

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 023**

51 Int. Cl.:

C08J 3/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2015** **E 15191595 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 3162841**

54 Título: **Plástico biodigestible, biocompostable y biodegradable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2018

73 Titular/es:

**PEP LICENSING LIMITED (100.0%)
9B amtel building 148 desvoue road
Hong Kong Central, HK**

72 Inventor/es:

**SRINIVASAN IYER, RAVI;
BHARJ, NARINDER y
RADHAKRISHNA, AMMANAMANCHI**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 673 023 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

Plástico biodigestible, biocompostable y biodegradable

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un polímero de poliolefina biodigestible, biocompostable y biodegradable y a un proceso para la preparación del mismo.

10 **Antecedentes/Técnica anterior**

Los plásticos se fabrican a partir de petróleo, a saber, polietilenos, polipropilenos, que tardan varios años en degradarse en el entorno y, por lo tanto, contaminan el agua, el suelo y el aire.

- 15 La degradación medioambiental de polímeros sintéticos se produce a velocidades variables y a grados variables, en función de las características del polímero y su entorno. Tales degradaciones se catalizan mediante luz, calor, aire, agua, microorganismos y fuerzas mecánicas, tales como viento, lluvia, tráfico de vehículos, etc. La potenciación de la estabilidad y/o la degradabilidad de los polímeros se consigue, en general, mediante aditivos, el cambio de la estructura polimérica, la introducción de grupos funcionales o mediante la mezcla con cargas adecuadas para hacer
20 que el material polimérico/plástico pase de material hidrófobo a hidrófilo. Sin embargo, muchas de estas técnicas para la degradación también dan como resultado propiedades perjudiciales para los productos poliméricos.

- Los polímeros/plásticos sintéticos basados en petróleo superan los problemas y límites del material natural que se derivan de sus excelentes propiedades físicas, peso ligero y rentabilidad, siendo la plasticidad una de las
25 características científicas modernas establecidas mediante el desarrollo de diversos polímeros hidrófilos, especialmente plástico hidrófilo. Sin embargo, cada país en el mundo actual se está preparando en cuanto a contramedidas diversificadas, ya que los problemas de contaminación de numerosos productos plásticos se están volviendo graves a nivel mundial y se convierte en un tema difícil la resolución de tales problemas de contaminación que surgen de los residuos plásticos.

- 30 El reciclado, la incineración y el vertido se han usado principalmente para solucionar estos problemas de contaminación medioambiental causados por diversos residuos sólidos, incluyendo plásticos. Sin embargo, la eliminación de residuos a través del vertido, así como el reciclado, no pueden solucionar los problemas de contaminación medioambiental por completo que se derivan sus problemas inherentes.

- 35 En consecuencia, el gran interés y los estudios sobre el desarrollo de plásticos biodegradables y/o biocompostables que pueden degradarse a sí mismos al final del ciclo de vida están aumentando recientemente. La tecnología en plástico degradable se divide en fotodegradable, oxodegradable, oxobiodegradable, biodegradable, bio-fotodegradable y una combinación de tecnologías de formulación de plástico foto y/u oxo y/o biodegradable que
40 están aumentando recientemente en la escala industrial de fabricación.

- Aunque existen muchos tipos de plásticos biodegradables, por ejemplo, polímeros que producen microorganismos como PHB (poli- β - α -hidroxibutilato), polímeros que usan microorganismos productores de compuestos bioquímicos o polímeros que tienen polímeros naturales como quitina o almidón. Se han mencionado los problemas que están
45 relacionados con la presente tecnología sobre polímeros que tienen diversos aditivos, tales como almidón, y se describen mejoras en la bibliografía.

- La patente estadounidense n.º 4.021.388 de G. J. L. Griffin se refiere a un proceso para la preparación de películas biodegradables mejoradas mediante el tratamiento de la superficie de almidón con agentes de acoplamiento de
50 silano para que sean hidrófobas, pero esto solo aumenta un poco la resistencia de interacción física entre la resina de matriz y el almidón. Sin embargo, resulta difícil la resolución del problema de degradación en las propiedades físicas de las películas tras la incorporación de almidón.

- Aunque las patentes estadounidenses n.º 4.133.784 y 4.337.181 presentadas por F. H. Otey *et al.* de USDA describen procesos para la preparación de películas biodegradables mediante la adición de α -almidón al copolímero de etileno-acrílico. Resulta difícil la generalización por el alto precio del copolímero de etileno-acrílico y la
55 disminución de las propiedades físicas de las películas producidas.

- Las publicaciones de patentes coreanas n.º 90-6336 y 91-8553 presentadas por Seonil Glucose Co., Korea se refieren a procesos para el aumento de la fuerza de interacción física entre la resina matriz y el almidón mediante el
60 aumento de la propiedad hidrófoba del almidón o el aumento de la propiedad hidrófila de la resina matriz para aumentar la compatibilidad con la resina de matriz y el almidón.

- La patente estadounidense 5281681A describe una formulación de polietileno biodegradable y fotodegradable
65 mediante el procesamiento en conjunto de etileno y 2-metilen-1,3-dioxepano (MDOP) para producir un terpolímero

que presenta mejor fotodegradabilidad que el copolímero, debido a que los grupos carbonilo adicionales en el polímero se escinden tras la absorción de luz, tal como luz solar o luz UV. El terpolímero puede ser tanto fotodegradable como biodegradable porque tanto el éster como el carbonilo funcionalizan.

5 La patente estadounidense 5461094A describe una composición de polietileno biodegradable químicamente enlazada con almidón y un proceso para la preparación de la misma.

Por lo tanto, se requiere la provisión de un péptido-polietileno de alto rendimiento, denominado en el presente documento PEPleno, que tenga buena biodegradabilidad/biocompostabilidad/biodigestión en el entorno.

10

Objetos de la invención

Un objeto de la presente invención es proponer un polímero de poliolefina biodigestible, biocompostable y biodegradable y un proceso para la preparación del mismo que supere las desventajas asociadas a las técnicas anteriores.

15

Otro objeto de la presente invención es proponer un polímero de poliolefina biodigestible, biocompostable y biodegradable y un proceso para la preparación del mismo que mejore la biodegradabilidad/biocompostabilidad/biodigestión del polímero sin la pérdida de resistencia física, las características estructurales y también que sea reciclable en la corriente de reciclaje principal, en caso de que surja la oportunidad, sin afectar a la corriente.

20

Un objeto adicional de la presente invención es proponer un polímero de poliolefina biodegradable/biocompostable/biodigestible y un proceso para la preparación del mismo que sea rentable.

25

Aún otro objeto de la presente invención es proponer un polímero de poliolefina biodegradable/biocompostable/biodigestible y un proceso para la preparación del mismo que sea respetuoso con el medio ambiente.

30 Resumen de la invención

La presente invención propone productos de polímero de poliolefina biodegradables/biocompostables/biodigestibles, tales como bolsas de compra de mercado, películas (films) de mantillo para uso agrícola, películas (films) de envasado, etc., por nombrar algunos, además del reemplazo de los polímeros de poliolefina mediante la

35

incorporación de aditivos biodegradables/biocompostables/biodigestibles en el procesamiento del polímero para hacerlos biodegradables/biocompostables/biodigestibles. Por tanto, se ha desarrollado una formulación de polímero de poliolefina mediante la incorporación de péptidos/enzimas/proteínas naturales a partir de una fuente comestible para preparar un polímero de poliolefina no biodegradable, a saber, la poliolefina, tal como polietileno, polipropileno y sus diferentes grados como polímero de polímero de poliolefina biodegradable/biocompostable/biodigestible.

40

Por tanto, la presente invención describe una película (film) de poliolefina biodegradable/biocompostable/biodigestible preparada mediante el enlace químico de péptidos/enzimas/proteínas y otros aditivos con un ejemplo de cadenas de polietileno, que es una poliolefina que tiene la aplicación general más amplia, y un proceso para la preparación de la misma. Lo mismo puede ser la tecnología de proceso para las otras

45

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS ADJUNTOS

Las ventajas y objetos adicionales de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción, cuando se lean en conjunto con los dibujos adjuntos de las realizaciones ejemplares de la invención y en los que:

50

Figura 1: Biodegradación medioambiental de la película de PEPleno.

Figura 2: Biodegradación de suelo medioambiental de 150 días de la película de PEPleno.

55

Figura 3: FTIR que indica la incorporación de péptidos/enzimas/proteínas en la mezcla madre de PEPleno.

Figura 4: FTIR que indica la incorporación de péptidos/enzimas/proteínas en la película de PEPleno.

Figura 5: Grado en porcentaje de PEPleno de biodegradación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION CON REFERENCIA A LOS DIBUJOS ADJUNTOS

60

La presente invención hace una descripción con respecto al polímero de poliolefina biodigestible, biocompostable y biodegradable y un proceso para la preparación del mismo.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la composición y una composición del mismo para la aceleración de la biodegradación/biocompostabilidad/biodigestión de los materiales de polímero de

65

poliolefina.

El proceso comprende la preparación de una composición mediante la combinación de al menos un péptido, una proteína y una enzima y un agente de compostaje. A continuación, se mezcla ésta con al menos un polímero de poliolefina en presencia de un aditivo, preferentemente a una temperatura de 45-300 °C, para conservar las propiedades catalíticas esenciales y la naturaleza de los péptidos/enzimas/proteínas.

La composición obtenida de este modo puede usarse o encapsularse directamente en un polímero de poliolefina que constituye una composición revestida o en forma líquida. A continuación, en el presente documento, pueden desglosarse diversos ejemplos de los ingredientes anteriores:

Enzimas: celulasa, papaína, pero no se restringen a los ejemplos en el presente documento.

Proteínas: de leche, vegetales (granos de soja, okra), pero no se restringen a los ejemplos en el presente documento.

Agente de compostaje: carboxi metil celulosa, sebo de cordero hidrolizado, pero no se restringen a los ejemplos en el presente documento.

Polímeros de poliolefina: polietileno, que puede ser al menos uno de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media, vinil acetato de etileno (EVA) y butil acrilato de etileno (EBA) y cualquier combinación de los mismos.

Aditivos: ácido cítrico, Lactobacillus, sebo de cordero hidrolizado, levadura y cualquier combinación de los mismos para mejorar las propiedades de biodegradación/biocompostabilidad/biodigestión del material polimérico de poliolefina.

Los componentes naturales de la composición de la presente invención son materiales de grado alimenticio. Esta también puede incluir otros carbohidratos, tales como lactosa, almidón, etc.

La presente invención conduce a la reducción del coste de producción que se deriva de la simplificación en el proceso para la preparación de la composición. Esto evita el problema de la degradación en las propiedades físicas de la película mediante la potenciación únicamente de la resistencia de interacción física entre la resina de matriz y los péptidos/enzimas/proteínas y los aditivos añadidos mencionados anteriormente.

Además, de acuerdo con otra realización, una composición de polietileno biodegradable/biocompostable/biodigestible puede enlazarse químicamente con almidón.

La composición de PEPleno tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 7.000, con buenas características biodegradables/biocompostables/biodigestibles (Figura 1).

En el polímero de poliolefina, x, y y z en números enteros de espacio de los grupos péptido/enzima/proteína, tales como carboxilo, se distribuyen aleatoriamente o uniformemente en el polímero a lo largo de la estructura del polímero de polietileno, de acuerdo con las concentraciones variables de los grupos funcionales (Figura 3 y 4).

La mezcla de la composición de polímero de poliolefina se somete a extrusión a una temperatura de aproximadamente 100-350 °C, de tal manera que, durante el proceso de extrusión, la composición infunde o penetra en las células o la estructura molecular del polímero, mientras el polímero está en un estado prefundido. Los productos de polímero de poliolefina obtenidos a partir del presente proceso incluyen películas (films) de envasado/plástico secundarias, bolsas de asa de camiseta, bolsas de basura, bolsas de residuos, mantillo agrícola y muchos otros tipos de películas (films). La presente mezcla de composición también es adecuada para los polímeros, por ejemplo, la impresión en 3D, las fibras hiladas y el material no tejido, que usan las tecnologías de procesos de hilado fundido y de moldeo por inyección, por nombrar algunas.

Los mecanismos de biodegradación pueden incluir las siguientes etapas:

Acción: el péptido/enzima/proteína ayudan a introducir la hidrofiliidad en las cadenas del polímero. Mientras el polímero está en el estado prefundido durante el proceso de extrusión, el péptido/enzima/proteína penetra en el polímero para permitir la hidrofiliidad en la formulación del polímero.

Degradación térmica: el polímero de poliolefina de naturaleza hidrófila se procesa adicionalmente en una película de polímero que se somete a una degradación térmica o descomposición en fragmentos más pequeños, en condiciones de laboratorio; esto tiene lugar debido a las condiciones de temperatura y la humedad en el entorno y también debido a la luz y el oxígeno.

Acción del suelo: después de la degradación térmica (ya sea en condiciones de laboratorio o en el entorno natural), la presencia del péptido/enzima/proteína en la composición de la presente invención, debido a su naturaleza hidrófila, atrae a los microorganismos del suelo que atacan al polímero de poliolefina. La humedad inherente en la formulación de polímero debido a la hidrofiliidad de la composición y/o la humedad en el suelo (por ejemplo, el 58 % de humedad) permite que las uniones de cadena del polímero, ya en un estado molecular separado o debilitado, se sometan a un proceso de compostaje natural en el que los productos de despolimerización proporcionan nutrientes para que los microorganismos del suelo y los productos restantes se conviertan en biomasa.

Degradación: los últimos productos de biodegradación incluyen dióxido de carbono y agua debido al metabolismo microbiano del polímero de poliolefina.

En un ejemplo, las composiciones de enzimas de la presente invención se mezclan con un copolímero pulverizado, es decir, LLDPE. El polietileno usado para la fabricación de películas (films) para envasado secundario como bolsas de asa de camiseta, bolsas de basura, bolsas de residuos, películas (films) de mantillo agrícola, necesita el copolímero de LLDPE tanto para la elasticidad como para la escalabilidad de la película. La presencia de péptidos/enzimas/proteínas y otros aditivos en el polietileno atrae a los microorganismos del suelo para que actúen sobre el material compostado. El residuo es biomasa, agua y dióxido de carbono. Sin embargo, en el presente polímero de PEPleno, los residuos de biodegradación son dióxido de carbono y agua.

Otros productos que resultan de la biodegradación y el biorefinado incluyen gases (por ejemplo, metano), cetonas (por ejemplo, acetona) y alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol y butanol). Los productos, tales como metano y etanol, son fuentes de energía conocidas y se prevé que estos, u otros productos resultantes, puedan capturarse para un uso adicional, tal como para actuar como fuentes de energía.

Una ventaja de la presente invención es que los productos de polímero de poliolefina obtenidos mediante la presente invención conservan las propiedades mecánicas y la vida útil deseadas, además del reciclado de los polímeros iguales al polímero no biodegradable, por ejemplo, el polietileno. A diferencia de los agentes fotooxidativos u oxodegradables que inician la degradación del polímero espontáneamente y reducen la vida útil de los productos de polímero, el proceso de biodegradación/biocompostabilidad/biodigestión iniciado enzimáticamente comienza solo tras su exposición a los microbios en el entorno como fin del ciclo de vida.

Las películas de PEPleno preparadas usando la composición de péptido/enzima/proteína, bien directamente dispersas o encapsuladas en la presente invención, se han sometido a ensayo con éxito según los protocolos de ensayo de la ASTM D 5988, ISO 14855, ISO 17556 y EN 13432/ASTM D6400 (y otros equivalentes nacionales) para determinar la biodegradabilidad y ecotoxicidad y la capacidad de germinación de la planta del suelo en el que estas películas se biodegradan. Por ejemplo, los protocolos de EN para productos basados en celulosa requieren más del 90 % de degradación en un intervalo de 180 días. Los productos de acuerdo con la presente invención empiezan a degradarse a partir de los 90 días en condiciones de compostaje (Figura 1 y 2). La velocidad de degradación, en general, está afectada por las condiciones microbianas del medio ambiente, la cantidad de composición de péptido/enzima/proteína y el espesor del producto. A modo de ejemplo, la degradación de los productos preparados de acuerdo con la presente invención se ha logrado con una película extrudida de 5-50 micrómetros de espesor.

Por consiguiente, una ventaja adicional de la presente invención es que las composiciones comprenden materiales de grado alimenticio y natural y no dejan ningún residuo tóxico después de la biodegradación y/o están dentro de los límites de metales pesados, según lo previsto por diversos países para los productos/material de plástico.

El producto de la presente invención también es reciclable de acuerdo con el protocolo de la ASTM D 7209 y la EN 15347; El producto de la presente invención también es compostable de acuerdo con la norma EN 13432; y biodegradable de acuerdo con los protocolos de ensayo de las normas ASTM D 5988, ISO 14855, ISO 17556 y EN 13432/ ASTM D6400 (y otros equivalentes) para determinar la biodegradabilidad (Figura 5).

Además, la presente invención se evaluó según la US FDA177.1520 para determinar el cumplimiento de seguridad del contacto con alimentos.

Una ventaja adicional de la presente invención es que los materiales preparados de acuerdo con la invención se biodegradan cuando se someten a condiciones medioambientales adecuadas. Las películas de PEPleno de producto de la presente innovación también son estables hasta su eliminación, tal como en el suelo, compostaje, área de vertidos, biodigestor o similares y en condiciones anaeróbicas. Los materiales son capaces de metabolizarse en biomasa mediante los grupos bacterianos formadores de colonias presentes en las composiciones de la presente invención y los microorganismos disponibles en el suelo.

Las composiciones de la presente invención con poliolefinas, tales como polietileno, en condiciones aeróbicas, han mostrado que resulta posible someter las poli películas a una completa biodegradación y biocompostaje mediante ataque microbiano oxidativo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible que comprende las etapas de:
- 5
- mezclar al menos un péptido, proteína, que se selecciona entre proteína vegetal y de leche, y enzima, que se selecciona entre papaína y celulasa,
 - añadir un agente de compostaje,
 - mezclar con al menos un polímero en presencia de aditivos para obtener dicho plástico, en el que el polímero
- 10 es una poliolefina y en el que dicha mezcla se lleva a cabo a una temperatura de 45-300 °C para conservar las propiedades catalíticas esenciales y la naturaleza del péptido/enzima/proteína en la forma sólida o líquida.
2. Un proceso para la preparación de un plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicha mezcla se lleva a cabo a una temperatura de 100-300 C para conservar las
- 15 propiedades catalíticas esenciales y la naturaleza del péptido/enzima/proteína en un estado profundido.
3. Un proceso para la preparación de un plástico biodigestible, biocompostable y biodegradable, tal como se reivindica la reivindicación 1 o 2, en el que la enzima es papaína.
- 20 4. Un proceso para la preparación de un plástico biodigestible, biocompostable y biodegradable, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha proteína es una proteína vegetal seleccionada entre granos de soja y okra.
5. Un proceso para la preparación de un plástico biodigestible, biocompostable y biodegradable, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de compostaje es tal como
- 25 carboximetil celulosa.
6. Un proceso para la preparación de un plástico biodigestible, biocompostable y biodegradable, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de poliolefina comprende polietileno,
- 30 que se selecciona entre polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), vinil acetato de etileno (EVA), butil acrilato de etileno (EBA) y cualquier combinación de los mismos.
7. Un proceso para la preparación de un plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica
- 35 en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo incluye ácido cítrico, Lactobacillus, sebo de cordero hidrolizado, levadura y cualquier combinación de los mismos.
8. Un proceso para la preparación de plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los productos de plástico obtenidos a partir del proceso
- 40 incluyen películas (films) de envasado/plástico secundarias, bolsas de asa de camiseta, bolsas de basura, bolsas de residuos, películas (films) de mantillo agrícola, fibras de polímeros, materiales hilados no tejidos.
9. Un plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible que comprende:
- 45
- un polímero de poliolefina,
 - al menos un péptido, proteína, que se selecciona entre proteína vegetal y de leche, y enzima, que se selecciona entre papaína y celulasa,
 - un agente de compostaje y
 - un aditivo.
- 50
10. El plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en la reivindicación 9, en el que la enzima es papaína.
11. El plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en cualquiera de las
- 55 reivindicaciones 9-10, en el que el agente de compostaje es carboximetil celulosa.
12. El plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en el que el aditivo se selecciona entre ácido cítrico, Lactobacillus, sebo de cordero hidrolizado, levadura y cualquier combinación de los mismos.
- 60
13. El plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que la poliolefina comprende polietileno que se selecciona entre polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), vinil acetato de etileno (EVA), butil acrilato de etileno (EBA) y cualquier combinación de los
- 65 mismos.

14. El plástico biodegradable/biocompostable/biodigestible, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 9-13, en el que los productos de plástico incluyen películas (films) de envasado/plástico secundarias, bolsas de asa de camiseta, bolsas de basura, bolsas de residuos, películas (films) de mantillo agrícola, fibras de polímeros y materiales hilados no tejidos.

5



Figura 1



Figura 2

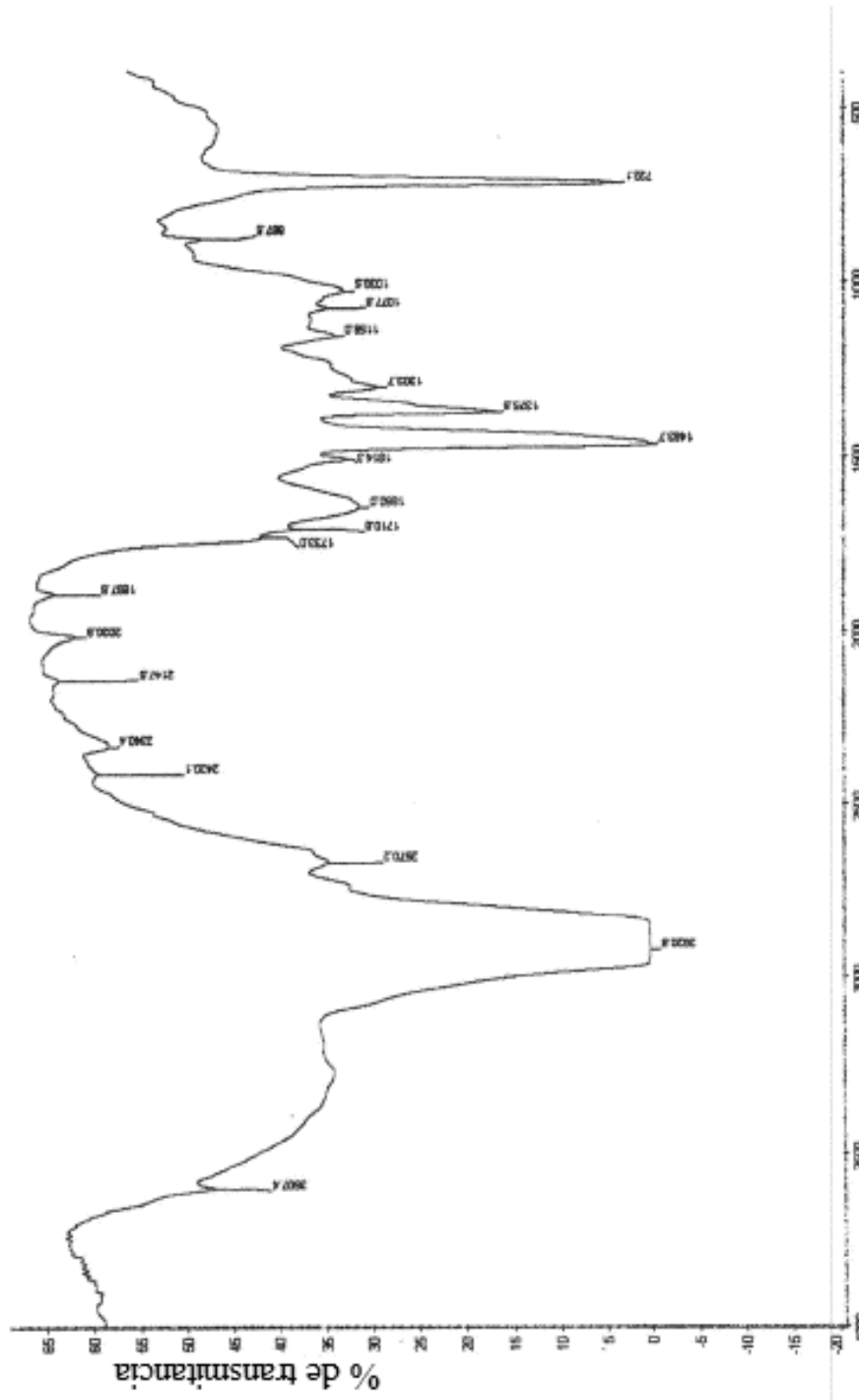


Figura 3 Números de onda (cm-1)

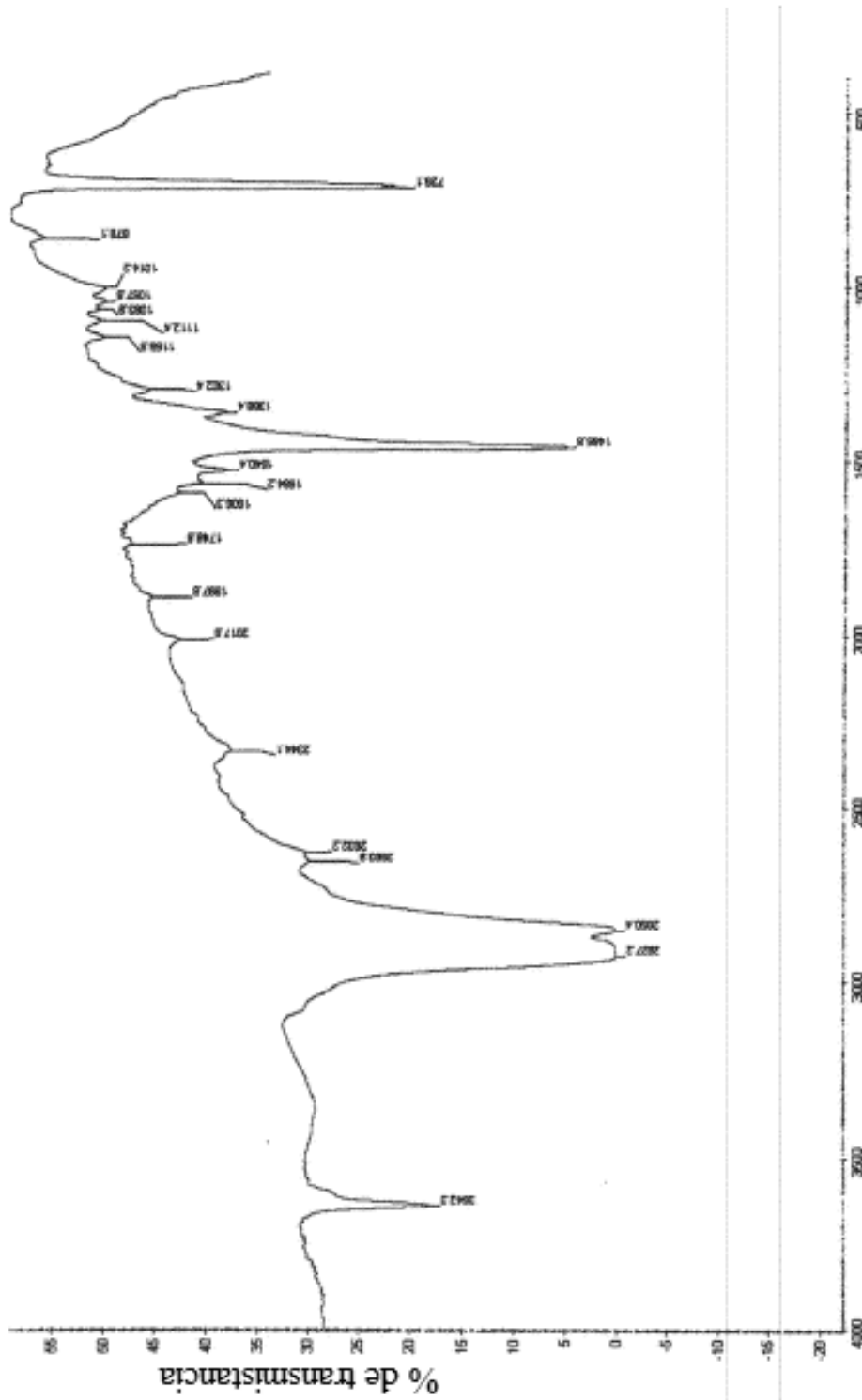


Figura 4 Números de onda (cm-1)

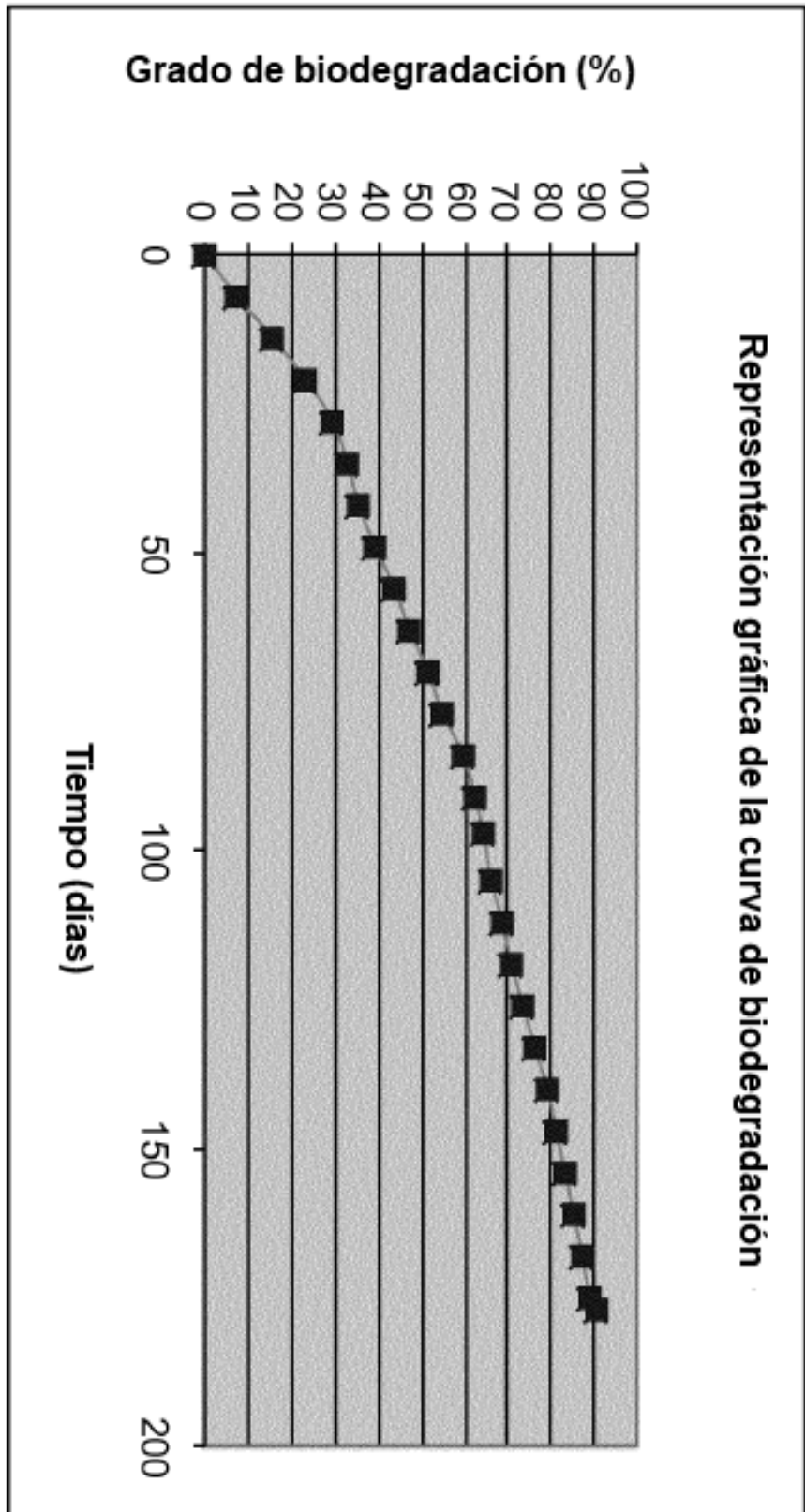


Figura 5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solo para la facilidad del lector. Esta no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido mucho cuidado al compilar las referencias, los errores u
5 omisiones no se pueden excluir y la EPO se exime de toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4021388 A, G. J. L. Griffin **[0008]**
- 10 • US 4133784 A **[0009]**
- US 4337181 A, F. H. Otey **[0009]**
- KR 906336 **[0010]**
- KR 918553 **[0010]**
- US 5281681 A **[0011]**
- 15 • US 5461094 A **[0012]**