

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 694**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2015 PCT/EP2015/059301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015 E 15718900 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3140349**

54 Título: **Artículo fabricado por medio de termoformado**

30 Prioridad:

09.05.2014 EP 14167689

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

28.11.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LEHENMEIER, MAXIMILIAN;
SKUPIN, GABRIEL y
BUSSMANN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 691 694 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

Artículo fabricado por medio de termoformado

La presente invención se refiere a un artículo fabricado mediante termoformado que contiene:

- i) 45 a 59 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un poliéster biodegradable que contiene:
- 5 i-a) 90 a 100 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;
- i-b) 0 a 10 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₆-C₂₀;
- i-c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- i-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes i-a a i-c, de un extensor de cadena o un agente de ramificación;
- 10 ii) 5 a 14 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un poliéster alifático-aromático que contiene:
- ii-a) 30 a 70 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de un ácido dicarboxílico de C₆-C₁₈;
- ii-b) 30 a 70 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de ácido tereftálico;
- ii-c) 98 a 100 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- 15 ii-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes ii-a a ii-c de un extensor de cadena o un agente de ramificación;
- iii) 15 a 24 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de poli(ácido láctico);
- iv) 10 a 35 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un agente de relleno mineral;
- 20 donde para el material combinado de los componentes i a iv es válido que la proporción entre el componente i y el componente iii en el material combinado sea de 2,2 a 3,2 y que la MVR (melt volumen-flow rate) según DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2002 (190°C, 2,16 kg) del material combinado es de 1 a 10 cm³/10 min.
- La invención se refiere principalmente a un artículo fabricado mediante termoformado, como se mencionó al principio, con una resistencia a la deformación por calor (temperatura HDT-B según DIN EN ISO 75-2:2004-9) de 85 a 105 °C. Los artículos resistentes a la deformación por calor de este tipo son adecuados para la fabricación de
- 25 cápsulas de café en, tapas para bebidas calientes, cubiertos, contenedores para contenidos calientes y vajilla para usar en microondas.
- Las mezclas de polímeros biodegradables, provistas de material de relleno, que contienen un polímero blando como, por ejemplo, poliéster alifático-aromático (PBAT) y un polímero rígido como, por ejemplo, poli(ácido láctico) (PLA) son conocidas por las publicaciones US 6,573,340 y WO 2005/063881. Además, las mezclas de polímeros
- 30 rellenas, compuestas de polisuccinato de butileno (PBS) y PLA son conocidas por la publicación WO 2013/000847 y las compuestas de PBAT, PBS y PLA por la publicación EP 1561785. Si bien las mezclas de polímeros conocidas por las últimas dos publicaciones son adecuadas para termoformado, debido a su limitada resistencia a la deformación por calor y a su mediocre resistencia al impacto, no obstante, no son adecuados para aplicaciones tales como cápsulas de café, tapas para bebidas calientes o vajilla para microondas.
- 35 Por lo tanto, fue objetivo de la presente invención proporcionar artículos fabricados mediante termoformado que no presentaran las desventajas antes mencionadas. Principalmente, el objetivo fue proporcionar un plástico con una resistencia a la deformación por calor suficiente para aplicaciones en el campo de los alimentos calientes. Además, la resistencia al impacto debía ser eficientemente alta para que los artículos cumplieran con los requisitos mecánicos impuestos a los mismos.
- 40 De manera sorprendente, el objetivo se cumple mediante artículos fabricados mediante termoformado los cuales contienen:
- i) 45 a 59 % en peso, de preferencia 45 a 55 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un poliéster biodegradable que contiene:
- i-a) 90 a 100 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;
- 45 i-b) 0 a 10 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;
- i-c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;

ES 2 691 694 T3

- i-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes i-a a i-c de un extensor de cadena o un agente de ramificación;
- ii) 5 a 14 % en peso, de preferencia 5 a 10 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un poliéster alifático-aromático que contiene:
- 5 ii-a) 30 a 70 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de un ácido dicarboxílico de C₆-C₁₈;
- ii-b) 30 a 70 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de ácido tereftálico;
- ii-c) 98 a 100 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- ii-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes ii-a a ii-c de un extensor de cadena o de un agente de ramificación;
- 10 iii) 15 a 24 % en peso, de preferencia 15 a 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de poli(ácido láctico);
- iv) 10 a 35 % en peso, de preferencia 20 a 30 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de relleno mineral;
- 15 donde para el material combinado de los componentes i a iv es válido que la proporción entre el componente i y el componente iii en el material combinado sea de 2,2 a 3,2 y que la MVR según DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) del material combinado sea de 1 a 10 cm³/10 min. Además, la temperatura HDT-B según ISO 75-2 de los artículos fabricados a partir de esta combinación es de preferencia de 80 a 105 °C y estos artículos presentan simultáneamente una resistencia al impacto Charpy según DIN EN 179-1/1eU:2000+Amd.A (medida a 23 °C, 50% humedad relativa) de más de 60 kJ/m², principalmente de 70 a 250 kJ/m².
- 20 A continuación, la invención se describe más detalladamente.
- Los poliésteres alifáticos i adecuados para la invención se describen más detalladamente en la publicación WO 2010/034711 a la cual se hace referencia expresa aquí.
- Los poliésteres i por lo regular están estructurados tal como sigue:
- i-a) 90 a 100 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de ácido succínico;
- 25 i-b) 0 a 10 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;
- i-c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes i-a a i-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- i-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes i-a a i-c, de un extensor de cadena o de un agente de ramificación.
- 30 La síntesis de los poliésteres i descritos se efectúa de preferencia en una reacción de policondensación directa de los componentes individuales. Los derivados de ácido dicarboxílico reaccionan en este caso conjuntamente con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener directamente un policondensado de peso molecular alto. Por otra parte, el copoliéster i también puede obtenerse mediante transesterificación de poli(succinato de butileno) (PBS) con ácidos dicarboxílicos de C₆-C₂₀ en presencia de diol. Como catalizadores se emplean habitualmente catalizadores de zinc, aluminio y principalmente de titanio. Frente a los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo, que han sido usados frecuentemente en la bibliografía, los catalizadores de titanio como el ortotitanato de tetra(isopropilo) y principalmente tetraisobutoxititanato (TBOT), tienen la ventaja de que las cantidades del catalizador o del producto derivado del catalizador que quedan en el producto son menos tóxicas. Esta circunstancia es particularmente importante en los poliésteres biodegradables ya que estos llegan directamente al ambiente, por ejemplo, en forma de bolsa de compostaje o de película de mantillo.
- 35
- 40 El ácido succínico o una mezcla de los ácidos dicarboxílicos en general se calienta a una temperatura interna de 170 a 230 °C, por lo regular primero durante un lapso de tiempo de aproximadamente 60-180 minutos, en presencia de un exceso de diol conjuntamente con el catalizador y el agua resultante se retira mediante destilación. A continuación, la masa fundida del prepoliéster obtenido de esta manera se condensa a una temperatura interna de 200 a 250 °C durante 3 a 6 horas a presión reducida mientras se destila el diol que se libera, hasta la viscosidad deseada con un número de viscosidad (VZ) de 100 a 450 mL/g y de preferencia de 120 a 250 mL/g.
- 45
- Los poliésteres i según la invención pueden prepararse, además, según los procedimientos descritos en las publicaciones JP 2008-45117 y EP-A 488 617. Ha demostrado ser ventajoso primero hacer reaccionar los componentes a a c para obtener un prepoliéster con un VZ de 50 a 100 mL/g, de preferencia 60 a 80 mL/g y, a continuación, hacer reaccionar este con un extensor de cadena i-d, por ejemplo, con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epoxi en una reacción de extensión de cadena para obtener un poliéster i con un VZ de 100 a 450 mL/g, de preferencia 150 a 300 mL/g.
- 50

- 5 Como componente ácido i-a se emplean 90 a 100 % molar, respecto de los componentes ácidos a y b, de preferencia 91 a 99 mol%, y de modo principalmente preferido 92 a 98 mol% de ácido succínico. El ácido succínico es accesible de manera petroquímica, así como preferentemente a partir de materias primas renovables como se describe, por ejemplo, en la publicación EP-A 2185682. La publicación EP-A 2185682 divulga un procedimiento biotecnológico para la preparación de ácido succínico y 1,4-butanodiol a partir de diferentes carbohidratos con microorganismos de la clase de las pasteurellaceae.
- El componente ácido i-b se emplea en 0 a 10 % molar, de preferencia 1 a 9 % molar, y de modo principalmente preferido 2 a 8 % molar con respecto a los componentes ácidos i-a y i-b.
- 10 Por ácidos dicarboxílicos de C₆-C₂₀ b principalmente se entienden ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico y/o ácido araquidónico. Se prefieren ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico. Los ácidos antes mencionados son accesibles a partir de materias primas renovables. Por ejemplo, ácido sebácico es accesible del aceite de ricino. Poliésteres de este tipo se caracterizan por una excelente conducta de biodegradación (bibliografía: Polym. Degr. Stab. 2004, 85, 855-863).
- 15 Los ácidos dicarboxílicos i-a y i-b pueden emplearse como ácidos libres o en forma de derivados formadores de ésteres. Como derivados formadores de ésteres pueden mencionarse principalmente los ésteres dialquílicos de C₁ a C₆, tal como ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, di-isopropilo, di-n-butilo, di-iso-butilo, di-t-butilo, di-n-pentilo, di-iso-pentilo o di-n-hexilo. También pueden emplearse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos. En tal caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla.
- 20 Los dioles 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol también son accesibles a partir de materias primas biodegradables. También pueden usarse mezclas de ambos dioles. Debido a las altas temperaturas de fusión y a la mejor cristalización del copolímero formado se prefiere 1,4-butanodiol como diol.
- 25 Por lo regular, al inicio de la polimerización, se establece una proporción entre el diol (componente i-c) y el ácido (componentes i-a y i-b) de 1,0:1 a 2,5:1 (diol a diácidos) y de preferencia de 1,3:1 a 2,2:1. Durante la polimerización se retiran las cantidades excesivas de diol de modo que al final de la polimerización se establece una proporción casi equimolar. Por equimolar se entiende aproximadamente una proporción de diácido/diol de 0,98 a 1,00.
- 30 Por lo regular se emplean 0,05 a 1 % en peso, de preferencia 0,1 a 0,9 % en peso y de modo principalmente preferido 0,1 a 0,8 % en peso respecto del peso total de los componentes i-a a i-b, de un agente de ramificación i-d y/o extensor de cadena i-d' seleccionados del grupo que se compone de: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, anhídrido de ácido carboxílico como anhídrido de ácido maleico, epóxido (principalmente un poli(met)acrilato que contienen epoxi), un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Como extensor de cadena d' se toman en consideración isocianatos polifuncionales y principalmente difuncionales, isocianuratos, oxazolinas o epoxidos.
- 35 Extensores de cadena y alcoholes o derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales también pueden interpretarse como agentes de ramificación. Compuestos particularmente preferidos tienen tres a seis grupos funcionales. A manera de ejemplo pueden mencionarse: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido de ácido piromelítico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol, poliétertrioles y glicerina. Se prefieren polioles como el trimetilolpropano, pentaeritritol y principalmente glicerina. Por medio de los componentes d pueden estructurarse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. Se mejora la conducta reológica de las masas fundidas; los poliésteres biodegradables pueden tratarse más fácilmente.
- 40 Por lo regular es práctico adicionar los compuestos reticulantes (al menos difuncionales) en un momento relativamente temprano de la polimerización.
- 45 Como extensores de cadena difuncionales adecuados se entienden, por ejemplo, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno o diisocianato de xilileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona o metilen-bis(4-isocianatociclo-hexano). Particularmente se prefieren diisocianato de isoforona y principalmente diisocianato de 1,6-hexametileno.
- 50 Por poliésteres alifáticos i se entienden principalmente poliésteres tales como polisuccinato de butileno (PBS), polisuccinato-co-adipato de butileno (PBSA), polisuccinato-co-sebacato de butileno (PBSSe), polisuccinato-co-azelato de butileno (PBSAz) o poli-succinato-co-brasilato de butileno (PBSBr). Los poliésteres alifáticos PBS y PBSA se comercializan, por ejemplo, por Showa Highpolymer bajo el nombre Bionolle® y por Mitsubishi bajo el nombre GSPla®. Desarrollos más nuevos se describen en la publicación WO 2010/034711.
- 55 Los poliésteres i presentan por lo regular un peso molecular promedio de número (M_n) en el intervalo de 5000 a 100000, principalmente en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 50000 g/mol, un peso molecular promedio de peso (M_w) de 30000 a 300000, de preferencia 60000 a 200000 g/mol y una proporción de M_w/M_n de 1 a 6, de preferencia 2 a 4. El número de viscosidad se encuentra entre 30 y 450, de preferencia de 50 a 400 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (proporción en peso 50/50)). El punto de fusión se

encuentra en el intervalo de 85 a 130, preferiblemente en el intervalo de 95 a 120°C. El intervalo de MVR según DIN EN 1133-1 se encuentra entre 0,5 a 15 y de preferencia 1 a 10 cm³/10 min (190 °C, 2,16 kg).

5 Por poliésteres alifáticos-aromáticos ii pueden entenderse poliésteres lineales, de cadena extendida y preferentemente ramificados y de cadena extendida, tal como se describen, por ejemplo, en las publicaciones WO 96/15173 a 15176 o en la publicación WO 98/12242, a la cual se hace referencia expresamente. Igualmente se toman en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Desarrollos interesantes más recientes se basan en materias primas renovables (véase la publicación WO2010/034689). Por poliésteres ii pueden entenderse principalmente productos tales como Ecoflex® (BASF SE).

Los poliésteres preferidos ii incluyen poliésteres que contienen como componentes esenciales:

10 ii-a) 30 a 70 % molar, de preferencia 40 a 60 y de modo principalmente preferido 50 a 60 % molar, respecto de los componentes ii-a) a ii-b), de un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de ácidos, de preferencia tal como se expone a continuación: ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico;

15 ii-b) 30 a 70 % molar, de preferencia 40 a 60 y de modo principalmente preferido 40 a 50 % molar, respecto de los componentes ii-a) y ii-b), de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de ácidos, preferentemente como se expone a continuación: ácido tereftálico;

ii-c) 98,5 a 100 % molar, respecto de los componentes ii-a) a ii-b), 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol; y

20 ii-d) 0,05 a 1,5 % en peso, de preferencia 0,1 a 0,2 % en peso, respecto de los componentes ii-a) a ii-c), de un extensor de cadena, principalmente de un isocianato di- o polifuncional, de preferencia hexametildiisocianato y opcionalmente de un agente de ramificación de preferencia: trimetilolpropano, pentaeritritol y principalmente glicerina.

Como diácidos alifáticos y los correspondientes derivados ii-a se toman en consideración principalmente aquellos con 6 a 20 átomos de carbono, de preferencia 6 a 10 átomos de carbono. Éstos pueden ser tanto lineales, como también ramificados. Sin embargo, también pueden emplearse ácidos dicarboxílicos con una gran cantidad de átomos de carbono, por ejemplo, hasta con 30 átomos de carbono.

25 Un ejemplo, pueden mencionarse: ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α-cetoglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido subérico, y ácido itacónico. En tal caso, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla de dos o más de los mismos.

30 Preferiblemente se emplean ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos. De modo particularmente preferido se emplean ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos.

Principalmente se prefieren los siguientes poliésteres alifáticos-aromáticos: poliadipato- tereftalato de butileno (PBAT), polisebacato-tereftalato de butileno (PBSeT).

35 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados formadores de ésteres ii-b pueden emplearse individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos. De modo particularmente preferido se usa ácido tereftálico o sus derivados formadores de ésteres, como tereftalato de dimetilo.

Los dioles ii-c - 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol - son accesibles como materia prima renovable. Pueden usarse como mezclas de los dioles mencionados.

40 Por lo regular se emplean 0,05 a 1 % en peso, de preferencia 0,1 a 1,0 % en peso y de modo principalmente preferido 0,1 a 0,3 % en peso, respecto del peso total del poliéster, de un agente de ramificación y/o 0,05 a 1 % en peso, de preferencia 0,1 a 1,0 % en peso, con respecto al peso total del poliéster, de un extensor de cadena (ii-d). Se prefieren agentes de ramificación y extensores de cadena (ii-d) iguales a los agentes de ramificación y extensores de cadena (i-d) que se han descrito detalladamente antes.

45 Los poliésteres ii tienen por lo regular un peso molecular promedio de número (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, principalmente en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un peso molecular promedio de peso (Mw) de 30000 a 300000, de preferencia 60000 a 200000 g/mol y una proporción Mw/Mn de 1 a 6, de preferencia 2 a 4. El número de viscosidad se encuentra entre 50 y 450, de preferencia de 80 a 250 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (proporción en peso 50/50)). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140°C.

50 La MVR (tasa de fluidez en volumen) según EN ISO 1133-1 DE (190°C, 2,16 kg de peso) se encuentra en general en 0,5 a 8, preferiblemente en 0,8 a 6 cm³/10 min. Los números ácidos según DIN EN 12634 se encuentran en general en 0,01 a 1,2 mg KOH/g, de preferencia en 0,01 a 1,0 mg KOH/g y de modo principalmente preferido en 0,01 a 0,7 mg KOH/g.

Como componente rígido iii se emplea poli(ácido láctico) (PLA).

Se emplea preferiblemente poli(ácido láctico) con el siguiente perfil de propiedades:

- una tasa de fluidez en volumen (MVR a 190° C y 2,16 kg según ISO 1133-1 DE) de 0,5 a 15, principalmente de 1 a 10 cm³/10 minutos

- 5 • un punto de fusión por debajo de 240° C
- un punto de transición vítrea (Tg) superior a 55°C
- un contenido de agua inferior a 1000 ppm
- un contenido residual de monómeros (lactida) inferior a 0,3%
- un peso molecular superior a 80 000 daltons.

10 Poliacidos lácticos son, por ejemplo, NatureWorks® 6201 D, 6202 D, 6251 D, 3051 D y principalmente 4020 D o 4043 D, así como tipos de poliacido láctico cristalino de la compañía NatureWorks.

El poli(ácido láctico) iii se emplea en una proporción porcentual de peso, respecto de los componentes i y iv, de 15 a 24%, de preferencia de 15 a 20%. En tal caso, preferentemente, el poli(ácido láctico) iii forma la fase dispersa y el poliéster i la fase continua o es parte de una fase co-continua. Las mezclas de polímero con poliésteres i en la fase continua o como parte de una fase co-continua presentan una resistencia más alta a la deformación por calor que las mezclas de polímeros en las cuales el poli(ácido láctico) iii forma la fase continua. Para garantizar una buena resistencia a la deformación por calor en el artículo termo-formado (temperatura HDT-B según ISO 75-2 de 85 a 105 °C), la proporción entre el componente i y el componente iii en el material combinado a partir de la cual se fabrican los artículos, debe ser de 2,2 a 3,2 y de preferencia 2,5 a 3,1.

20 Por lo regular se emplean 10 a 35 % en peso, principalmente 20 a 30 % en peso y de modo particularmente preferido 25 a 30% en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de relleno mineral iv seleccionado del grupo que se compone de: creta, grafito, yeso, negro de carbón conductores, óxido de hierro, cloruro de calcio, dolomita, caolín, dióxido de silicio (cuarzo), carbonato de sodio, dióxido de titanio, silicato, wollastonita, mica, montmorillonita, talco y fibras minerales.

25 Como materiales de relleno particularmente se prefieren creta y talco. De manera interesante se ha destacado que adicionando creta puede mejorarse aún más la biodegradabilidad de los artículos. Con talco, a su vez puede incrementarse más efectivamente el módulo E y puede mejorarse la resistencia a la deformación por calor.

Como particularmente ventajosas se han mostrado las mezclas de creta y talco. En tal caso se ha destacado como ventajosa una proporción en peso de 1 : 5 a 5 : 1, preferiblemente de 1 : 3 a 3 : 1 y principalmente de 1 : 2 a 1 : 1.

30 Además, el material combinado según la invención de los componentes i a iv puede contener otros aditivos conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, los aditivos habituales en la tecnología de plásticos, como los estabilizantes, agentes de nucleación como los materiales de relleno iv minerales antes mencionados o incluso el poli(ácido láctico) cristalino; lubricantes y desmoldantes como estearatos (principalmente estearato de calcio); plastificantes como, por ejemplo, ésteres de ácido cítrico (principalmente citrato de acetilo-ter-butilo), ésteres de ácido glicérico como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, tensioactivos como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras como, por ejemplo, amida de ácido erúcido, amida de ácido esteárico o behenamida, cera de abejas o ésteres de cera de abejas; antiestático, absorbentes de radiación ultravioleta; estabilizantes de radiación ultravioleta; agentes anti-vaho o colorantes. Los aditivos se emplean en concentraciones de 0 a 2 % en peso, principalmente 0,1 a 2 % en peso con respecto a el material combinado i a iv según la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos en el material combinado i a iv según la invención en 0,1 a 10 % en peso.

En el sentido de la presente invención, la característica "biodegradable" para un material o una mezcla de materiales se cumple si este material o la mezcla de materiales, de manera correspondiente a DIN EN 13432, presenta un grado porcentual de degradación biológica de al menos 90% después de 180 días.

45 En general, la biodegradabilidad conduce a que los poliésteres (mezclas de poliésteres) se descompongan en un lapso de tiempo adecuado y detectable. La degradación puede efectuarse de modo enzimático, hidrolítico, oxidativo y/o por efecto de radiación electromagnética, por ejemplo, radiación ultravioleta y generalmente, en su mayor parte, es provocada por el efecto de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse, por ejemplo, mezclando el poliéster con compost y almacenando durante un tiempo determinado. Por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN EN 13432 (que hace referencia a la ISO 14855), se hace
50 fluir aire, libre de CO₂, a través del compost madurado durante el procedimiento de compostaje y este se somete a un programa definido de temperatura. De esta manera se define la biodegradabilidad mediante la proporción entre la liberación neta de CO₂ de la muestra (después de restar la liberación de CO₂ por el compost sin la muestra) y la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra) como el grado porcentual de la degradación biológica. El poliéster (mezclas) biodegradable muestra por lo regular, ya después de

unos pocos días de compostaje, manifestaciones claras de descomposición tales como crecimiento de hongos, generación de grietas y agujeros.

Otros procedimientos para la determinación de la biodegradabilidad se describen, por ejemplo, en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

- 5 El termoformado es un procedimiento para transformar termoplásticos y también se denomina embutición.

Según el tipo de planta, el producto semiterminado es suministrado en forma de película plana a partir de un rodillo o como un producto en forma de placa. La fabricación de las películas y placas se efectúa habitualmente con un extrusor de un solo tornillo que tiene un molde de ranura amplia y un cilindro para pulir, de tres rodillos, instalados a continuación.

- 10 Los artículos hechos de películas termoformadas (normalmente de 50 µm a 1 mm) tales como insertos de cajas de chocolates, embalaje para malvaviscos recubiertos de chocolate (besos de espuma), insertos para cajas de juegos, blísteres para una amplia variedad de artículos pequeños expuestos en paredes con trama perforada en el comercio al detal, vasos de yogurt o envases de margarina son ampliamente difundidos. Blísteres de tarjetas deslizantes, tapas para sellar y blísteres con tapas que son difíciles de abrir, en los cuales frecuentemente se venden piezas pequeñas y se funden por medio de electrodos de alta frecuencia HF, también están incluidos. Un artículo preferido son tapas para vasos de café u otros vasos para bebidas calientes.

Se tratan placas entre 1 a 2 mm de grosor para bandejas de clasificación, bandejas de transporte, insertos para soportes de carga pequeña (SCP) o piezas industriales sencillas.

- 20 Un artículo fabricado mediante termoformado que es particularmente preferido es la cápsula de café. Por cápsula de café se entiende un recipiente de 1 ml a 80 ml de capacidad de volumen, de preferencia 3 a 60 ml. Este envase se llena con un producto comestible en forma de polvo, principalmente polvo de café o una mezcla de productos comestibles en forma de polvo. Por producto comestible, además de café, se entiende té, leche, cacao y extractos de sopa. La forma del envase puede ser simétrica en rotación, cónica, esférica o también angular, de preferencia, no obstante, simétrica en rotación y principalmente cilíndrica. Este envase sirve, por una parte, para almacenar el o los comestibles, así como también para preparar una bebida acuosa caliente que se prepara haciendo fluir agua caliente (entre 80 y 100 °C) en una etapa subsiguiente. Al fluir a través del envase, el agua que fluye disuelve las sustancias saborizantes y las sustancias amargas y forma de esta manera la bebida caliente. Este envase ha de ser fabricado mediante termoformado. Los grosores de pared de la película plana que se emplean para esto, a partir de la cual se fabrican los envases, son de 100 a 1000 µm, preferentemente 300 a 900 µm y principalmente de 400 a 800 µm. La película plana se componen este caso de una o de varias capas. Al menos una capa contiene el material combinado descrito al principio de los componentes i) a iv). Otra capa del envase moldeado final forma preferentemente una capa que forma una barrera. La estructura de varias capas puede fabricarse mediante fusión de varias capas durante la fabricación de películas planas, así como también aplicarse como una placa después de la fabricación de películas planas, mediante extrusión, impresión, atomización o pulverización, en principio mediante la aplicación de una dispersión, un material de recubrimiento o cualquier otro sistema a base de polímero o que contiene polímero, o mediante la aplicación de una capa metálica o que contiene óxido, pero preferiblemente usando una capa a base de polímero o metalizada. Como capa metalizada se toman en consideración, por ejemplo, aluminio; como capa a base de polímero son adecuadas capas que contienen poli(ácido glicólico) (PGA), polihidroxialcanoatos (PHA) como, por ejemplo, poli-3-hidroxi-butirato (PHB), poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHB(V)), poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato (PHB(H)) o poli-3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-valerato; alcohol polivinílico (PVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) o alcohol etilen-vinílico (EVOH). Esta capa de barrera se caracteriza por una tasa de transmisión de oxígeno (oxigen transmission rate (OTR)) medida en todo el material combinado de películas después de la fabricación del envase según la norma ASTM D1434 de 0 a 1000 g/m²/d, de preferencia por una tasa de transmisión de vapor de agua (water vapor transmission rate) según la norma ASTM F1249 de 0 a 1000 g/m²/d, así como, al mismo tiempo, por una barrera de aroma.

La buena barrera de oxígeno o barrera de aroma también puede lograrse por medio de un embalaje secundario para una o varias cápsulas de café. Embalajes secundarios pueden ser películas plásticas recubiertas con una película de barrera o películas de papel.

- 50 Para el termoformado son adecuadas, principalmente, mezclas de polímeros de los componentes i a iv con una MVR (190 °C, 2,16 kg) según la norma ISO 1133-1 del 1 de marzo de 2012 de 1 a 10 cm³/10 min, de modo principalmente preferido de 2 a 6 cm³/10 min. Además, en estas mezclas de polímeros principalmente se han mostrado adecuados los poliésteres i y ii, que contienen 0.05 a 1 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 0.9 % en peso y de modo principalmente preferido de 0,1 a 0,3 % en peso, con respecto a los componentes i-a a i-c y ii-a a ii-c, de un agente de ramificación. Polioles tales como pentaeritritol o glicerina han demostrado ser agentes de ramificación particularmente adecuados. Finalmente, en estas mezclas de polímeros principalmente se han mostrado adecuados los poliésteres i y ii que contienen 0.05 a 1 % en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.9 % en peso y de modo principalmente preferido de 0,1 a 0,8 % en peso, respecto de los componentes i-a a i-c y ii-a a ii-c, de un extensor de cadena. El diisocianato de hexametileno ha demostrado ser un extensor de cadena particularmente adecuado.

Mediciones de aplicación industrial:

Los pesos moleculares M_n y M_w de los poliésteres parcialmente aromáticos fueron determinados según la norma DIN 55672-1 mediante SEC: agente de elución hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 % en peso de sal potásica de ácido trifluoroacético; la calibración se efectuó con estándares de poli metacrilato de metilo de distribución estrecha.

- 5 La determinación de los números de viscosidad se efectuó según la norma DIN 53728 parte 3, 3 de enero de 1985, viscosimetría capilar. Fue empleado un viscosímetro micro-Ubbelohde, tipo M-II. Como disolvente fue usada la mezcla: fenol/o-diclorobenceno en proporción en peso de 50/50.

El módulo E fue determinado por medio de un ensayo de tracción en barras de tracción con un grosor de aproximadamente 420 μm según la norma ISO 527-3: 2003.

- 10 La resistencia al impacto Charpy fue determinada según la norma DIN EN 179-1/1eU:2000+Amd.A (medida a 23 °C, 50% de humedad relativa). El espécimen de muestra (80mm x 10 mm x4 mm), tendido cerca de sus extremos en forma de una viga horizontal, se somete a un único golpe de un péndulo, en cuyo caso la línea de impacto se encuentra en el centro entre los dos soportes de los especímenes de muestra y el espécimen de muestra se dobla con una velocidad alta, nominalmente constante (2,9 o 3,8 m/s).

- 15 La resistencia a la deformación por calor HDT-B fue determinada según la norma ISO 75-2:2004. Un espécimen de muestra estándar se somete a una flexión en tres puntos bajo carga constante para generar una pensión de flexión (HDT/B 0.45 MPa), la cual se indica en la parte en cuestión de esta norma internacional. La temperatura se incrementa con velocidad uniforme (120 K/h) y se mide el valor de temperatura al cual se logra una flexión estándar definida que corresponde al incremento de carga de flexión definida (0.2%).

- 20 1. Materiales de partida

Poliéster i:

i-1 Poli(succinato de butileno): GS-Pla® FZ91-PD De la compañía Mitsubishi Chemical Corporation (MVR a 5 $\text{cm}^3/10$ min (190°C, 2,16 kg))

Poliéster ii:

- 25 ii-1 poli(sebacato-co-tereftalato de butileno): Ecoflex® FS A1100 de la compañía BASF SE (MVR a 2,5 $\text{cm}^3/10$ min (190°C, 2,16 kg))

Componente iii:

iii-1 Poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo® 4043D de la compañía NatureWorks (MVR a 2,5 $\text{cm}^3/10$ min (190°C, 2,16 kg))

Componente iv:

- 30 iv-1 Talc IT extra de la compañía Mondo Minerals

2. Formación del material combinado

Los materiales combinados expuestos en la tabla 1 fueron preparados en un extrusor de tipo Coperion MC 40. Las temperaturas a la salida se ajustaron a 250 °C. A continuación, el extrudido fue granulado bajo agua. Después de la preparación del material granulado se fabricó una película plana con un grosor de 0,8 mm. Las temperaturas de tratamiento fueron ajustadas aquí a 190 °C de temperatura de composición.

- 35

3. Fabricación de los artículos (instructivo general IG)

Aquí se usó una máquina de termoformado semiautomática de tipo Illig UA100/4. La potencia de calentamiento de 27,4 kW fue generada mediante un radiador de cerámica inferior y uno superior. El procedimiento de moldeo se efectuó por medio de vacío. Para los experimentos se empleó un molde de vaso hecho de madera con un diámetro básico de 67,0 mm, una altura de 72,0 mm así como un diámetro superior de 55,0 mm. El borde del vaso tenía un radio de aproximadamente 8,0 mm.

- 40

Tabla 1- artículos fabricados mediante el IG;

Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	2	3	Ejemplo comparativo 4
Materiales combinados (indicaciones en porcentaje en peso)				
i-1	41,25	45	48,75	52,5

ES 2 691 694 T3

ii-1	15	10	5	0
iii-1	13,75	15	16,25	17,5
iv-1	30	30	30	30
Artículo fabricado mediante IG				
Módulo E (Mpa)		2700		
Charpy (kJ/m ²)	82,3	65,6	60,1	40,8
HDT/B (° C)	82,3	92,8	94,2	98,5
MVR (cm ³ /10 min)	3	3	4	4

5 Los ejemplos 2 y 3 en la tabla 1 muestran una resistencia al impacto muy mejorada frente a los artículos termoformados (ejemplo comparativo 4), que no contienen poliéster alifático-aromático ii-1. Al mismo tiempo se mantiene la buena resistencia a la deformación por calor (HDT/B). En el ejemplo comparativo 1, no obstante, que contienen 15 % en peso de poliéster alifático-aromático ii-1, la resistencia a la deformación por calor desciende por debajo de 85 °C.

REIVINDICACIONES

1. Artículo fabricado mediante termoformado que contiene:
- 5 i) 45 a 59 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un poliéster biodegradable que contiene:
- i-a) 90 a 100 % molar, respecto de los componentes a a b, de ácido succínico;
- i-b) 0 a 10 % molar, respecto de los componentes a a b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos C₆-C₂₀;
- i-c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a a b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- i-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes a a c de un extensor de cadena o de un agente de ramificación;
- 10 ii) 5 a 14 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un poliéster alifático-aromático que contiene:
- ii-a) 30 a 70 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de un ácido dicarboxílico de C₆-C₁₈;
- ii-b) 30 a 70 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de ácido tereftálico;
- ii-c) 98 a 100 % molar, respecto de los componentes ii-a a ii-b, de 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol;
- 15 ii-d) 0,05 a 1 % en peso, respecto de los componentes a a c de un extensor de cadena o de un agente de ramificación;
- iii) 15 a 24 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de poli(ácido láctico);
- iv) 10 a 35 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de al menos un material de carga mineral;
- 20 donde para el material combinado de los componentes i a iv es válido que la proporción entre el componente i y el componente iii en el material combinado sea de 2,2 a 3,2 y que la MVR según la DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) del material combinado sea de 1 a 10 cm³/10 min.
2. Artículo según la reivindicación 1, donde la proporción entre el componente i y el componente iii es de 2,5 a 3,1.
3. Artículo según la reivindicación 1 o 2, donde el poliéster i tiene una MVR según la DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) de 1 a 10 cm³/10 min.
- 25 4. Artículo según la reivindicación 1 a 3, donde el poliéster ii tiene una MVR según la DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) de 0,8 a 6 cm³/10 min.
5. Artículo según la reivindicación 1 a 4, donde el poli(ácido láctico) iii tiene una MVR según la DIN EN 1133-1 del 1 de marzo de 2012 (190°C, 2,16 kg) de 1 a 10 cm³/10 min.
- 30 6. Artículo según la reivindicación 1 a 5, el cual tiene al menos 20 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un material de relleno mineral iv.
7. Artículo según la reivindicación 5, donde el material de relleno iv es talco.
8. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 7 con una temperatura HDT-B según la DIN EN ISO 75-2:2004-9 de 85 a 105 °C.
- 35 9. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 8 con un volumen de capacidad de 1 a 80 ml, y una tasa de transmisión de oxígeno según ASTM D1434 de 0 a 1000 g/m²/d, adecuado para la fabricación de cápsulas de café.
10. Uso de un artículo según una de las reivindicaciones 1 a 8 como vajilla para microondas o capaz de vasos para bebidas calientes.