boro (BN), partículas de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$) y de cal (CaCO_3), ciclodextrinas, partículas de poli(alcohol vinílico), óxido de terbio, sacarina, timina, uracilo, ácido orótico o ácido cianúrico. Los procedimientos conocidos tienen en común que mediante la adición de un agente de nucleación de este tipo se aceleran la formación de germen de cristal y el crecimiento de cristal. Mediante esto debe garantizarse que ya durante el proceso de enfriamiento tras el procesamiento de las composiciones poliméricas que contienen PHA se produce rápidamente una cristalización casi completa y se impide debido a ello una recristalización no controlada. Además, los agentes de nucleación conducen a que la cristalización comience en muchos puntos al mismo tiempo, de modo que no se formen grandes esferulitas, sino más bien muchos cristalitas pequeños. A diferencia de las esferulitas, en cuyas superficies separadoras pueden formarse puntos débiles de estructura marcados, macroscópicamente eficaces, no repercute una alta densidad de cristalito por regla general negativamente en las propiedades mecánicas de las composiciones poliméricas.

Es desventajoso en el uso de agentes de nucleación sin embargo que éstos originan costes adicionales y esfuerzo de trabajo. Además, el uso de agentes de nucleación en composiciones poliméricas que contienen PHA proporciona hasta ahora resultados satisfactorios solo en el campo de aplicaciones de moldeo por inyección. En el importante campo de aplicación de la fabricación de láminas apenas puede impedir la adición de agentes de nucleación la recristalización retardada y la fragilización unida a ello y el empeoramiento de las propiedades mecánicas durante el almacenamiento de las láminas. Esto se encuentra en el tiempo de enfriamiento de la masa fundida en la mayoría de los casos muy rápido en el caso de la fabricación de láminas continua en comparación con el moldeo por inyección, que contrarresta una cristalización claramente más rápida a temperaturas más altas.

En la fabricación de láminas a partir de composiciones poliméricas que contienen PHA consiste el camino más prometedor hasta ahora en mantener la cantidad de PHA lo más baja posible y mezclar cantidades relativamente grandes (por ejemplo superior al 80 % en peso con respecto a la cantidad formada con PHA) de un componente de polímero sintético con propiedades mecánicas excelentes. También es habitual en láminas de este tipo mantener, para garantizar los índices mecánicos satisfactorios, la proporción de polímeros de base biológica, tal como por ejemplo almidón, en total a ser posible baja, por ejemplo en total por debajo del 30 % en peso con respecto a la composición de polímero total.

Este enfoque es sin embargo de difícilmente a en absoluto conciliable con el objetivo de mantener la proporción de carbono de base biológica en composiciones poliméricas lo más alta posible (por ejemplo mayor del 50 %). Por un lado contribuyen en caso de composiciones poliméricas genéricas precisamente el PHA preparado de manera biotecnológica y el almidón al carbono de base biológica. Además se preparan la mayoría de polímeros sintéticos, en particular también los copoliésteres alifático-aromáticos usados con frecuencia debido a su biodegradabilidad, hasta ahora exclusivamente a partir de materias primas fósiles. Un aumento de su proporción conduciría en consecuencia solo a un empeoramiento del balance de carbono de base biológica. Partiendo del estado de la técnica explicado anteriormente consistía un objetivo de la invención en facilitar una composición polimérica biodegradable a base de almidón, que contuviera para el balance del biocarbono de la composición proporciones relevantes de PHA y a pesar de ello pudiera procesarse para dar láminas que presentaran una recristalización solo insignificante o bien claramente retardada. Otro objetivo de la invención consistía en facilitar una composición polimérica biodegradable que presentara una proporción a ser posible alta de polímeros de base biológica, tal como almidón y PHA, con al mismo tiempo propiedades mecánicas excelentes.

Este objetivo se logra de acuerdo con la invención mediante la composición polimérica indicada en la reivindicación 1 y 15, el procedimiento indicado en la reivindicación 10, el uso indicado en la reivindicación 16 así como los productos mencionados en la reivindicación 17.

Ciertas configuraciones ventajosas de la invención están indicadas en las reivindicaciones dependientes y se explican en detalle a continuación como la idea general de la invención.

La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene con respecto al peso total de la composición polimérica al menos los siguientes componentes:

- a) del 5 % al 50 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurado,
- b) del 20 % al 60 % en peso de copoliéster alifático-aromático,
- c) del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato,
- d) del 3 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico).

Una característica esencial de la composición polimérica de acuerdo con la invención es la combinación de cantidades relativamente grandes de los polímeros de base biológica almidón o bien derivado de almidón (del 5 % al 50 % en peso) y PHA (del 10 % al 50 % en peso) con del 3 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico). Sorprendentemente se determinó que la presencia ya de cantidades bajas de poli(ácido láctico), como por ejemplo

el 3, 5 o 7,5 % en peso, en la preparación de composición polimérica que contiene almidón y PHA conduce a una mejora esencial de las propiedades mecánicas del material, en particular su resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y/o valores *dart-drop* medidos tras almacenamiento durante 24 horas. Habitualmente muestran mezclas similares ya tras el transcurso de 24 horas un perfil mecánico (endurecimiento, fragilización) claramente modificado en comparación con el estado recién acabado, que puede contribuir a la recristalización no controlada, descrita.

Sin querer estar unido a una determinada teoría científica, parece que la adición de PLA contrarresta la recristalización lenta que se produce por lo demás en composiciones poliméricas que contienen PHA. Las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención conservan, a pesar de las proporciones de PHA del 10 % al 50 % en peso, sus buenas propiedades mecánicas también tras un almacenamiento de por ejemplo 24 h y prácticamente no muestran fragilización. El efecto de la adición de PLA es sorprendente, dado que PLA puro como polímero lineal parcialmente cristalino es incluso relativamente frágil y por tanto no se esperaría que éste pudiera contrarrestar una fragilización de la composición polimérica.

En una forma de realización preferente contiene la composición polimérica, con respecto al peso total de la composición polimérica, al menos los siguientes componentes:

- a) del 5 % al 50 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurado,
- b) del 20 % al 60 % en peso de copoliéster alifático-aromáticos,
- c) del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato,
- d) del 5 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico).

La composición polimérica de acuerdo con la invención se caracteriza por propiedades mecánicas excelentes. Así, las láminas fabricadas a partir de la composición polimérica presentan preferentemente una resistencia a la tracción de acuerdo con la norma DIN 53455 de 5 a 60 N/mm², en particular de 10 a 40 N/mm² y/o un alargamiento de rotura de acuerdo con la norma DIN 53455 del 100 % al 800 %, en particular del 200 % al 600 %.

A diferencia de las composiciones poliméricas conocidas por el estado de la técnica con proporciones comparativamente altas de PHA, las láminas fabricadas a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención mantienen estas propiedades mecánicas también durante el almacenamiento lo más ampliamente posible.

Así es posible con la enseñanza de acuerdo con la invención por primera vez preparar composiciones poliméricas a base de almidón con un contenido de PHA del 10 % al 50 % en peso, presentando las láminas fabricadas a partir de la composición polimérica ninguna recristalización, una recristalización solo insignificante o sin embargo claramente retardada.

Para la medición de este efecto se consideran y se indican a continuación las propiedades mecánicas durante las primeras 24 horas tras la fabricación de las láminas. Estas indicaciones se refieren a una comparación de muestras de lámina que se sometieron a estudio inmediatamente tras la fabricación de las láminas, y aquellas que se sometieron a estudio 24 horas tras la fabricación de las láminas. A este respecto significa la fabricación de las láminas, la conclusión del proceso de fabricación de las láminas (momento tras arrollamiento/enrollamiento de la lámina y enfriamiento hasta temperatura ambiente). "Inmediatamente tras la fabricación de las láminas" significa a este respecto en el intervalo de los primeros 30 minutos tras concluir el proceso de fabricación de las láminas.

El efecto de una recristalización solo insignificante de las láminas de acuerdo con la invención puede comprobarse por el experto inmediatamente cuando éste toca con las manos una lámina de este tipo tras un almacenamiento de 24 horas y la estira o bien la rompe. La lámina de acuerdo con la invención tiene ahora como antes un tacto blando y elástico y no muestra signos o bien muestra signos solo insuficientes de fragilización en comparación con el estado de la lámina inmediatamente tras su fabricación. A diferencia de esto, las láminas de comparación del estado de la técnica, que contienen proporciones igualmente altas de PHA, sin embargo no contienen PLA o contienen menos del 3 % en peso de PLA, tras un almacenamiento de 24 horas tienen un tacto duro y frágil y se rompen rápidamente.

La característica "ninguna recristalización o recristalización solo insuficiente" puede detectarse no solo cualitativa sino también cuantitativamente por medio de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Si una muestra de polímero se somete a un programa definido de calentamiento/enfriamiento, entonces se registran transiciones de fases, que están unidas con una transferencia de energía (transición vítrea, cristalización, fusión, etc.), en forma de picos exotérmicos (por ejemplo cristalización) o endotérmicos (por ejemplo fusión). Condición previa para la aparición de un pico en la medición DSC es en consecuencia que la transición de fases se realice durante la medición, o sea en el transcurso del programa de temperatura. Así genera una muestra amorfa, que cristaliza durante el calentamiento, un pico exotérmico. Si la cristalización de la muestra se realiza sin embargo ya antes de la medición (por ejemplo durante el almacenamiento de la muestra), entonces se realiza ya la transferencia de energía de la transición de fases antes del inicio de la medición DSC y entonces ya no se genera la correspondiente transferencia de energía y el pico asociado a ello durante la medición.

Así, en caso de materiales a base de PHA, recién procesados, en la DSC durante el primer calentamiento en la mayoría de los casos pueden detectarse picos de cristalización (la muestra introducida en el aparato medidor es aún

amorfa en gran parte y cristaliza durante la medición). Por el contrario, un material almacenado durante varias horas/días (y recristalizado durante el almacenamiento) de la misma composición ya no muestra este pico o bien lo muestra tan solo en forma debilitada. La existencia de cristalitas en el material puede detectarse mediante la aparición de picos de fusión (endotérmicos) tras alcanzar la temperatura de fusión durante la medición DSC. Para la fusión (destrucción) de cristalitas se requiere de nuevo en la cristalización una cantidad de energía previamente liberada y aparece por tanto como pico de fusión endotérmico en el diagrama de DSC. El tamaño (superficie) de los picos de cristalización o bien de fusión puede determinarse y compararse por medio de software habituales para la evaluación de diagramas de DSC.

De acuerdo con una forma de realización muestran las láminas de acuerdo con la invención una recristalización solo baja en el intervalo de las primeras 24 horas tras el almacenamiento. Esto está caracterizado por que el tamaño (superficie) del pico de cristalización medido 24 horas tras el almacenamiento ha disminuido en como máximo un 60 %, preferentemente como máximo un 50 %, de manera especialmente preferente como máximo un 40 % o un 30 %, en comparación con el tamaño (superficie) del pico de cristalización medido inmediatamente tras la fabricación de las láminas.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención pueden caracterizarse de acuerdo con otra forma de realización también por que el grado de cristalinidad de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica en las primeras 24 horas tras la fabricación aumenta en como máximo 20 puntos de porcentaje, en particular como máximo 15 o bien como máximo 10 puntos de porcentaje. Con un grado de cristalinidad inmediatamente tras la fabricación de las láminas de por ejemplo el 40 % significa un aumento de 20 puntos de porcentaje que el grado de cristalinidad medido tras 24 horas asciende al 60 %. Los términos grado de cristalinidad, grado de cristalización y cristalinidad se usan en la bibliografía como sinónimos y se refieren a la proporción cristalina de un sólido parcialmente cristalino.

Los grados de cristalización indicados anteriormente son con respecto al peso y no al volumen y se determinan de manera calorimétrica mediante determinación del calor de fusión técnico (véase por ejemplo Adolf Franck: *Kunststoff-Kompodium*, Vogel Buchverlag, 6ª edición, capítulo 3.2.4 en la página 92 y 93 o Menges *et al.*: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Hanser Verlag, 5ª edición, capítulo 8.2.4.2, página 263 a 265).

La recristalización que no tiene lugar o bien solo insignificante puede detectarse también microscópicamente en el caso de las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención. Los ensayos han mostrado que con composiciones poliméricas de acuerdo con la invención en particular se impide lo más ampliamente posible o bien se retrasa mucho y se reduce una formación de esferulitas posterior (es decir que tiene lugar durante el almacenamiento).

Las esferulitas son agregados cristalinos radialmente simétricos y representan unidades de superestructura típicas para plásticos termoplásticos parcialmente cristalinos. El tamaño y el número de las esferulitas en un polímero influye en las propiedades mecánicas del plástico. Es desventajoso en las composiciones poliméricas que contienen PHA descritas en el estado de la técnica que se forman durante su almacenamiento esferulitas mediante recristalización. Las propiedades mecánicas de las láminas con frecuencia ya no coinciden tras el almacenamiento y la entrega a los clientes debido a ello con los valores medidos originariamente de manera directa tras la fabricación. En particular se produce un claro empeoramiento de la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y los valores *dart-drop*. Esto puede deberse posiblemente a las imperfecciones macroscópicamente activas (superficies límite o bien bordes de las esferulitas) en la lámina. De acuerdo con una forma de realización de la invención muestran las láminas que contienen composiciones poliméricas de acuerdo con la invención, también tras un almacenamiento de 24 horas tras la fabricación, observadas mediante un microscopio de polarización, menos de 5 esferulitas en una superficie de 100 mm x 100 mm (promedio de 10 evaluaciones de correspondientes secciones de imágenes). Dado que las esferulitas representan zonas cristalinas y con ello son birrefringentes, pueden detectarse con ayuda de la microscopía de polarización. El aspecto es variable y depende de la composición polimérica exacta. Se distinguen esferulitas por regla general como objetos redondos y/o por medio del patrón típico ("cruz de Malta"), cuyas barras oscuras están orientadas de manera paralela a la dirección de la polarización del polarizador y analizador del microscopio.

La recristalización que no tiene lugar, solo insignificante o fuertemente retrasada se muestra en las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención también en que no se empeoran o bien solo de manera no esencial los valores característicos mecánicos importantes durante el almacenamiento de la composición polimérica y/o de las láminas fabricadas a partir de ésta.

Así han mostrado ensayos prácticos que la resistencia a la tracción, una medida de la dureza de la lámina, medida según la norma DIN EN ISO 527 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención sigue siendo estable lo más ampliamente posible durante las primeras 24 horas tras la fabricación de las láminas. Estable lo más ampliamente posible significa a este respecto en particular que la resistencia a la tracción aumenta en como máximo un 20 %, preferentemente como máximo un 15 %, o bien como máximo un 10 % o un 5 %. Preferentemente, la resistencia a la tracción medida según la norma DIN EN ISO 527 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención sigue siendo estable lo más ampliamente posible

también 14 días tras la fabricación de las láminas.

También el valor *dart-drop*, una medida de la resistencia a la penetración, de acuerdo con la norma ASTM D-1709 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención sigue siendo estable lo más ampliamente posible durante las primeras 24 horas tras la fabricación de las láminas. Estable lo más ampliamente posible significa en este caso en particular que el valor *dart-drop* disminuye en como máximo un 20 %, preferentemente como máximo un 15 %, o bien como máximo un 10 % o un 5 %. Preferentemente, el valor *dart-drop* medido según la norma ASTM D-1709 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención sigue siendo estable lo más ampliamente posible también 14 días tras la fabricación de las láminas.

Además se caracteriza la composición polimérica de acuerdo con la invención por que el alargamiento de rotura, una medida de la elasticidad, de acuerdo con la norma DIN 53455 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica sigue siendo estable lo más ampliamente posible durante las primeras 24 horas tras la fabricación de las láminas. Estable lo más ampliamente posible significa según esto en particular que el alargamiento de rotura disminuye en como máximo un 15 %, preferentemente como máximo un 10 %, o bien como máximo un 5 %. Preferentemente, el alargamiento de rotura medido según la norma DIN 53455 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica de acuerdo con la invención sigue siendo estable lo más ampliamente posible también 14 días tras la fabricación de las láminas.

Destacable en relación a las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención son los buenos valores de resistencia a la rotura en la dirección de extrusión (MD, *machine direction*, dirección de la máquina), que no se empeoran gravemente tampoco en el intervalo de almacenamiento de 24 horas tras la fabricación de las láminas. En las composiciones poliméricas conocidas por el estado de la técnica con proporciones igualmente altas de PHA puede observarse sobre todo un empeoramiento a corto plazo de la resistencia a la rotura en la dirección de extrusión. En la dirección de extrusión se vuelve especialmente notable la recristalización indeseada, dado que los polímeros lineales tales como PHA se orientan en la dirección de extrusión y también cristalizan en esta dirección, de manera que la resistencia al desgarre progresivo se empeora en la dirección de extrusión en comparación con la dirección transversal.

De acuerdo con otra forma de realización, las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención están caracterizadas por que la resistencia a la rotura en la dirección de extrusión (MD) de acuerdo con la norma DIN 53455 de una lámina fabricada a partir de la composición polimérica sigue siendo estable lo más ampliamente posible durante las primeras 24 horas tras la fabricación de las láminas. Estable lo más ampliamente posible significa según esto en particular que la resistencia a la rotura en la dirección de extrusión (MD) disminuye en como máximo un 20 %, preferentemente como máximo un 15 %, o bien como máximo un 10 % o un 5 %.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la composición polimérica de acuerdo con la invención es biodegradable de acuerdo con la norma EN 13432, en particular completamente biodegradable.

De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, la composición polimérica de acuerdo con la invención tiene propiedades termoplásticas. Preferentemente puede procesarse la composición polimérica de manera termoplástica.

El almidón o bien el derivado de almidón usado para la preparación de la composición polimérica de acuerdo con la invención se obtiene preferentemente de patata, maíz, tapioca o arroz. Derivado de almidón, tal como se usa en el presente documento, significa almidón modificado o bien funcionalizado. Como derivado de almidón se usa preferentemente almidón cuyos grupos OH libres están sustituidos al menos parcialmente. Se tiene en cuenta, por ejemplo, almidón modificado con grupos éter y/o éster. Otros ejemplos de derivados de almidón adecuados son almidones hidrofobizados o hidrofílicos, en particular por ejemplo hidroxipropil-almidón o carboximetilalmidón.

Preferentemente se formó el almidón desestructurado contenido en la composición polimérica de acuerdo con la invención durante la preparación de la composición polimérica a partir de almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de arroz y almidón de maíz nativo mediante desestructuración mecánica y/o térmica.

De acuerdo con la invención contiene la composición polimérica del 10 % al 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica de almidón y/o derivado de almidón desestructurado. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención contiene la composición polimérica del 15 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, aún preferentemente del 20 % al 45 % en peso, aún más preferentemente del 25 % al 45 % en peso, lo más preferentemente del 25 % al 40 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurado, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica. Cuando se habla en el presente documento de "almidón y/o derivado de almidón", entonces están comprendidas conjuntamente con ello también mezclas de distintos almidones y/o distintos derivados de almidón.

En la composición polimérica de acuerdo con la invención se encuentra el almidón o bien el derivado de almidón en forma desestructurada. Desestructurado significa a este respecto, que la estructura granular, cristalina del almidón nativo se ha destruido completamente o al menos lo más ampliamente posible. Esto puede detectarse fácilmente por

ejemplo en la observación de cortes transversales de la combinación en un microscopio electrónico de barrido. Como alternativa puede aislarse la fase de almidón de la composición polimérica y se somete a estudio en un microscopio de polarización en relación a la presencia de partes constituyentes cristalinas.

- 5 Del almidón desestructurado en el sentido de esta invención pueden diferenciarse casos en los que se usa almidón nativo únicamente como carga y se conserva al menos parcialmente la estructura granular del almidón.

El almidón desestructurado puede encontrarse de manera conveniente en forma de almidón termoplástico (TPS) que contiene plastificante (eventualmente preparado previamente) en la composición polimérica de acuerdo con la invención. Preferentemente, el almidón desestructurado está en la composición polimérica de acuerdo con la invención sin embargo a ser posible libre de plastificantes.

Para poder obtener almidón desestructurado también sin adición de plastificantes que contienen carbono, se homogeneiza almidón nativo preferentemente junto con al menos un polímero hidrófobo y con un contenido de agua suficientemente alto con acción de altas fuerzas de cizallamiento y temperaturas. El agua se separa preferentemente durante o al final de la homogeneización de nuevo mediante secado. La preparación de un almidón desestructurado libre de plastificantes de este tipo en combinaciones de polímero con copoliésteres aromático-alifáticos se ha descrito por ejemplo en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 02 203 511 B1.

20 La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene de acuerdo con una forma de realización preferente menos del 5 % en peso, aún más preferentemente menos del 2,5 % en peso y lo más preferentemente menos del 1 % en peso o menos del 0,5 % en peso de plastificantes que contienen carbono. De acuerdo con una forma de realización, estos plastificantes que contienen carbono son glicerol y/o sorbitol. Otros ejemplos de plastificantes que contienen carbono son arabinosas, licosa, xilosa, glucosa, fructosa, manosa, alosa, altrosa, galactosa, gulosa, lodosa, inositol, sorbosa, talitol y derivados de monoetoxilato, monopropoxilato y monoacetato de los mismos así como etileno, etilenglicol, propilenglicol, etilendiglicol, propilendiglicol, etilentriglicol, propilentriglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-, 1,5-hexanodiol, 1,2,6-, 1,3,5-hexanotriol, neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sus derivados de acetato, etoxilato y propoxilato.

30 La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene además preferentemente menos de aproximadamente el 10 % en peso de sustancias de bajo peso molecular y está debido a ello esencialmente libre de plastificantes. Por sustancias de bajo peso molecular se entiende en el sentido de la invención sustancias con un peso molecular inferior a 500 g/mol, en particular inferior a 250 g/mol. Las sustancias de bajo peso molecular en el sentido de la invención son en particular agua, glicerol, sorbitol y/o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención contiene la composición polimérica de acuerdo con la invención menos del 7 % en peso, en particular menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3 % en peso o bien el 1,5 % en peso, con respecto a la composición total, de sustancias de bajo peso molecular.

40 La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene del 20 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 % al 58 % en peso, aún más preferentemente del 30 % al 55 % en peso, lo más preferentemente del 30 % al 50 % en peso de copoliésteres alifático-aromáticos, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica. Cuando se habla en el presente documento de "copoliésteres alifático-aromáticos", entonces están comprendidos con ello también mezclas de distintos copoliésteres alifático-aromáticos.

Para la composición polimérica de acuerdo con la invención se tienen en cuenta en particular copoliésteres alifático-aromáticos que son biodegradables de acuerdo con la norma EN 13432 y/o presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a 0 °C, en particular inferior a -4 °C, más preferentemente inferior a -10 °C, aún más preferentemente inferior a -20 °C y lo más preferentemente inferior a -30 °C. Los copoliésteres alifático-aromáticos contenidos en la composición polimérica de acuerdo con la invención son además preferentemente termoplásticos.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la invención se usa como copoliéster alifático-aromático, un copoliéster estadístico a base de al menos ácido adípico y/o ácido sebácico. Más preferentemente se trata de un copoliéster o bien copoliéster estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adípico o bien ácido sebácico y ácido tereftálico o bien derivado de ácido tereftálico (por ejemplo tereftalato de dimetilo DMT). Éste puede presentar en particular una temperatura de transición vítrea (Tg) de -25 a -40 °C, en particular de -30 a -35 °C, y/o un intervalo de punto de fusión de 100 a 120 °C, en particular de 105 a 115 °C.

60 De acuerdo con otra forma de realización de la invención se ha preparado el copoliéster alifático-aromático esencialmente a partir de materias primas fósiles y contiene de acuerdo con la norma ASTM 6866 menos del 5 % de carbono de base biológica.

65 La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato, con respecto al peso total de la composición polimérica. De acuerdo con una forma de realización preferente contiene la composición polimérica del 15 % al 45 % en peso, en particular del 15 % al 40 % en peso, más

preferentemente del 15 % al 35 % en peso, aún más preferentemente del 15 % al 30 % en peso de polihidroxiálcanoato, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica. Cuando se habla en el presente documento de "polihidroxiálcanoato", entonces están comprendidas con ello también mezclas de distintos polihidroxiálcanoatos.

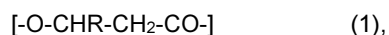
Un aspecto esencial de la composición polimérica de acuerdo con la invención es que ésta puede contener polihidroxiálcanoatos en una cantidad del 10 % en peso o más, en particular también del 12,5 % en peso o más, preferentemente del 15, 18, 19 o 20 % en peso o más, sin que los productos, como por ejemplo láminas, fabricados a partir de la composición polimérica experimenten una considerable recristalización o fragilización durante el almacenamiento.

La enseñanza de acuerdo con la invención permite por primera vez poder introducir cantidad mayores de polihidroxiálcanoato en una composición polimérica a base de almidón, sin que deba asumirse un empeoramiento grave de los valores característicos mecánicos. Mediante esto existe la posibilidad de elevar las proporciones de polihidroxiálcanoato y almidón o bien derivado de almidón desestructurado en tanto que la composición polimérica de acuerdo con la invención contenga de acuerdo con la norma ASTM 6866 al menos el 50 % de carbono de base biológica y tenga a pesar de ello propiedades mecánicas aún satisfactorias.

Una magnitud conveniente para el balance de carbono de base biológica de la composición polimérica de acuerdo con la invención es la proporción de cantidad de polihidroxiálcanoato (éste es por regla general de base biológica) con respecto a la cantidad de copoliéster alifático-aromático (éste es habitualmente de origen fósil) o bien su cantidad total. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la invención asciende la cantidad de componentes c) [polihidroxiálcanoato] contenida en la composición polimérica a al menos el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes b) y c) contenidos en la composición polimérica [cantidad total de copoliéster alifático-aromático y polihidroxiálcanoato].

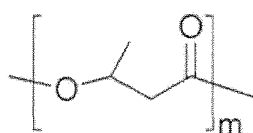
Cuando se habla en el presente documento de polihidroxiálcanoato, entonces se quiere decir con ello ácidos polihidroxiácidos, que contienen monómeros con una longitud de cadena de al menos 4 átomos de C. Por consiguiente, poli(ácido láctico) no es por ejemplo ningún polihidroxiálcanoato en el sentido de la invención, por el contrario sí poli-3-hidroxibutirato (PHB) o poli-4-hidroxibutirato (P4HB).

De acuerdo con la invención se usa como polihidroxiálcanoato preferentemente un polihidroxiálcanoato que comprende unidades monoméricas repetitivas de fórmula (1)



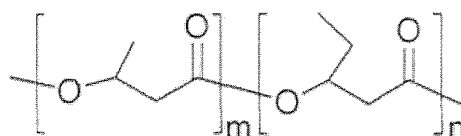
en la que R significa un grupo alquilo de fórmula C_nH_{2n+1} y n es un número de 1 a 15, preferentemente de 1 a 6.

Se ajustan resultados óptimos cuando el polihidroxiálcanoato se selecciona de poli-3-hidroxibutirato (PHB),



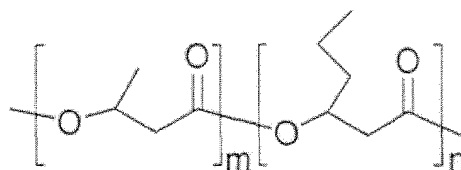
PHB

poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxiálcanoato) (PHBV),



PHBV

y poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) (PHBH)



PHBH

y mezclas de los mismos.

- 5 Se ajustan resultados especialmente buenos cuando la proporción m:n en las fórmulas estructurales anteriores asciende a de 95:5 a 85:15, de manera especialmente preferente a de 90:10 a 88:12. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente, el polihidroxiálcanoato contiene PHBH o está constituido por el mismo. Los ensayos prácticos han mostrado que un PHBH con una proporción molar de 3-hidroxihexanoato del 5 % al 15 % en mol, de manera especialmente preferente del 7 % al 13 % en mol o del 10 % al 13 % en mol, en cada caso con respecto a la cantidad total de PHBH, proporciona muy buenos resultados.

10 Pueden conseguirse resultados especialmente relevantes en la práctica cuando se usa como polihidroxiálcanoato una mezcla de policaprolactona y otro polihidroxiálcanoato, en particular PHBH. Los experimentos han mostrado que mezclas de distintos polihidroxiálcanoatos, que contienen del 10 % al 20 % en peso, preferentemente del 12 % al 18 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de polihidroxiálcanoato, proporcionan muy buenos resultados.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el polihidroxiálcanoato es de base biológica y/o está preparado de manera biotecnológica.

20 Los polihidroxiálcanoatos en el sentido de esta invención presentan en particular pesos moleculares M_w de 70.000 a 1.000.000, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 o bien de 300.000 a 600.000 y/o puntos de fusión en el intervalo de 100 a 190 °C.

25 La composición polimérica de acuerdo con la invención contiene del 3 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico), con respecto al peso total de la composición polimérica. De acuerdo con una forma de realización preferente contiene la composición polimérica del 5 % al 25 % en peso, en particular del 5 % al 20 % en peso, preferentemente del 5 % al 15 % en peso, aún más preferentemente del 5 % al 12 % en peso de poli(ácido láctico), en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.

30 Se ajustan de acuerdo con la invención resultados especialmente adecuados para la práctica cuando la cantidad de poli(ácido láctico) se selecciona de modo que la cantidad total de los componentes a) [almidón y/o derivado de almidón] y d) [poli(ácido láctico)] contenidos en la composición polimérica constituyan juntos más del 30 % en peso con respecto al peso total de la composición polimérica.

35 La composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener como parte constituyente adicional además un polímero que contiene grupos epóxido, tratándose preferentemente de un copolímero que contiene grupos epóxido. Como polímeros o bien copolímeros que contienen grupos epóxido se tienen en cuenta en particular aquéllos que presentan un peso molecular M_w de 1.000 a 25.000, en particular de 3.000 a 10.000.

40 Preferentemente, en el caso del polímero que contiene grupos epóxido se trata de un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo. Un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo adecuado es por ejemplo un copolímero de (a) estireno y/o etileno y/o metacrilato de metilo y/o acrilato de metilo y (b) (met)acrilato de glicidilo. Es especialmente muy adecuado como polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo un copolímero que se selecciona del grupo que está constituido por estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de glicidilo. En esto está contenido (met)acrilato de glicidilo preferentemente en una cantidad del 1 % al 60 % en peso, en particular del 5 % al 55 % en peso, más preferentemente del 45 % al 52 % en peso, con respecto a la composición total del polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.

50 Como polímeros que contienen grupos epóxido se tienen en cuenta además copolímeros que contienen grupos epóxido a base de estireno, etileno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.

55 La mezcla contiene preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 3 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso de polímero que contiene grupos epóxido, con respecto a la composición total.

La composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener como parte constituyente adicional además

otros polímeros, tratándose preferentemente de polímeros que se seleccionan del grupo que está constituido por poli(acetato de vinilo), polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), quitina, quitosano, celulosa, derivados de celulosa, poliéster, poli(metacrilato de dimetilaminoetilo) y mezclas de los mismos. A este respecto se tienen en cuenta en particular aquellos polímeros que presentan un peso molecular de 1.000 a 80.000, preferentemente de 2.000 a 50.000, más preferentemente de 3.000 a 30.000. La mezcla contiene preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 3 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso de estos polímeros, con respecto a la composición total.

Para muchos fines de aplicación es ventajoso cuando la composición polimérica de acuerdo con la norma ASTM 6866 contiene al menos el 50 % de carbono de base biológica.

La enseñanza de acuerdo con la invención permite por primera vez el uso de cantidades mayores de polihidroxialcanoato y almidón o bien derivado de almidón en composiciones poliméricas sin efectos desventajosos sobre las propiedades mecánicas. De acuerdo con la invención puede mantenerse por tanto un contenido mínimo del 50 % de carbono de base biológica de acuerdo con la norma ASTM 6866 incluso cuando el copoliéster alifático-aromático contenido igualmente en la composición polimérica se ha preparado esencialmente a partir de materias primas fósiles o bien de acuerdo con la norma ASTM 6866 contiene menos del 5 % de carbono de base biológica, en particular no contiene carbono de base biológica.

De acuerdo con una forma de realización preferente procede al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 95 % en peso o al menos el 98 % en peso del carbono de base biológica contenido en la composición polimérica de acuerdo con la invención de acuerdo con la norma ASTM 6866 de los componentes a) [almidón o bien derivado de almidón] y/o c) [polihidroxialcanoato].

La composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener además de las partes constituyentes principales almidón o bien derivado de almidón, copoliéster alifático-aromático, polihidroxialcanoato y poli(ácido láctico) aún partes constituyentes adicionales, en particular otros polímeros y/o aditivos habituales, tales como por ejemplo coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, estabilizadores, agentes retardadores de la llama, agentes anti-apelmazamiento y/o cargas.

Como agentes anti-apelmazamiento se tienen en cuenta preferentemente ácido silícico, talco y/o carbonato de calcio. Preferentemente contiene la composición polimérica menos del 1 % en peso de agente anti-apelmazamiento. En una forma de realización preferente se usan los agentes anti-apelmazamiento como polvo de grano fino. De manera especialmente preferente tienen las partículas anti-apelmazamiento un tamaño inferior a 100 µm, en particular inferior a 70 µm, más preferentemente inferior a 50 µm, aún más preferentemente inferior a 30 µm, y los más preferentemente inferior a 15 µm.

Con la enseñanza de acuerdo con la invención es posible prescindir de la adición prevista en el estado de la técnica de agentes de nucleación y a pesar de ello impedir en el caso de composiciones poliméricas que contienen PHA, genéricas un empeoramiento de propiedades mecánicas importantes durante el almacenamiento. De acuerdo con una forma de realización de la invención, la composición polimérica no contiene o contiene cantidades solo insignificantes (por ejemplo inferior al 10 % en peso o inferior al 3 % en peso con respecto a la composición total) de agentes de nucleación, tales como por ejemplo nitrato de boro (BN), partículas de talco ($Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$) y partículas de cal ($CaCO_3$), ciclodextrinas, partículas de poli(alcohol vinílico), óxido de terbio, sacarina, timina, uracilo, ácido orótico y/o ácido cianúrico. De acuerdo con otra forma de realización de la invención, la composición polimérica contiene menos del 10 % en peso de $CaCO_3$ y/o menos del 3 % en peso de talco, en cada caso con respecto a la composición total. Preferentemente están contenidos $CaCO_3$ y/o talco en la composición polimérica de acuerdo con la invención en total en una cantidad inferior al 3 % en peso o bien lo más preferentemente inferior al 1 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total, o como máximo en trazas.

La invención proporciona además procedimientos, con los que es posible obtener las composiciones poliméricas descritas anteriormente.

Básicamente incluyen los procedimientos de acuerdo con la invención las siguientes etapas, pudiéndose realizar las etapas individuales al mismo tiempo o sucesivamente y en cualquier orden y frecuencia:

(i) preparar una mezcla que contiene, con respecto al peso total de la mezcla, al menos los siguientes componentes:

- a) del 5 % al 50 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurado,
- b) del 20 % al 60 % en peso de copoliéster alifático-aromático,
- c) del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato,
- d) del 3 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico),

(ii) homogeneizar la mezcla con alimentación de energía térmica y/o mecánica;

(iii) ajustar el contenido de agua de la mezcla, de modo que el producto final presente un contenido de agua inferior a aproximadamente el 5 % en peso, con respecto a la composición total de la mezcla.

En una forma de realización preferente contiene el procedimiento de acuerdo con la invención las siguientes etapas, pudiéndose realizar las etapas individuales al mismo tiempo o sucesivamente y en cualquier orden y frecuencia

(i) preparar una mezcla que contiene, con respecto al peso total de la mezcla, al menos los siguientes componentes:

- a) del 5 % al 50 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurado,
- b) del 20 % al 60 % en peso de copoliéster alifático-aromático,
- c) del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato,
- d) del 5 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico),

(ii) homogeneizar la mezcla con alimentación de energía térmica y/o mecánica;

(iii) ajustar el contenido de agua de la mezcla, de modo que el producto final presente un contenido de agua inferior a aproximadamente el 5 % en peso, con respecto a la composición total de la mezcla.

Preferentemente se realizan las etapas de procedimiento en el orden indicado anteriormente.

La preparación de la mezcla de los componentes de la composición de acuerdo con la invención puede realizarse en una etapa o múltiples etapas. Se ajustan resultados especialmente buenos en la práctica cuando la preparación de la mezcla en la etapa (i) se realiza en dos pasos, y concretamente de manera que en primer lugar

- se obtiene una combinación polimérica A que contiene los componentes a) [almidón y/o derivado de almidón desestructurado] y b) [copoliéster alifático-aromático], cuyo contenido de agua asciende a menos de aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente aproximadamente el 1 % en peso con respecto al peso total de la combinación polimérica A,

y a continuación

- usando la combinación polimérica A y mezclando los componentes c) [polihidroxialcanoato] y d) [poli(ácido láctico)] se prepara una composición polimérica tal como se ha descrito anteriormente.

Preferentemente se prepara una combinación polimérica A en una prensa extrusora y se usa como granulado en la siguiente etapa. Como combinación polimérica A puede usarse también una composición polimérica acabada, que puede obtenerse comercialmente, tal como por ejemplo el producto que puede obtenerse con el nombre comercial "BIOPLAST® GF 106/02" de la empresa BIOTEC GmbH & Co. KG en Emmerich (Alemania).

De acuerdo con la invención se prefiere mantener lo más bajo posible el contenido de agua de la composición polimérica. Preferentemente se ajusta el contenido de agua de la mezcla en inferior al 3 % en peso, aún más preferentemente inferior al 1,5 % en peso y lo más preferentemente inferior al 1 % en peso, con respecto a la composición total.

Los contenidos de agua indicados en el presente documento se refieren al material que sale de la prensa extrusora. Para la determinación del contenido de agua se recoge una muestra de material extruido en forma de masa fundida en la salida de la boquilla en la salida de la prensa extrusora en un recipiente que puede cerrarse y éste se cierra de manera hermética al aire. A este respecto ha de prestarse atención a que el recipiente esté lleno a ser posible de manera completa con material extruido, para que se mantenga lo más bajo posible la inclusión de aire en el recipiente. Tras enfriar el recipiente cerrado se abre éste, se extrae una muestra y se determina el contenido de agua por medio de la titulación de Karl-Fischer.

Preferentemente se realiza el ajuste del contenido de agua mediante secado durante la homogeneización. El proceso de secado puede realizarse por ejemplo mediante desgasificación de la mezcla o bien de la masa fundida, de manera conveniente mediante extracción del vapor de agua durante la homogeneización o bien la extrusión.

El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se homogeneice la mezcla. La homogeneización puede realizarse mediante medidas discrecionales, familiares para el experto activo en el campo de la técnica de plástico. Preferentemente se realiza la homogeneización de la mezcla mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención actúan en la homogeneización fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla. Los procedimientos de preparación adecuados para polímeros termoplásticos que contienen almidón, que pueden aplicarse de manera análoga también en la preparación del material polimérico de acuerdo con la invención, se han descrito por ejemplo en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 02 203 511 B1.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se calienta la mezcla durante la

homogeneización (por ejemplo en la prensa extrusora), preferentemente hasta una temperatura de 90 a 250 °C, en particular de 130 a 220 °C.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención son adecuadas para los más diversos fines. En particular son adecuadas las composiciones para la fabricación de piezas moldeadas, láminas o fibras. Debido a la recristalización que no tiene lugar o solo insignificante son especialmente muy adecuadas las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención para la fabricación de láminas. La invención se refiere además también a las piezas moldeadas, láminas y fibras fabricadas a partir de las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención.

Las láminas de acuerdo con la invención pueden ser láminas sopladas, planas o coladas. Los espesores de lámina preferentes para láminas sopladas de acuerdo con la invención ascienden a de 12 a 100 μm , para láminas planas de acuerdo con la invención ascienden a de 150 a 500 μm y para láminas coladas de acuerdo con la invención ascienden a de 10 a 500 μm .

El principio de la invención se explicará en más detalle a continuación en ejemplos con relación a la única figura (figura 1).

La figura 1 muestra una comparación del aumento de las entalpías de fusión, que se determinaron a partir de los picos de fusión del diagrama DSC de láminas de las formulaciones E y F tras distintos momentos. Para los ejemplos de comparación y de realización se usaron los siguientes materiales: poli(ácido láctico), PLA (INGEO 2003D, NATURE-WORKS); poli(adipato de butileno-co-tereftalato), PBAT (ECOFLEX F Blend C 1201, BASF); poli(hidroxibutirato-co-hexanoato), PHBH (AONILEX X 151 A, KANEKA); poli(hidroxibutirato-co-valerato), PHBV (ENMAT Y 1000 P, TIANAN); almidón de patata nativo (EMSLANDSTÄRKE); copolímero que contiene grupos epóxido, PMGMA (JONCRYL ADR 4370 S, BASF)

Ejemplo 1 (ejemplo de comparación):

Con una prensa extrusora de doble husillo (de giro sincrónico) del tipo *Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 40*, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 42, se prepararon las siguientes formulaciones A y B (proporciones dosificadas en porcentaje en masa):

Tabla 1: formulaciones

	A	B
PBAT	41,5	41,5
PHBH	29,0	14,5
almidón	29,5	29,5
PHBV	-	14,5

A este respecto se mantuvieron los siguientes parámetros de la preparación de mezclas:

Tabla 2: perfil de temperatura ZSK 40

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Boquilla
25 °C	150 °C	150 °C	140 °C	130 °C	130 °C	130 °C	130 °C	130 °C

temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla: 127 °C (A), 131 °C (B)
 número de revoluciones: 120 min⁻¹ (A), 160 min⁻¹ (B)
 caudal: 40 kg/h
 desgasificación: activa (vacío, zona 7)

Los granulados A y B se fundieron con una prensa extrusora de un solo husillo del tipo *COLLIN 30 (DR. COLLIN)*, diámetro de husillo 30 mm, L/D = 33, y se procesaron posteriormente para dar lámina soplada.

A este respecto se ajustaron los siguientes parámetros de procesamiento:

Tabla 3: perfil de temperatura COLLIN 30

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Boquilla
165 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C

número de revoluciones: 52 min⁻¹ (A), 51 min⁻¹ (B)
 boquilla anular: Ø = 80 mm
 intersticio anular: 1,05 mm
 temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla: 157 °C (A), 152 °C (B)

proporción de soplado:	2,5
anchura plana de tubo flexible de lámina:	310 mm
espesor de lámina:	22 μ m

Las propiedades mecánicas de las láminas se determinaron tras un tiempo de almacenamiento de 24 h a temperatura ambiente y atmósfera ambiente tal como sigue:

Tabla 4: propiedades mecánicas de las láminas tras 24 h

Lámina	Dart drop esp. [g/μm] ASTM D 1709	Resistencia a la tracción [MPa] EN ISO 527		Alargamiento de rotura [%] EN ISO 527		Resistencia a la rotura [N/mm] EN ISO 6383		Resistencia a la penetración por impacto EN 14477	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	ε_B [mm]	W_B [J/M]
A	5,8	24,9	24,2	460	504	68	144	2,6	78,7
B	6,7	27,1	24,6	426	481	57	136	2,5	80,1

En las láminas A y B se produjeron efectos de recristalización considerables en forma de endurecimiento y fragilización, tal como mostraba una comparación de las propiedades mecánicas de las láminas directamente tras la fabricación y tras un almacenamiento de 24 h.

Es llamativo en los resultados del ejemplo 1 (véase la tabla 4) en particular la baja resistencia a la penetración (*dart drop* esp.) y la baja resistencia al desgarre progresivo en comparación con la dirección transversal (TD) en dirección de la máquina (MD) para ambas formulaciones A y B. Este resultado indica una orientación evidente de los cordones de polímero de PHBH lineales con recristalización resultante en el caso del soplado de láminas. Se había sospechado que una recristalización (indeseada), que se produce como es sabido preferentemente en estructuras poliméricas químicamente uniformes, en una mezcla de polímeros (PHBV/PHBH, 50/50, formulación B) cuando no pudiera impedirse completamente, podría frenarse entonces sin embargo notablemente. Sin embargo esto no era el caso. La adición mediante mezclado de PHBV como parte constituyente polimérica adicional no pudo frenar de manera eficaz la recristalización v la fragilización v la friabilidad causada por esto de las láminas.

Ejemplo 2:

Con una prensa extrusora de doble husillo (de giro sincrónico) del tipo *Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 40*, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 42, se preparó la siguiente formulación C (proporciones dosificadas en porcentaje en masa):

Tabla 5: formulaciones

	C
PBAT	41,5
PHBH	21,5
almidón	29,5
PI A	7,5

A este respecto se mantuvieron los siguientes parámetros de la preparación de mezclas:

Tabla 6: perfil de temperatura ZSK 40

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Boquilla
25 °C	150 °C	150 °C	140 °C	130 °C	130 °C	130 °C	130 °C	130 °C

temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla:	133 °C
número de revoluciones:	140 min ⁻¹
caudal:	40 kg/h
desgasificación:	activa (vacío, zona 7)
contenido de agua:	> 1 % en peso
(medido tras la salida de la prensa extrusora)	

Como los granulados A y B anteriormente en el ejemplo 1, se fundió también el granulado C con una prensa extrusora de un solo husillo del tipo *COLLIN 30 (DR. COLLIN)*, diámetro de husillo 30 mm, L/D = 33, y se procesó posteriormente para dar lámina soplada.

A este respecto se ajustaron los siguientes parámetros de procesamiento:

Tabla 7: perfil de temperatura COLLIN 30

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Boquilla
165 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C

número de revoluciones: 53 min⁻¹
 boquilla anular: Ø = 80 mm
 intersticio anular: 1,05 mm
 temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla: 157 °C
 proporción de soplado: 2,5
 anchura plana de tubo flexible de lámina: 310 mm
 espesor de lámina: 22 µm

- 5 Las propiedades mecánicas de la lámina se determinaron tras un tiempo de almacenamiento de 24 h a temperatura ambiente y atmósfera ambiente tal como sigue:

Tabla 8: propiedades mecánicas de la lámina tras 24 h

Lámina	Dart drop esp. [g/µm] ASTM D 1709	Resistencia a la tracción [MPa] EN ISO 527		Alargamiento de rotura [%] EN ISO 527		Resistencia a la rotura [N/mm] EN ISO 6383		Resistencia a la penetración por impacto EN 14477	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	ε _B [mm]	W _B [J/m]
C	8,4	20,6	19,9	545	599	130	147	2,2	77,0

- 10 Los resultados resumidos en la tabla 8 ilustran los valores notablemente elevados, en comparación con las formulaciones A y B en el ejemplo de comparación 1, para la resistencia a la penetración (*dart drop* esp.) y resistencias al desgarre progresivo en la dirección de extrusión (MD). Evidentemente produce la adición ya de cantidades de PLA bajas a una combinación a base de almidón, que contiene PHBH un claro crecimiento de la estabilidad mecánica. Esto es sorprendente, dado que PLA puro se conoce como material relativamente frágil y quebradizo, con alta resistencia a la tracción y resistencia a la penetración por impacto y al desgarre progresivo relativamente baja. Evidentemente, incluso las bajas proporciones de PLA pueden retrasar notablemente o bien suprimir la cristalización de PHA tras el procesamiento.

Ejemplo 3 (procedimiento de dos pasos):

- 20 Con una prensa extrusora de doble husillo (de giro sincrónico) del tipo *Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 70*, diámetro de husillo 70 mm, L/D = 36, se preparó la siguiente combinación polimérica A (proporciones dosificadas en porcentaje en masa):

25 Tabla 9: formulaciones

	combinación polimérica A
PBAT	57,4
almidón	42,6

A este respecto se mantuvieron los siguientes parámetros de la preparación de mezclas:

Tabla 10: perfil de temperatura ZSK 70

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Zona 9	Zona 10	Zona 11	Boquilla
25 °C	190 °C	190 °C	190 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	155 °C	100 °C	150 °C	140 °C

- 30 temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla: 163 °C

número de revoluciones: 205 min⁻¹
 caudal: 400 kg/h
 desgasificación: activa (vacío, Zona 9)
 contenido de agua: < 1 % en peso

(medido tras la salida de la prensa extrusora)

- 35 Con una prensa extrusora de doble husillo (de giro sincrónico) del tipo *Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 70*, diámetro de husillo 70 mm, L/D = 36, se preparó a continuación con el granulado de la combinación polimérica A la siguiente formulación D (proporciones dosificadas en porcentaje en masa):

Tabla 11: formulaciones

	D
combinación polimérica A	70,7
PHBH	21,8
PLA	6,6
PMGMA	0,9

A este respecto se mantuvieron los siguientes parámetros de la preparación de mezclas:

5

Tabla 12: perfil de temperatura ZSK 70

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Zona 9	Zona 10	Boquilla
25 °C	160 °C	160 °C	130 °C	130 °C	120 °C	140 °C	170 °C	140 °C	140 °C	150 °C

temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla: 138 °C
 número de revoluciones: 180 min⁻¹
 caudal: 300 kg/h
 desgasificación: activa (vacío, zona 8)
 contenido de agua: < 1 % en peso

(medido tras la salida de la prensa extrusora)

- 10 Tal como los granulados A, B y C previamente en los ejemplos 1 y 2, se fundió también el granulado D con una prensa extrusora de un solo husillo del tipo *COLLIN 30 (DR. COLLIN)*, diámetro de husillo 30 mm, L/D = 33, y se procesó posteriormente para dar lámina soplada.

A este respecto se ajustaron los siguientes parámetros de procesamiento:

15

Tabla 13: perfil de temperatura COLLIN 30

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Boquilla
165 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C

número de revoluciones: 53 min⁻¹
 boquilla anular: Ø = 80 mm
 intersticio anular: 1,05 mm
 temperatura de masa fundida en la salida de la boquilla: 157 °C
 proporción de soplado: 2,5
 anchura plana de tubo flexible de lámina: 310 mm
 espesor de lámina: 22 µm

- 20 Las propiedades mecánicas de la lámina se determinaron tras un tiempo de almacenamiento de 24 h a temperatura ambiente y atmósfera ambiente tal como sigue:

Tabla 14: propiedades mecánicas de la lámina tras 24 h

Lámina	Dart drop esp. [g/µm] ASTM D 1709	Resistencia a la tracción [MPa] EN ISO 527		Alargamiento de rotura [%] EN ISO 527		Resistencia a la rotura [N/mm] EN ISO 6383		Resistencia a la penetración por impacto EN 14477	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	ε _B [mm]	W _B [J/m]
D	9,6	28,2	24,6	202	458	21,83	43,16	NA	NA

- 25 Los resultados resumidos en la tabla 14 muestran en comparación con el ejemplo de comparación 1 una resistencia a la penetración (*dart drop* esp.) claramente elevada así como una resistencia a la tracción más alta en la dirección de extrusión (MD). En comparación con el ejemplo 2 llaman la atención una elevada resistencia a la penetración (*dart drop* esp.) y una resistencia a la tracción claramente elevada, sobre todo en la dirección de extrusión (MD). Al mismo tiempo se reducen los valores del alargamiento de rotura así como la resistencia al desgarre progresivo.
- 30 Evidentemente pueden modificarse mediante la adición de cantidades bajas de un copolímero que contiene grupos epóxido de manera dirigida determinadas propiedades mecánicas.

Ejemplo 4:

- 35 La influencia de poli(ácido láctico) sobre el desarrollo temporal de la cristalinidad de láminas constituidas por la

composición polimérica de acuerdo con la invención en comparación con láminas sin poli(ácido láctico) se sometió a estudio por medio de medición DSC en el aparato DSC-50 Q de SHIMADZU. A este respecto se calentaron las muestras en cada caso de 20 °C hasta 220 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto.

- 5 Para ello se prepararon las siguientes formulaciones usando la combinación polimérica A del ejemplo 3 con idénticas condiciones como en el ejemplo 3:

	E	F
combinación polimérica A	70,7	70,7
PHBH	21,8	28,4
PLA	6,6	-
PMGMA	0,9	0,9

- 10 Con idénticas condiciones como en el ejemplo 3 se procesaron los granulados E y F entonces para dar láminas sopladas con un espesor de lámina de en cada caso 22 µm.

- 15 Los diagramas DSC se midieron en las condiciones mencionadas anteriormente de láminas constituidas por las formulaciones E (con PLA) y F (sin PLA) inmediatamente tras la fabricación de las láminas, 24 horas tras la fabricación de las láminas y 168 horas tras la fabricación de las láminas. A continuación se determinó en cada diagrama la superficie del pico de fusión mediante integración. Esta superficie corresponde a la entalpía de fusión. Para la formulación E se determinaron las diferencias entre la entalpía de fusión tras 24 horas e inmediatamente tras la fabricación así como entre la entalpía de fusión tras 168 horas e inmediatamente tras la fabricación, sustrayéndose el valor de la entalpía de fusión inmediatamente tras la fabricación del valor de la entalpía de fusión tras 24 horas o bien tras 168 horas. Las mismas diferencias se determinaron después a partir de las superficies integradas de los picos de fusión, o sea las entalpías de fusión, de la formulación F. Estas diferencias corresponden a la modificación de la entalpía de fusión de la respectiva formulación en el intervalo de las primeras 24 horas o bien 168 horas. Una comparación de estas diferencias está representada en la figura 1. En la figura 1 están representadas en la fila delantera las diferencias de las entalpías de fusión tras las primeras 24 horas y tras las primeras 168 horas de la formulación E. En la fila trasera están representadas las diferencias de las entalpías de fusión tras las primeras 24 horas y tras las primeras 168 horas de la formulación F. Los valores determinados están escritos sobre las respectivas barras. En primer lugar llama la atención que aumentan las entalpías de fusión. Llama la atención además que apenas se modifica el aumento de la entalpía de fusión para la formulación E entre las primeras 24 horas y las primeras 168 horas, mientras que casi se duplica el aumento de la entalpía de fusión para la formulación F entre las primeras 24 horas y las primeras 168 horas. Sin querer encasillarse en una determinada teoría, puede atribuirse esto a que la recristalización en composiciones poliméricas de acuerdo con la invención se reduce mediante la adición de PLA en comparación con composiciones poliméricas sin PLA.

- 35 La invención se ha descrito a modo de ejemplo anteriormente por medio de los ejemplos de realización. A este respecto se entiende que la invención no está limitada a los ejemplos de realización descritos. Más bien resultan para el experto en el contexto de la invención múltiples posibilidades de variación y modificación y el alcance de protección de la invención se determina en particular mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica que contiene, con respecto al peso total de la composición polimérica, al menos los siguientes componentes:

- a) del 5 % al 50 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurados,
- b) del 20 % al 60 % en peso de copoliéster alifático-aromático,
- c) del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato,
- d) del 3 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico).

2. Composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 10 % al 50 % en peso, del 15 % al 50 % en peso, del 20 % al 50 % en peso, del 25 % al 45 % en peso o del 25 % al 40 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurados, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.

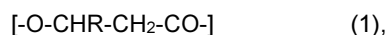
3. Composición polimérica según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 30 % al 58 % en peso, del 30 % al 55 % en peso o del 30 % al 50 % en peso de copoliéster alifático-aromático, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.

4. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición polimérica contiene del 15 % al 45 % en peso, del 15 % al 40 % en peso o del 15 % al 30 % en peso de polihidroxialcanoato, en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica, y/o contiene del 5 % al 25 % en peso, del 5 % al 20 % en peso, en particular del 5 % al 15 % en peso, aún más preferentemente del 5 % al 12 % en peso de poli(ácido láctico), en cada caso con respecto al peso total de la composición polimérica.

5. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la cantidad de componentes c) contenida en la composición polimérica asciende al menos al 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes b) y c) contenidos en la composición polimérica, y/o la cantidad total de los componentes a) almidón y/o derivado de almidón y d) poli(ácido láctico) contenidos en la composición polimérica juntos constituye más del 30 % en peso con respecto al peso total de la composición polimérica.

6. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición polimérica de acuerdo con la norma ASTM 6866 contiene al menos el 50 % de carbono de base biológica y/o de acuerdo con la norma EN 13432 es biodegradable, en particular completamente biodegradable.

7. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el polihidroxialcanoato comprende unidades monoméricas repetitivas de fórmula (1)



en la que R significa un grupo alquilo de fórmula C_nH_{2n+1} y n es un número de 1 a 15 o de 1 a 6, en particular por que el polihidroxialcanoato se selecciona de PHB, PHBV y PHBH o contiene uno o varios de estos polímeros.

8. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** como copoliéster alifático-aromático se usa un copoliéster estadístico a base de 1,4-butanodiol, ácido adipico y/o ácido sebácico y ácido tereftálico o bien derivado de ácido tereftálico, en particular tereftalato de dimetilo DMT.

9. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición polimérica no contiene o contiene menos del 5 % en peso de plastificante que contiene carbono, en particular glicerol o sorbitol.

10. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por:**

(i) preparar una mezcla que contiene, con respecto al peso total de la mezcla, al menos los siguientes componentes:

- a) del 5 % al 50 % en peso de almidón y/o derivado de almidón desestructurados,
- b) del 20 % al 60 % en peso de copoliéster alifático-aromático,
- c) del 10 % al 50 % en peso de polihidroxialcanoato,
- d) del 3 % al 25 % en peso de poli(ácido láctico),

(ii) homogeneizar la mezcla con alimentación de energía térmica y/o mecánica;

(iii) ajustar el contenido de agua de la mezcla, de modo que el producto final presenta un contenido de agua inferior a aproximadamente el 5 % en peso, con respecto a la composición total de la mezcla.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** la homogeneización de la mezcla se realiza mediante dispersión, actuación de fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla, agitación, amasado y/o extrusión y/o se calienta la mezcla durante la homogeneización o bien la extrusión hasta una temperatura de 90 °C a 250 °C, en particular de 130 °C a 220 °C.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** el contenido de agua de la mezcla se ajusta a menos del 3 % en peso, aún más preferentemente a menos del 1,5 % en peso y lo más preferentemente a menos del 1 % en peso, con respecto a la composición total.
- 10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** el contenido de agua de la mezcla se ajusta durante la homogeneización y/o el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante desgasificación de la mezcla, en particular mediante desgasificación de la masa fundida, y/o el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante secado de la mezcla durante la homogeneización o bien la extrusión.
- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado por que** la preparación de la mezcla en la etapa (i) se realiza en dos pasos, y concretamente de manera que en primer lugar
- se obtiene una combinación polimérica A que contiene los componentes a) y b), ascendiendo el contenido de agua a menos de aproximadamente el 5 % en peso, con respecto al peso total de la combinación polimérica A,
- 20 y a continuación
- usando la combinación polimérica A y mezclando los componentes c) y d) se prepara una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 20.
- 25 15. Composición polimérica que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14.
- 30 16. Uso de una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 9 o 15 para la fabricación de piezas moldeadas, láminas o fibras.
17. Piezas moldeadas, láminas o fibras que contienen una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 9 o 15.

Figura 1: Influencia de PLA sobre la modificación de la entalpía de fusión

