

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 446**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)  
**C08J 9/16** (2006.01)  
**C08J 9/224** (2006.01)  
**C08L 1/12** (2006.01)  
**C08L 25/06** (2006.01)  
**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2008 PCT/NL2008/000109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2008 WO08130226**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2008 E 08753738 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2137250**

54 Título: **Ácido poliláctico expandible particulado recubierto**

30 Prioridad:

**19.04.2007 NL 1033719**

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

**26.01.2018**

73 Titular/es:

**SYNBRA TECHNOLOGY B.V. (100.0%)  
 ZEEDIJK 25  
 4871 NM ETTEN-LEUR, NL**

72 Inventor/es:

**NOORDEGRAAF, JAN;  
 BRITTON, ROBIN, NICHOLAS;  
 VAN DOORMALEN, FRANCISCUS, ADRIANUS,  
 H.C.;  
 MOLENVELD, KARIN y  
 SCHENNINK, GERALDUS, GERARDUS,  
 JOHANNES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Francisco**

ES 2 651 446 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

Ácido poliláctico expandible particulado recubierto

5 La presente invención se refiere a un ácido poliláctico expandible recubierto. La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir un ácido poliláctico expandible particulado así como a un procedimiento para producir un producto moldeado espumado y a un producto moldeado espumado obtenido a partir del mismo.

10 El ácido poliláctico expandible particulado se conoce del documento US 2006/0167122 y consiste en una resina base que comprende ácido poliláctico, una resina de poliolefina y un agente de soplado. Una desventaja de dicho ácido poliláctico expandible particulado es que ocurre fusión insuficiente entre las partículas individuales del ácido poliláctico durante la formación de productos moldeados espumados a base de dicho ácido poliláctico expandible. Aunque para obtener una buena fusión, se requieren una alta presión y una alta temperatura. Sin embargo, debido a que el ácido poliláctico tiene una estabilidad térmica limitada, no es posible usar dichas alta temperatura y presión sin que esto resulte en la degradación del ácido poliláctico o el colapso de la espuma. En consecuencia, esto da lugar a productos moldeados espumados que no tienen las propiedades mecánicas requeridas, que es indeseable en aquellos casos en los que el producto moldeado espumado se usa para fines de construcción.

15 El documento JP 2001 - 098104 se refiere a una partícula de espuma biodegradable obtenida a partir de partículas expandibles de ácido poliláctico prácticamente amorfo que contienen isómeros L y D e impregnadas con un compuesto orgánico de bajo punto de ebullición. El ácido poliláctico amorfo se suspende con talco al 1-20 % en peso en el mismo como un agente de nucleación de espuma y se recubre con un 0,01-1 % en peso de un compuesto seleccionado de ácidos grasos superiores o sales metálicas, ésteres o amidas.

20 El documento JP 2005-246433 se refiere a una composición de resina de ácido poliláctico expandible que contiene un derivado de polioxietileno (POE), es decir un éster de ácido graso POE o un éter de alquilo POE, en el que la composición isomérica del componente de ácido láctico en la resina de ácido poliláctico (cuerpo L / forma D) está en un intervalo de 95/5 a 5/95 y la composición de resina contiene un agente espumante al 4 % en peso o más.

El documento US 4.020.133 se refiere a un agente anti-agrupamiento para perlas de poliestireno.

25 En consecuencia, existe una necesidad de mejora de la fusión del ácido poliláctico expandible particulado en productos moldeados espumados.

Consecuentemente es un objeto de la presente invención proporcionar un ácido poliláctico particulado que, cuando se use para formar productos moldeados espumados, dé lugar a una fusión mejorada.

30 Además de eso es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para formar un producto moldeado espumado, cuyo método dé lugar a un producto moldeado espumado que exhiba una buena fusión entre las partículas individuales.

También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que dé lugar a un producto moldeado espumado que tenga buenas propiedades mecánicas.

35 También es un objeto de la presente invención proporcionar un producto moldeado espumado que tenga buenas propiedades mecánicas.

Además de eso es un objeto de la presente invención proporcionar un producto moldeado espumado que es en un gran grado o incluso completamente biodegradable. El término "biodegradable" como se usa en este contexto se entiende que significa que la degradación del producto cumple con la Normativa Europea actual para la capacidad de compostaje, es decir EN-13432:2000.

40 Uno o más de estos objetos se logran por la presente invención en que proporciona un procedimiento de acuerdo con el preámbulo, que se caracteriza porque el ácido poliláctico particulado se proporciona con un recubrimiento.

Actualmente, los productos moldeados espumados se fabrican en particular a partir de polímeros obtenidos a partir de fuentes petroquímicas, tales como poliestireno.

45 Los pasados pocos años, sin embargo, la gente ha venido en aumento a darse cuenta de que dichas fuentes petroquímicas no son inagotables y que en consecuencia necesitan encontrarse alternativas, tales como materias primas renovables.

Adicionalmente, está el problema en aumento de los volúmenes en aumento de desechos. En consecuencia, mucha investigación se dirige a encontrar productos biodegradables, para reducir la montaña de desechos.

50 En consecuencia, existe una necesidad de productos moldeados espumados biodegradables a base de materias primas renovables.

Los últimos pocos años esto ha resultado en un interés enormemente aumentado en el ácido poliláctico (PLA) como un material biodegradable renovable para un amplio intervalo de aplicaciones. El ácido poliláctico es un término colectivo usado para polímeros a base de monómeros de ácido láctico, en los que la estructura del ácido poliláctico puede variar de acuerdo con la composición, desde completamente amorfo a semi-cristalino o cristalino. El ácido poliláctico puede producirse a partir de productos lácteos o por ejemplo maíz.

El ácido láctico es el monómero del que está compuesto el ácido poliláctico y este monómero se da en dos estereoisómeros, es decir ácido L-láctico y ácido D-láctico. De esta manera el ácido poliláctico comprende una cierta proporción de monómeros de ácido L-láctico y una cierta proporción de monómeros de ácido D-láctico. La relación entre los monómeros de ácido D- y L-láctico en el ácido poliláctico determina sus propiedades. Esto se conoce también como un valor D o contenido D, que representa el porcentaje de monómeros de ácido D-láctico en el ácido poliláctico. El ácido poliláctico que está actualmente disponible en el mercado tiene una relación L:D de entre 100:0 y 75:25; en otras palabras, un contenido D de entre el 0 y el 25 % o entre 0 y 0,25. Cuando el ácido poliláctico contiene más de aproximadamente el 12 % de ácido D-láctico ya no puede cristalizar y por lo tanto es completamente amorfo. Cuando el contenido D es máximamente el 5 %, se denomina un ácido poliláctico semi-cristalino. La cristalinidad del ácido poliláctico puede determinarse por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El término "semi-cristalino" se entiende que significa que el polímero es capaz de cristalizar y también fundirse. De esta manera puede decirse que cuanto menor el contenido D, mayor será la cristalinidad del ácido poliláctico. El contenido D se determina habitualmente usando un procedimiento conocido, tal como una denominada determinación de R-lactato usando cromatografía líquida de gases (GLC) después de completar la hidrólisis del polímero. Otro procedimiento convencional es la determinación a través de rotación óptica (medida en cloroformo usando un polarímetro Jasco DIP-140 a una longitud de onda de 589 nm).

El contenido D del ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención está preferentemente entre el 0 y el 15 %, en particular entre el 0,1 y el 10 %, más en particular entre el 0,5 y el 5 % y especialmente entre el 1 y el 4,7 %. El contenido D es en particular menos del 5 % en peso. La relación entre el ácido poliláctico amorfo y semi-cristalino de acuerdo con la presente invención es preferentemente entre el 0 y el 90 % amorfo, preferentemente entre el 10 y el 75 %, en particular entre el 30 y el 60 %.

Al producir productos moldeados espumados a base de ácido poliláctico expandible particulado es de gran importancia que la fusión entre las partículas individuales sea suficiente para obtener un producto que no se desintegre en las partículas individuales bajo una ligera carga. Las condiciones de procedimiento son también muy importantes. En vista de la estabilidad térmica limitada del ácido poliláctico en comparación con los polímeros petroquímicos es muy importante que se logre una buena fusión incluso en condiciones de procedimiento suaves.

Los presentes inventores han descubierto que cuando se recubre el ácido poliláctico expandible particulado, de hecho es posible realizar buena fusión en condiciones de proceso suaves.

Nótese en esta conexión que el producto moldeado espumado puede obtenerse de dos formas diferentes. Bien el ácido poliláctico expandible particulado se recubre y posteriormente se espuma y se da forma de un producto moldeado en una etapa, o bien el ácido poliláctico expandible particulado se pre-espuma en primer lugar, después se recubre y posteriormente se da forma en el producto moldeado espumado. De esta manera el recubrimiento puede aplicarse directamente a las partículas de ácido poliláctico o a las partículas de ácido poliláctico ya pre-espumadas. Después de la aplicación del recubrimiento, debe añadirse un agente de soplado a las partículas para hacerlas expandibles (de nuevo).

En la situación en la que el recubrimiento se aplica a las partículas ya pre-espumadas de ácido poliláctico, se logra una ventaja adicional, es decir que la difusión de agentes de soplado desde las partículas pre-espumadas disminuye, de tal manera que se obtiene un procedimiento más confiable y más robusto.

El uso de un recubrimiento hace posible producir productos moldeados espumados que exhiben fusión mejorada entre las partículas individuales. Esto hace posible formar productos moldeados que tienen una densidad menor y una resistencia comparable o mejorada y excelente estabilidad térmica.

La presente invención y sus ventajas se dilucidarán adicionalmente con referencia a un número de realizaciones preferidas.

Es preferible que el recubrimiento esté presente en una cantidad de entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso a base del peso del ácido poliláctico particulado. Los presentes inventores han descubierto que esta cantidad hace posible realizar un buen compromiso entre una buena fusión entre las partículas por un lado y buenas propiedades de la espuma por otro lado. Si se usa menos del 0,5 % en peso de recubrimiento, la fusión será insuficiente. Si se usa más del 15 % en peso de recubrimiento, las propiedades de la espuma serán menos buenas.

Una cantidad particularmente ventajosa de recubrimiento es una cantidad que varía entre el 2 % en peso y el 10 % en peso, porque esto da lugar a un compromiso óptimo.

Como ya se ha analizado antes, el ácido poliláctico es biodegradable. En consecuencia es preferible que el recubrimiento también sea biodegradable, de manera que se obtenga un producto moldeado espumado que esté

completamente biodegradable.

- 5 El recubrimiento se selecciona preferentemente del grupo que consiste en acetato de polivinilo, polímero a base de acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, policaprolactona, poliéster, amida de poliéster, material a base de proteína, polisacárido, cera o grasa natural y acrilato o una o más combinaciones de los mismos. El recubrimiento puede ser también ácido poliláctico amorfo o una combinación de los mismos con los demás recubrimientos.
- Los ejemplos de un recubrimiento a base de acetato de polivinilo y polímeros a base de acetato de polivinilo son los polímeros Vinnex y Vinnapas suministrados por Wacker Chemie.
- El recubrimiento a base del material a base de proteína se selecciona preferentemente del grupo que consiste en gelatina, colágeno, caseína y proteína de soja y una o más combinaciones de los mismos.
- 10 El recubrimiento a base de polisacárido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en celulosa, derivado de celulosa, almidón, derivado de almidón, quitosano, alginato, pectina, carragenino, goma arábiga y goma de gelano.
- El recubrimiento a base de cera o grasa natural se selecciona preferentemente del grupo que consiste en cera de abejas, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de parafina, cera de polietileno, ácido graso, monoglicérido y goma laca.
- 15 El recubrimiento puede comprender también opcionalmente un plastificante, preferentemente seleccionado del grupo que comprende glicerol y urea. El plastificante puede ser también sorbitol.
- Como una alternativa a los recubrimientos biodegradables, también es posible usar recubrimientos no biodegradables, tales como un recubrimiento de acrilato, por ejemplo Neocryl suministrado por DSM.
- 20 Preferentemente, el recubrimiento se selecciona de acetato de polivinilo, caseína, etilcelulosa, policaprolactona, ácido poliláctico amorfo y una o más combinaciones de los mismos.
- Las propiedades de fusión en un gran grado se determinan por el punto de fusión de estos recubrimientos. El punto de fusión del recubrimiento puede ajustarse por la selección del material y la posible adición de un plastificante y puede seleccionarse por el experto en la materia en dependencia de la aplicación deseada.
- 25 El ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención puede seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en ácido poliláctico semi-cristalino, ácido poliláctico amorfo y una mezcla de los mismos. También es posible mezclar el ácido poliláctico con otros polímeros (biodegradables). Los ejemplos de estos son un copoliéster de butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico (nombre comercial Ecoflex suministrado por BASF) una mezcla de almidón y agua y almidón.
- 30 También es posible mezclar el ácido poliláctico con poliestireno, posiblemente en forma expandible, preferentemente en una cantidad del 0,1 - 35 % en peso, preferentemente del 1 - 10 % de poliestireno.
- Preferentemente, el ácido poliláctico está presente en la composición de polímero total en una cantidad de al menos el 50 %, en particular al menos el 75 % en peso y especialmente al menos el 90 % en peso o incluso al menos el 99 % en peso. Después de todo, como resultado de esto las propiedades ventajosas del ácido poliláctico óptimamente pasan a primer plano en el producto moldeado que se obtiene en última instancia. De esta manera, la parte más grande del polímero que se usa es ácido poliláctico todas las veces, de ahí el uso de la frase "ácido poliláctico particulado" en la presente descripción y reivindicaciones, incluso aunque pueda estar presente otro polímero.
- 35 El ácido poliláctico amorfo tiene una temperatura de transición de vidrio (T<sub>g</sub>) de aproximadamente 55 °C. Dicha temperatura de transición de vidrio baja da lugar a que el material tenga una estabilidad térmica altamente restringida. La estabilidad térmica del ácido poliláctico semi-cristalino es mejor, ya que tiene una mayor temperatura de transición de vidrio, es decir 90 °C (la altura de la temperatura es una función de la cristalinidad). Es por lo tanto preferible usar una mezcla de ácido poliláctico amorfo y semi-cristalino.
- 40 El tipo de ácido poliláctico seleccionado determina la dureza y la estabilidad térmica del producto moldeado espumado que se obtiene en última instancia.
- 45 En una realización preferida de la presente invención, el ácido poliláctico comprende un extensor de cadena, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en poliepóxidos y diepóxidos (Joncryl 4368C suministrado por BASF), diisocianatos, oxazinas y oxazolinas, dianhídridos cíclicos (por ejemplo PMDA), peróxidos (por ejemplo tipos de TrigonoX suministrados por Akzo Nobel) y similares.
- 50 Para aumentar la resistencia de fusión del ácido poliláctico, puede añadirse dicho extensor de cadena. Un ejemplo de dicho extensor de cadena es Joncryl 4368C suministrado por BASF. El estearato de cinc puede añadirse opcionalmente como un catalizador.

- 5 En otra realización de la presente invención, el ácido poliláctico también comprende un agente de nucleación o un agente de nucleación de espuma, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en cera de poliolefina, tal como cera de polietileno o cera de polipropileno, o talco o nano arcilla. La calidad de la espuma se mejora mediante la adición de dicho agente de nucleación. Un ejemplo de esto es Polywax P3000 suministrado por Baker Hughes Corp.
- En aún otra realización preferida de la presente invención, el ácido poliláctico también comprende un lubricante, por ejemplo seleccionado del grupo que consiste en estearato de cinc u otras sales metálicas de estearatos. Dicho lubricante funciona como un lubricante externo. Si se selecciona el estearato de cinc, también puede actuar como un catalizador del extensor de cadena.
- 10 El tamaño de partícula del producto extruido particulado varía preferentemente entre 0,5 mm y 5 mm. Un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm es muy difícil de obtener sin pérdida de las propiedades deseadas y un tamaño de partícula de más de 5 mm da lugar a propiedades de espuma menos ventajosas en cuenta de la relación reducida entre el área y el volumen de la partícula.
- 15 El tamaño de partícula varía en particular entre 0,5 mm y 1,5 mm, con una vista de obtener propiedades de espuma óptimas.
- La densidad en volumen (compactada) de partículas de ácido poliláctico no pre-espumadas de acuerdo con la presente invención varía preferentemente entre 700 g/l y 1000 g/l.
- 20 La densidad de las partículas de ácido poliláctico pre-espumadas preferentemente varía entre 10 g/l y 100 g/l, en particular entre 15 g/l y 60 g/l. Los presentes inventores han descubierto que esto da lugar a buenos resultados en particular en la formación del producto moldeado espumado que se obtiene en última instancia. También han descubierto que esto da lugar a un resultado óptimo en el uso del recubrimiento y la fusión mejorada para ese fin.
- La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir un ácido poliláctico expandible particulado como se describe anteriormente, cuyo procedimiento comprende las etapas de:
- 25 a) proporcionar un ácido poliláctico;  
 b) dar forma al ácido poliláctico obtenido en la etapa a) en partículas;  
 c) recubrir el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa b);  
 d) impregnar el ácido poliláctico particulado recubierto obtenido en
- la etapa c) con un agente de soplado para obtener un ácido poliláctico expandible particulado.
- 30 Usando este procedimiento, el ácido poliláctico particulado de acuerdo con la presente invención se obtiene de una manera óptima.
- El recubrimiento puede aplicarse, por ejemplo, a través de inmersión o atomización, posiblemente en un reactor de lecho fluidizado.
- 35 La etapa b) puede llevarse a cabo usando un extrusor, por ejemplo un extrusor de tornillo doble. El ácido poliláctico o la mezcla de ácido poliláctico y uno o más polímeros biodegradables distintos que comprenden uno o más de extensor de cadena, agente de nucleación y lubricante pueden procesarse para formar partículas a partir de los mismos. El extrusor puede para tal fin equiparse con un troquel con un denominado granulador subacuático.
- 40 Los ejemplos de agentes de soplado que pueden usarse con CO<sub>2</sub>, MTBE, nitrógeno, aire, (iso)pentano, propano, butano y similares o una o más combinaciones de los mismos. Si se lleva a cabo el pre-espumado, el agente de soplado puede para ese fin inyectarse en el ácido poliláctico fundido antes de o durante la etapa b) o las partículas pueden impregnarse con agente de soplado más tarde.
- Después de la aplicación del recubrimiento, las partículas deben re-impregnarse con agente de soplado todas las veces.
- Como ya se ha analizado anteriormente, también es posible pre-espumar las partículas en primer lugar antes de aplicar el recubrimiento.
- 45 La presente invención adicionalmente se refiere a un procedimiento para producir un ácido poliláctico expandible particulado, que comprende las etapas de
- 50 a) proporcionar un ácido poliláctico;  
 b1) dar forma al ácido poliláctico obtenido en la etapa a) en partículas;  
 b2) impregnar el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa b1) con un agente de soplado para obtener un ácido poliláctico expandible particulado;  
 b3) pre-espumar el ácido poliláctico expandible particulado obtenido en la etapa b2) a una densidad de 10 - 100 g/l para obtener ácido poliláctico particulado pre-espumado;  
 c) recubrir el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa b3);

d) re-impregnar el ácido poliláctico particulado recubierto obtenido en la etapa c) con un agente de soplado para obtener un ácido poliláctico expandible particulado.

La etapa de dar forma al ácido poliláctico obtenido en la etapa b1) en partículas puede llevarse a cabo de diversas formas.

5 Dos de dichas formas se dilucidarán en lo sucesivo en el presente documento.

De acuerdo con la primera forma, el ácido poliláctico se da forma de partículas, por ejemplo por medio de un procedimiento de extrusión, cuyas partículas se hacen posteriormente expandibles impregnándolas con un agente de soplado.

10 De acuerdo con la segunda forma, el ácido poliláctico se mezcla con un agente de soplado, cuya mezcla posteriormente se da forma directamente de partículas expandibles, por ejemplo por medio de un procedimiento de extrusión.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir un producto moldeado espumado, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

- 15 i) proporcionar ácido poliláctico expandible particulado de acuerdo con la invención;  
ii) llevar el ácido poliláctico expandible particulado de la etapa i) a condiciones de temperatura y presión específicas de tal manera que se obtenga un producto moldeado espumado.

Las propiedades del producto moldeado final, tales como densidad, flexibilidad y estabilidad térmica dependen, entre otras cosas, del tipo de ácido poliláctico, el tipo y la cantidad de agente de soplado y las condiciones de procesamiento.

20 En una realización preferida del presente procedimiento, el ácido poliláctico particulado se pone en contacto con aire o vapor que tiene una temperatura de 60 - 160 °C en la etapa ii). Los presentes inventores han descubierto que a estas temperaturas, y en particular a temperaturas que varían entre 60 °C y 160 °C, se obtiene un buen compromiso entre buena fusión, que se vuelve mejor conforme sube la temperatura, y buenas propiedades mecánicas del ácido poliláctico, que se deteriora debido a la inestabilidad térmica conforme sube la temperatura.

25 En otra realización preferida, se usa una presión de 10 - 200 kPa en la etapa ii).

La presente invención también se refiere a un producto moldeado espumado obtenido usando el presente procedimiento.

30 La densidad del producto moldeado espumado final varía preferentemente entre 10 g/l y 100 g/l. Cuando se usa de esta manera un ácido poliláctico particulado pre-espumado, difícilmente ocurrirá ningún espumado, como mucho, en la etapa de formación del producto moldeado final. En tal caso solamente habrá fusión entre las partículas.

Por supuesto hay una posibilidad de que tanto la fusión como el espumado ocurran durante la etapa de formación del producto moldeado espumado, incluso si se usa un ácido poliláctico pre-espumado.

La presente invención se dilucidará ahora además con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

#### 35 **Ejemplo 1 (incluyendo una etapa de pre-espumado y una etapa de recubrimiento)**

Se prepara una mezcla de una parte de cada dos tipos de ácido poliláctico, es decir, en primer lugar un ácido poliláctico semi-cristalino (nombre comercial: HM1010 suministrado por Tate & Lyle) y en segundo lugar un ácido poliláctico amorfo (nombre comercial: Natureworks 4060 suministrado por Cargill Dow). Adicionalmente, se añaden a dicha mezcla 1 : 1 un 0,6 % en peso de un extensor de cadena (nombre comercial: Joncryl 4368C suministrado por BASF), un 0,4 % en peso de un agente de nucleación a base de una cera de polietileno (nombre comercial: Polywax P3000 suministrado por Baker Hughes Corp) y un 0,2 % en peso de un lubricante, siendo estearato de cinc, que también funciona como un catalizador para el extensor de cadena.

45 La mezcla se añade a un extrusor compuesto de doble tornillo (número de tipo: Berstorff ZE75 36xD UTX). Desde el extrusor se transporta un fundido homogéneo al troquel del extrusor (número de tipo: granulador subacuático Gala A6) a través de una denominada bomba de fundido. Dicho troquel tiene 192 orificios, cada uno teniendo un diámetro de 0,7 mm y el ácido poliláctico particulado que se produce tiene un diámetro de partícula de 1,1 - 1,5 mm.

El ácido poliláctico particulado se impregna posteriormente con un agente de soplado, es decir CO<sub>2</sub>, en un recipiente de presión a una presión de 2000 kPa durante 5 horas. Después de la impregnación, el ácido poliláctico particulado contiene aproximadamente un 5 % en peso de CO<sub>2</sub>.

50

El ácido poliláctico particulado se pre-espuma o pre-expande posteriormente, usando aire caliente (a una temperatura de aproximadamente 90 °C) durante 1 minuto. El ácido poliláctico particulado pre-espumado tiene una densidad de aproximadamente 60 g/l.

5 El ácido poliláctico particulado pre-espumado después se recubre en un reactor de lecho fluidizado (nombre comercial: Glatt), cuyo recubrimiento es hasta el 4,9 % del ácido poliláctico particulado después del recubrimiento. El recubrimiento se aplica por medio de una solución al 50 % en peso de acetato de polivinilo (nombre comercial: Vinnex 2501 suministrado por Wacker Chemie) en agua. Después de recubrir, el ácido poliláctico particulado recubierto pre-espumado se re-impregna con un agente de soplado, es decir CO<sub>2</sub>, tratándose en un recipiente de presión a 2000 kPa durante 20 min. El ácido poliláctico particulado re-impregnado contiene aproximadamente un 7 % en peso de CO<sub>2</sub>.

10 Después el ácido poliláctico particulado re-impregnado se suministra a una unidad de producción industrial para productos moldeados espumados, en la que tiene lugar la expansión adicional y la fusión del ácido poliláctico particulado pre-espumado, usando vapor, para obtener un producto moldeado espumado que tiene una densidad de 60 g/l.

15 La fusión del ácido poliláctico particulado así como la resistencia mecánica del producto moldeado obtenido se evalúa y los resultados se muestran en la Tabla 1.

### **Ejemplo 2 (sin etapa de pre-espumado, pero incluye una etapa de recubrimiento)**

Se prepara un ácido poliláctico particulado como se describe en el Ejemplo 1. Sin embargo, después de la etapa de extrusión el ácido poliláctico particulado ni se impregna con un agente de soplado ni se pre-espuma.

20 El ácido poliláctico particulado después se recubre en un reactor de lecho fluidizado (nombre comercial: Glatt), cuyo recubrimiento es hasta el 4,9 % en peso de la cantidad total del ácido poliláctico particulado después del recubrimiento. El recubrimiento se aplica por medio de una solución al 50 % en peso de acetato de polivinilo (nombre comercial: Vinnex 2501 suministrado por Wacker Chemie) en agua.

25 Después de recubrir, el ácido poliláctico particulado recubierto se impregna con un agente de soplado, es decir CO<sub>2</sub>, tratándose en un recipiente de presión a 2000 kPa durante 20 min. El ácido poliláctico particulado impregnado contiene aproximadamente un 7 % en peso de CO<sub>2</sub>. Después el ácido poliláctico particulado impregnado se suministra a una unidad de producción industrial para productos moldeados espumados, en la que tiene lugar la expansión y la fusión del ácido poliláctico particulado pre-espumado, usando vapor, para obtener un producto moldeado espumado que tiene una densidad de 60 g/l.

30 La fusión del ácido poliláctico particulado así como la resistencia mecánica del producto moldeado obtenido se evalúa y los resultados se muestran en la Tabla 1.

### **Ejemplo 3 (sin etapa de pre-espumado, pero incluye una etapa de recubrimiento)**

35 El procedimiento del Ejemplo 2 se repite y el ácido poliláctico particulado impregnado se espuma en un pequeño molde (bola de té), usando vapor, teniendo lugar expansión y fusión en un producto moldeado espumado. La fusión de dicho producto moldeado espumado se determina manualmente - estrujando el producto moldeado - y se asigna una puntuación de 1 - 10, indicando 10 fusión excelente e indicando 1 sin fusión. Los recubrimientos usados se varían como se muestra en la Tabla 2, cuya tabla también muestra la puntuación para la fusión. Los recubrimientos son: Vinnex 2501, Vinnex 2504 y Vinnex 2510 y Vinnex 2502 suministrados por Wacker Chemie, carboximetilcelulosa incluyendo sorbitol al 25 %, gelatina (incluyendo plastificante de sorbitol), caseína (incluyendo plastificante de glicerol), alcohol polivinílico tipo 3-98 y tipo 3-88 (incluyendo plastificante de glicerol), etilcelulosa (incluyendo plastificante de glicerol), CAPA (policaprolactona de Solvay), ácido poliláctico amorfo, sin incluir un recubrimiento pero incluyendo monoestearato de glicerol y triestearato de glicerol.

### **Ejemplo 4 (incluyendo una etapa de pre-espumado y una etapa de recubrimiento)**

45 Ácido poliláctico semi-cristalino (Natureworks tipo 4042) que tiene un contenido D del 4,5 % se dosifica a un extrusor compuesto de doble tornillo Berstorff ZE40\*38D. Desde el extrusor, un fundido homogéneo se transporta a un granulador subacuático Gala provisto con 64 orificios que tienen un diámetro de 0,7 mm y las partículas (microperlas) producidas de esta manera tienen un diámetro de 1,1 - 1,5 mm. Las partículas se impregnan con CO<sub>2</sub> en un recipiente de presión a una presión de 2000 kPa durante 16 h, después de cuya impregnación las partículas contienen aproximadamente un 8 % de CO<sub>2</sub>. Después las partículas se pre-espuman por medio de aire caliente (110 °C) durante 1 minuto. Las partículas pre-espumadas tienen una densidad de aproximadamente 45 g/l. Las partículas pre-espumadas se recubren con un 4,9 % de Vinnex 2501 de Wacker Chemie y posteriormente se re-impregnan con CO<sub>2</sub> en un recipiente de presión a 1000 kPa durante 10 minutos. Las partículas re-impregnadas contienen aproximadamente un 3,5 % de CO<sub>2</sub>. Las partículas re-impregnadas se dosifican a una unidad de producción industrial para productos moldeados espumados, en la que tiene lugar la fusión de las partículas pre-espumadas, usando vapor.

**Ejemplo 5 (incluyendo una etapa de pre-espumado y una etapa de recubrimiento)**

Una mezcla que comprende 50 % de tipo 3051 y 50 % de tipo 4046 (ambos Natureworks) que tienen un contenido D del 4,7 % se dosifica a un extrusor compuesto de doble tornillo Berstorff ZE40\*38D. Desde el extrusor, un fundido homogéneo se transporta a un granulador subacuático Gala provisto con 64 orificios que tienen un diámetro de 0,7 mm y las partículas (microperlas) producidas de esta manera tienen un diámetro de 1,1 a 1,5 mm. Las partículas producidas se impregnan con CO<sub>2</sub> en un recipiente de presión a una presión de 2000 kPa durante 16 horas, después de cuya impregnación las partículas contienen aproximadamente un 8 % de CO<sub>2</sub>. Después las partículas se pre-espuman por medio de aire caliente (110 °C) durante 1 minuto. Las partículas pre-espumadas tienen una densidad de aproximadamente 45 g/l. Las partículas pre-espumadas se recubren con un 5,0 % de Vinnex 2501 de Wacker Chemie y posteriormente se re-impregnan con CO<sub>2</sub> en un recipiente de presión a 1000 kPa durante 10 minutos. Las partículas re-impregnadas contienen aproximadamente un 3,5 % de CO<sub>2</sub>. Las partículas re-impregnadas se dosifican a una unidad de producción industrial para productos moldeados espumados, en la que tiene lugar la fusión de las partículas pre-espumadas, usando vapor. Los resultados son excelentes.

**Ejemplo Comparativo 1 (incluyendo una etapa de pre-espumado, sin etapa de recubrimiento)**

Se prepara un ácido poliláctico particulado como se describe en el Ejemplo 1. El ácido poliláctico particulado se pre-espuma posteriormente como se describe en el Ejemplo 1. Sin embargo, no se aplica recubrimiento.

El ácido poliláctico particulado pre-espumado después se re-impregna con un agente de soplado, es decir CO<sub>2</sub>, por tratamiento en un recipiente de reacción a 2000 kPa durante 20 minutos. El ácido poliláctico particulado re-impregnado contiene aproximadamente un 7 % en peso de CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, el ácido poliláctico particulado re-impregnado se suministra a una unidad de producción industrial para productos moldeados espumados, en la que tiene lugar la expansión adicional y la fusión del ácido poliláctico particulado pre-espumado de tal manera que se obtiene un producto moldeado espumado que tiene una densidad de 60 g/l.

Se evalúan la fusión del ácido poliláctico particulado así como la resistencia mecánica del producto moldeado obtenido, los resultados se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo Comparativo 2 (sin etapa de pre-espumado, sin etapa de recubrimiento)**

Se prepara un ácido poliláctico particulado como se describe en el Ejemplo 2. Sin embargo, no se aplica recubrimiento.

El ácido poliláctico particulado pre-espumado después se impregna con un agente de soplado, es decir CO<sub>2</sub>, por tratamiento en un recipiente de reacción a 2000 kPa durante 20 minutos. El ácido poliláctico particulado contiene aproximadamente un 7 % en peso de CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, el ácido poliláctico particulado impregnado se suministra a una unidad de producción industrial para productos moldeados espumados, en la que tiene lugar la expansión adicional y la fusión del ácido poliláctico particulado pre-espumado de tal manera que se obtiene un producto moldeado espumado que tiene una densidad de 60 g/l.

Se evalúan la fusión del ácido poliláctico particulado así como la resistencia mecánica del producto moldeado obtenido, los resultados se muestran en la Tabla 1.

La fusión entre las partículas individuales del ácido poliláctico se determina como sigue. Un producto moldeado espumado se rompe manualmente en dos y se determina cualitativamente el grado de resistencia durante dicha rotura.

Las propiedades mecánicas se determinan como resistencia a la compresión y resistencia a la rotura.

La resistencia a la compresión del producto moldeado final se determinó de acuerdo con la Normativa Europea (EN) 826 (1969).

La resistencia a la rotura del producto moldeado final se determinó de acuerdo con la Normativa Europea (EN) 12089 (1998).

La estabilidad de la forma de la dimensión nominal del molde se determina y el producto moldeado que se obtiene en última instancia se compara con la misma para evaluar si ha ocurrido algún encogimiento.



Tabla 1

Ejemplo	Fusión	Resistencia a la compresión	Resistencia a la rotura	Estabilidad de la forma
1	++	++	++	sin encogimiento
2	+	+	+	ligero encogimiento
4	+	+	+	ligero encogimiento
5	+	+	+	ligero encogimiento
Comparativo 1	-	-	-	se desintegra
Comparativo 2	--	--	--	se desintegra

Criterios de evaluación:

- 5 ++: evaluado como bueno
- + : evaluado como bueno/suficiente
- : evaluado como suficiente/insuficiente
- : evaluado como insuficiente

10 Los resultados de la Tabla 1 muestran que el ácido poliláctico particulado de acuerdo con la presente invención exhibe resultados mejorados con respecto a la fusión y a las propiedades mecánicas en comparación con el ácido poliláctico de la técnica anterior mediante el uso de un recubrimiento. Es evidente, por lo tanto, que uno o más objetos de la presente invención se logran por la presente invención.

Es por lo tanto evidente que es preferible usar una etapa de pre-espumado.

Tabla 2

Tipo de recubrimiento	Puntuación de fusión
acetato de polivinilo (Vinnex 2501)	10
acetato de polivinilo (Vinnex 2504)	9
acetato de polivinilo (Vinnex 2510)	9
acetato de polivinilo (Vinnex 2502)	9
carboximetilcelulosa que incluye sorbitol	4
gelatina	6
gelatina que incluye sorbitol	6
caseína	8
caseína que incluye glicerol	9
alcohol polivinílico tipo 3-98	7
alcohol polivinílico tipo 3-88	7
alcohol polivinílico tipo 3-98 + glicerol	7
etilcelulosa	9
etilcelulosa + glicerol	9
policaprolactona	9
ácido poliláctico amorfo	9
sin recubrimiento	3

15 La tabla anterior muestra que la adición de sorbitol o glicerol como un plastificante no afecta a la fusión. Adicionalmente parece que los siguientes recubrimientos son preferidos: acetato de polivinilo, caseína, etilcelulosa, policaprolactona y ácido poliláctico amorfo.

Las realizaciones preferidas adicionales se definen en las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un ácido poliláctico expandible particulado, **caracterizado porque** dicho ácido poliláctico particulado está provisto de un recubrimiento, seleccionado del grupo que consiste en acetato de polivinilo, polímero a base de acetato de polivinilo, caseína, etilcelulosa, policaprolactona, ácido poliláctico amorfo y una o más combinaciones de los mismos.
- 5 2. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el recubrimiento está presente en una cantidad de entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso, preferentemente entre el 2 y el 10 % en peso, en base al peso de ácido poliláctico particulado.
3. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo bien con una cualquiera o ambas de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicho recubrimiento es biodegradable.
- 10 4. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el recubrimiento comprende además un plastificante, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en glicerol, sorbitol y urea y una o más combinaciones de los mismos.
5. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido poliláctico se selecciona del grupo que consiste en ácido poliláctico semi-cristalino, ácido poliláctico amorfo y una mezcla de los mismos y de mezclas de ácido poliláctico y uno o más polímeros biodegradables distintos.
- 15 6. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido poliláctico comprende un extensor de cadena, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en poliepóxidos y diepóxidos, diisocianatos, oxazinas y oxazolinas, dianhídridos cíclicos, peróxidos orgánicos y una o más combinaciones de los mismos.
- 20 7. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido poliláctico comprende también un agente de nucleación, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en una cera de poliolefina, un estereoisómero de ácido poliláctico, talco, nano arcilla o una o más combinaciones de los mismos.
- 25 8. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido poliláctico comprende también un lubricante, preferentemente una sal metálica de estearato, en particular estearato de cinc.
9. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tamaño de partícula varía entre 0,5 mm y 5 mm, preferentemente entre 0,5 mm y 1,5 mm.
- 30 10. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la densidad en volumen (compactada) de dicho ácido poliláctico particulado varía entre 700 g/l y 1000 g/l.
11. Un ácido poliláctico particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicho ácido poliláctico particulado tiene una densidad que varía entre 10 g/l y 100 g/l.
- 35 12. Un procedimiento para producir un ácido poliláctico expandible particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-11, que comprende las etapas de
- 40 a) proporcionar un ácido poliláctico;  
 b) dar forma al ácido poliláctico obtenido en la etapa a) en partículas;  
 c) recubrir el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa b);  
 d) impregnar el ácido poliláctico particulado recubierto obtenido en la etapa c) con un agente de soplado para obtener un ácido poliláctico expandible particulado.
13. Un procedimiento para producir un ácido poliláctico expandible particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-11, que comprende las etapas de
- 45 a) proporcionar un ácido poliláctico;  
 b1) dar forma al ácido poliláctico obtenido en la etapa a) en partículas;  
 b2) impregnar el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa b1) con un agente de soplado para obtener un ácido poliláctico expandible particulado;  
 b3) pre-espumar el ácido poliláctico expandible particulado obtenido en la etapa b2) a una densidad de 10 - 100 g/l para obtener ácido poliláctico particulado pre-espumado;  
 50 c) recubrir el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa b3);  
 d) re-impregnar el ácido poliláctico particulado recubierto obtenido en la etapa c) con un agente de soplado para obtener un ácido poliláctico expandible particulado.

14. Un procedimiento de producción de un producto moldeado espumado, **caracterizado porque** el procedimiento comprende las etapas de:
- 5 i) proporcionar ácido poliláctico expandible particulado de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-11 o producido por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera o ambas de las reivindicaciones 12-13;
- ii) llevar el ácido poliláctico expandible particulado de la etapa i) a condiciones de temperatura y presión específicas, de tal manera que se obtenga un producto moldeado espumado.
15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** el ácido poliláctico particulado obtenido en la etapa i) se pone en contacto con aire o vapor que tiene una temperatura de 60 160 °C en la etapa ii).
- 10 16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera o ambas de las reivindicaciones 14 y 15, **caracterizado porque** se usa una presión de 10 - 200 kPa en la etapa ii).
17. Un producto moldeado espumado obtenido usando el procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 12-16.
- 15 18. Un producto moldeado espumado de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** dicho producto tiene una densidad entre 10 g/l y 100 g/l.