(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 699 310**

(51) Int. CI.:

C08K 5/053 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08L 3/04 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015 PCT/FR2015/053100**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16079414**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15808728 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3221390**

(54) Título: **Composición de poliéster y de almidón termoplástico con propiedades mecánicas mejoradas**

(30) Prioridad:

17.11.2014 FR 1461080
17.11.2014 FR 1461081
17.11.2014 FR 1461082
29.05.2015 FR 1554884

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2019

(73) Titular/es:

ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR

(72) Inventor/es:

MARCILLE, SOPHIE;
AMEDRO, HÉLÈNE;
DESCAMPS, NICOLAS;
BUCHE, THOMAS y
SAINT-LOUP, RENÉ

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliéster y de almidón termoplástico con propiedades mecánicas mejoradas

Campo de la invención

La invención tiene por objeto una composición termoplástica que comprende almidón termoplástico, un poliéster alifático y al menos ácido cítrico. La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación que permite la fabricación de dicha composición y un granulado de la composición.

Técnica anterior de la invención

Debido a sus numerosas ventajas, las materias plásticas se han vuelto imprescindible para la fabricación en serie de objetos. En efecto, debido a su carácter termoplástico, se puede fabricar a alta velocidad cualquier tipo de objetos a partir de estos polímeros. Para fabricar estos objetos, se utilizan pequeños trozos de estos polímeros termoplásticos, generalmente en forma de granulados, que se hacen fundir mediante aporte de calor y de tensiones mecánicas en máquinas de conformación. Por ejemplo, se puede fabricar una película introduciendo estos granulados en una extrusora de película soplada o una extrusora en plano (en inglés “cast extrusion”) o también fabricar unas botellas introduciéndolas en una extrusora sopladora. Estos granulados se producen por granulación de una varilla de polímero extruido.

Estos objetos se realizan generalmente a partir de termoplásticos no biodegradables, tales como las poliolefinas o las poliamidas. Sin embargo, estos plásticos son, en la actualidad, poco reciclados. Por tanto, esto plantea problemas medioambientales ya que se incineran generalmente y esta incineración puede provocar la liberación de gases tóxicos. Así, una de las preocupaciones importantes hoy en día en el campo de los polímeros es proporcionar polímeros biodegradables o por lo menos compostables.

Entre los polímeros biodegradables y/o compostables, se pueden citar los poliésteres alifáticos o los poliésteres semi-alifáticos tales como el poli(succinato de butileno)(PBS), el poli(succinato de butileno-co-adipato)(PBSA), el poli-ε-caprolactona (pCAPA), el ácido poliláctico (PLA) o el poli(adipato de butileno-co-tereftalato)(PBAT) así como los poli-hidroxialcanoatos de tipo polihidroxibutirato (PHB) o poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHVB). Los poliésteres alifáticos y semi-alifáticos tienen generalmente unas temperaturas de fusión próximas de las de las poliolefinas, lo que permite, entre otros, su aplicación en los campos de las películas y del embalaje, cuya biodegradabilidad es una ventaja evidente para las aplicaciones mono-usos.

Sin embargo, uno de los problemas de estos poliésteres es que son relativamente costosos. Una de las soluciones consideradas para proporcionar unas composiciones biodegradables más económicas es fabricar unas composiciones a base de almidón termoplástico, siendo este constituido de almidón y de plastificante de este almidón tal como el glicerol. En efecto, la fabricación de estas composiciones es ventajosa ya que el almidón es uno de los polímeros de base biológica que es naturalmente el más extendido en el medioambiente. Sin embargo, estos almidones termoplásticos presentan unas propiedades insuficientes, en particular en términos de resistencia al agua. Además, la transformación del almidón en almidón termoplástico no es fácil, ya que necesita la utilización de tensiones y/o de temperaturas importantes durante la mezcla termomecánica, lo que tiende a degradar el almidón termplástico así formado.

Para contrarrestar estos inconvenientes, se han desarrollado composiciones a base de poliésteres alifáticos o semi-alifáticos y de almidón plastificado. En estas composiciones, la fase de almidón termoplástico se dispersa generalmente en la fase poliéster. Estas composiciones presentan numerosas ventajas como, por ejemplo, poder ser compostable y/o biodegradable y tener una resistencia al agua muy mejorada con respecto al almidón termoplástico. Estas composiciones se fabrican generalmente por extrusión. Se obtiene entonces una varilla de mezcla íntima de los dos polímeros, pasándose después esta varilla por una granuladora para formar unos granulados. Tales composiciones se describen en particular en los documentos EP 2727952 A1 y US 7820276 B2.

La solicitante ha podido constatar que uno de los problemas de las composiciones a base de almidón termoplástico y de poliéster alifático tal como el PBS o el PBSA, es que el almidón termoplástico y este poliéster son poco miscibles entre sí. Esto lleva a problemas de heterogeneidad de la composición, en particular cuando la cantidad de almidón termoplástico y/o cuando la cantidad de plastificante en la composición son importantes. Esto plantea problemas de estabilidad del procedimiento y de las composiciones con propiedades que no son totalmente satisfactorias. Por ejemplo, cuando se fabrican composiciones por extrusión, se obtiene en la salida de la extrusora una varilla de polímero que puede presentar una heterogeneidad visible, relacionada con la presencia de almidón termoplástico y de poliéster en forma de dominios de tamaño importante.

La solicitante ha conseguido proporcionar nuevas composiciones que permiten superar estos problemas.

Resumen de la invención

La invención tiene así por objeto una composición que comprende:

* al menos un poliéster (A) alifático que comprende unos dioles que contienen al menos el etilenglicol, el 1,4-butanodiol o sus mezclas y unos diácidos que contienen al menos el ácido succínico, el ácido adípico o sus mezclas;

* al menos un almidón (B);

* al menos un plastificante orgánico (C) del almidón;

* opcionalmente uno o varios poliésteres adicionales (D) diferentes del poliéster (A);

en la que la composición comprende además ácido cítrico (E), yendo la cantidad másica de ácido cítrico de 0,01 a 0,45 partes, expresándose estas cantidades másicas con respecto a 100 partes de la materia seca total de (A), (B), (C) y (D).

La solicitante ha podido constatar que, cuando unas composiciones a base de almidón termoplástico y dicho poliéster alifático (A) comprenden el ácido cítrico en estas proporciones particulares, éstas presentan una homogeneidad más importante que las composiciones libres de este compuesto.

Además, la solicitante ha podido constatar que, cuando se extruye una composición de este tipo, pero que comprende este compuesto (E) en proporciones de 0,5 partes o más, esta varilla se vuelve entonces difícil de granular. Durante la granulación, esta varilla tiende a formar unas ristras de granulados, es decir granulados aglomerados entre sí, y no unos granulados separados.

El documento *Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly(lactic acid) Blends* describe unas composiciones que comprenden ácido poliláctico, almidón termoplástico así como ácido cítrico, en proporciones generalmente muy superiores a las de las composiciones según la invención. Las composiciones extruidas descritas en este documento no están granuladas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa las morfologías, obtenidas por microscopía electrónica de barrido de composiciones según la invención y comparativas. Estas composiciones se han realizado según el protocolo descrito en la parte Ejemplos; la imagen A es la composición del ejemplo 1 (comparativo), la imagen B aquella del ejemplo 3 (según la invención) y la imagen C aquella del ejemplo 7 (comparativo). Estas imágenes se han realizado después de haber extraído el almidón termoplástico sumergiendo las composiciones en el ácido clorhídrico. Las manchas oscuras corresponden a los canales de almidón termoplástico que se han extraído mientras que las zonas claras representan la fase poliéster restante.

Descripción detallada de la invención

La invención tiene por objeto una composición termoplástica a base de poliéster (A) alifático particular, de almidón (B), de plastificante (C) y de ácido cítrico (E).

Una composición termoplástica es una composición que, de manera reversible, se ablandece bajo la acción del calor y se endurece enfriándose a temperatura ambiente Presenta al menos una temperatura de transición vítrea (Tg) por debajo de la cual la fracción amorfa de la composición está en estado vítreo quebradizo, y por encima de la cual la composición puede sufrir unas deformaciones plásticas reversibles. La temperatura de transición vítrea o una, al menos, de las temperaturas de transición vítrea de la composición termoplástica a base de almidón de la presente invención está preferiblemente comprendida entre -150ºC y 40ºC. Esta composición a base de almidón puede, por supuesto, conformarse por los procedimientos utilizados tradicionalmente en la ciencia del plástico, tales como la extrusión, la inyección, el moldeo, el soplado y el calandrado. Su viscosidad, medida a una temperatura de 100ºC a 200ºC, está generalmente comprendida entre 10 y 10^6 Pa.s.

La composición según la invención presenta además la ventaja de poder ser biodegradable.

La composición según la invención comprende al menos un poliéster alifático, que es un poliéster que comprende unos monómeros no aromáticos exclusivamente. Por “comprende unos monómeros” se entiende que el poliéster es susceptible de obtenerse por policondensación de estos monómeros. Por ejemplo, si el poliéster comprende ácido succínico y 1,4-butanodiol, esto significa que es susceptible de obtenerse por policondensación de monómeros que comprenden ácido succínico y 1,4-butanodiol. Se precisa también que, cuando se indica que el poliéster comprende x% de un monómero (X), esto significa que es susceptible de obtenerse a partir de una mezcla de monómeros que comprende, con respecto a la masa total de los monómeros, x% de monómero (X).

El poliéster alifático (A) comprende al menos unos dioles que comprenden el etilenglicol, el 1,4-butanodiol o sus mezclas y unos diácidos que comprenden al menos el ácido succínico, el ácido adípico o sus mezclas. Los poliésteres pueden también obtenerse a partir de los ésteres, de los anhídridos o los cloruros de estos diácidos.

El poliéster (A) útil para la invención puede también comprender unos monómeros no aromáticos adicionales. Puede tratarse en particular de polioles alifáticos adicionales, por ejemplo unos dioles alifáticos, preferentemente unos dioles alifáticos lineales saturados. Como diol alifático lineal adicional, se puede citar el 1,3-propanodiol, el 1,5-pentanodiol,

el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,10-decanodiol o una mezcla de estos dioles. Pueden también comprender unos poliácidos alifáticos adicionales, por ejemplo unos diácidos alifáticos, preferentemente unos diácidos alifáticos saturados. A título de ejemplo, estos diácidos pueden ser el ácido glutárico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, o una mezcla de estos diácidos. Puede también tratarse de monómeros portadores de al menos una función ácido carboxílico y al menos una función alcohol, generalmente unos hidroxiácidos. A título de ejemplo, los hidroxiácidos pueden comprender el ácido glicólico o glicólido, el ácido láctico o lactida, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxioctanoico, el ácido 9-hidroxinonanoico, o una mezcla de estos hidroxiácidos.

Con respecto a la masa total del poliéster (A), la masa total de etilenglicol, de 1,4-butanodiol, de ácido succínico y/o de ácido adípico supera ventajosamente el 90%.

Preferentemente, el poliéster alifático (A) comprende 1,4-butanodiol y ácido succínico y/o ácido adípico. El poliéster (A) se selecciona muy preferiblemente entre PBS y PBSA.

Según una variante, la composición comprende además un poliéster adicional (D), diferente del poliéster (A) o una mezcla de poliésteres adicionales (D).

El poliéster adicional (D), diferente del poliéster (A) puede, en particular, ser cualquier tipo de poliéster alifático, en la medida en la que no es un poliéster alifático que comprende 1,4-butanodiol y ácido succínico y/o ácido adípico, o cualquier tipo de poliéster semi-alifático. El poliéster alifático adicional es susceptible de obtenerse a partir de monómeros no aromáticos, seleccionándose dichos monómeros entre los polioles alifáticos, los poliácidos alifáticos y los monómeros alifáticos portadores de al menos una función ácido carboxílico y al menos una función alcohol. Estos monómeros no aromáticos pueden ser lineales, cicloalifáticos o ramificados. Es también posible obtener estos poliésteres por vías enzimáticas o fermentarias, como en el caso de los poli-hidroxialcanoatos.

Estos polioles son generalmente unos dioles alifáticos, preferentemente dioles alifáticos lineales saturados. Como diol alifático lineal, se puede citar el etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol o una mezcla de estos dioles alifáticos.

Los poliácidos alifáticos son generalmente unos diácidos alifáticos, preferentemente diácidos alifáticos saturados. A título de ejemplo, estos diácidos alifáticos pueden ser el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico o una mezcla de estos diácidos.

Los monómeros portadores de al menos una función ácido carboxílico y al menos una función alcohol son generalmente unos hidroxiácidos. A título de ejemplo, los hidroxiácidos pueden ser el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxicaproico, el ácido hidroxivalérico, el ácido 7-hidroxiheptanoico, el ácido 8-hidroxioctanoico, el ácido 9-hidroxinonanoico, o una mezcla de estos hidroxiácidos. Los poliésteres pueden también obtenerse a partir de dilactona tal como el glicólido, la lactida o lactona tal como caprolactona.

Un poliéster semialifático comprende, por su parte, además, unos monómeros alifáticos anteriormente citados, al menos un monómero aromático que puede ser un poliol, un poliácido o un monómero portador de al menos una función ácido carboxílico y al menos una función alcohol. Este puede ser en particular un poliácido aromático, ventajosamente un diácido aromático, el ácido tereftálico o el ácido furánico, preferentemente el ácido tereftálico. Los poliésteres pueden también obtenerse a partir de los ésteres o los cloruros de estos poliácidos. Se considera generalmente que un poliéster semi-alifático comprende, con respecto a la totalidad de los monómeros, del 50,1 al 99,9% molar de monómeros alifáticos. El poliéster semi-alifático puede ser en particular un copolímero que comprende butanodiol-1,4, ácido adípico y ácido tereftálico (PBAT).

El poliéster adicional (D) es preferiblemente el ácido poliláctico (PLA). Preferentemente, este ácido poliláctico es un ácido poliláctico semicristalino. El ácido poliláctico se obtiene generalmente por polimerización de lactida, por apertura de anillo. La lactida puede estar en forma de D-lactida, de L-lactida o también en forma de meso-lactida. La cristalinidad del ácido poliláctico se controla principalmente por las cantidades de D-lactida y L-lactida, y en menor medida por el tipo de catalizador utilizado. Así, la polimerización de una mezcla racémica de L-lactida y de D-lactida lleva generalmente a la síntesis de un ácido poliláctico amorfo, mientras que la polimerización de D-lactida pura o de L-lactida pura lleva a la síntesis de un ácido poliláctico semicristalino. Un procedimiento de síntesis que utiliza una mezcla racémica puede también llevar a un PLA heterotáctico que presenta cristalinidad utilizando unos catalizadores estereoespecíficos. Preferentemente, el ácido poliláctico presenta una cristalinidad o porcentaje de cristalinidad que va del 30 al 75%, muy preferiblemente del 40 al 60%.

Se puede determinar el porcentaje de cristalinidad del PLA por análisis calorimétrico diferencial de barrido sobre la base del cálculo de la relación de los valores de salto de Cp a Tg del producto semicristalino que se busca caracterizar y del mismo producto hecho totalmente amorfo.

Según la variante en la que la composición comprende una mezcla de poliésteres (A) y (D), el porcentaje másico de (D) con respecto a la masa de (A) y (D), expresado en masa seca, va ventajosamente de 2 a 70%, ventajosamente del 10 al 50%, preferentemente del 18 al 30%. Según otro modo de realización, el porcentaje másico de (D) con respecto a la masa de (A) y (D) es bajo, es decir que este porcentaje másico, expresado en masa seca, va del 2 al

20%, ventajosamente según este modo del 3 al 15%, por ejemplo del 4 al 10%.

Los diferentes constituyentes de la composición, en particular el almidón, así como la composición obtenida, pueden comprender humedad. Las proporciones másicas pueden expresarse en la presente solicitud en “masa seca”, es decir que el agua eventualmente comprendido en los constituyentes o la composición no se toma en consideración para el cálculo de la proporción másica, o bien en “masa húmeda”, es decir que el agua eventualmente comprendida en los constituyentes o la composición se toma en consideración para el cálculo de la proporción másica.

Según esta variante, y en particular según estas sub-variantes preferidas, es posible fabricar unas películas a partir de esta composición, por extrusión de película soplada, utilizando velocidades de producción particularmente elevadas.

Preferentemente, el poliéster o los poliésteres (A) y (D) presentan un índice de fluidez que va de 0,1 a 50 g/10 min., ventajosamente de 0,5 a 15 g/10 min. (ISO 1133, 190ºC, 2,16 kg).

La composición según la invención comprende además almidón (B) y un plastificante orgánico del almidón (C), formando los dos el almidón termoplástico.

En lo que se refiere al almidón (B), puede ser de cualquier tipo. Si se desea obtener una composición de más bajo coste, el almidón preferiblemente utilizado para la fabricación de la composición es un almidón granular, preferentemente un almidón nativo.

Se entiende aquí por “almidón granular” un almidón nativo o modificado de manera física, química o por vía enzimática, que ha conservado, dentro de los granulados de almidón, una estructura semicristalina similar a aquella puesta en evidencia en los granos de almidón presentes naturalmente en los órganos y tejidos de reserva de los vegetales superiores, en particular en los granos de cereales, los granos de leguminosas, los tubérculos de patata o de mandioca, las raíces, los bulbos, los tallos y los frutos. En estado nativo, los granos de almidón presentan generalmente un porcentaje de cristalinidad que varía del 15 al 45%, y que depende esencialmente del origen botánico del almidón y del tratamiento eventual que ha sufrido.

El almidón granular, colocado bajo luz polarizada, presenta una cruz negra característica, denominada cruz de Malta, típica del estado granular.

Según la invención, el almidón puede proceder de cualquier origen botánico, incluyendo un almidón granular rico en amilosis o, inversamente, rico en amilopectina (en inglés “waxy”). Puede tratarse de almidón nativo de cereales tales como el trigo, el maíz, la cebada, el tritical, el sorgo o el arroz, de tubérculos tales como la patata o la mandioca, o de leguminosas tales como el guisante y la soja, y de mezcla de tales almidones.

El almidón puede también modificarse, química o físicamente.

El plastificante orgánico del almidón (C) tiene por función hacer el almidón termoplástico.

Puede tratarse de un plastificante orgánico seleccionado entre los dioles y los polioles tales como el glicerol, los poligliceroles, los sorbitanos, el sorbitol, el manitol, y los siropes de glucosa hidrogenados, la urea, los poliéteres de masa molar inferior a 800 g/ml, y las mezclas cualquiera de estos productos, preferentemente el glicerol, el sorbitol o una mezcla de glicerol y de sorbitol.

Según la invención, la composición puede comprender unas cantidades de plastificantes relativamente importantes. Así, ventajosamente, la relación másica almidón/plastificante, expresada en masa seca, va de 90/10 a 40/60, por ejemplo de 85/15 a 40/60, ventajosamente de 85/15 a 50/50, preferentemente de 80/20 a 60/40. El intervalo de 90/10 a 40/60 puede descomponerse en dos sub-intervalos: un sub-intervalo de 90/10 a 85/15 (límites 85/15 excluidos) y un sub-intervalo de 85/15 a 40/60. Según otro modo de realización preferido, la relación másica almidón (B)/plastificante orgánico (C), expresado en masa seca, va de 90/10 a 80/20, incluso de 90/10 a 85/15 (límites 85/15 excluidos). Según este modo, se prefiere que el porcentaje másico de (D) con respecto a la masa de (A) y (D) sea bajo. Las composiciones de este modo preferido permiten transformarse posteriormente, por ejemplo en forma de película, sin que se produzca emisión de humos durante la transformación. Por otro lado, las películas obtenidas presentan excelentes propiedades mecánicas, en particular cuando la cantidad de (D) es baja.

Incluso cuando las cantidades de plastificante son importantes, la composición según la invención puede transformarse fácilmente en forma de película por extrusión soplado de funda. Puede también transformarse a alta velocidad en las variantes preferidas. La composición presenta entonces también una flexibilidad más importante.

Según la invención, la composición puede comprender unas cantidades muy variables de almidón termoplástico. Así, la cantidad másica total de poliéster (A) y de poliéster adicional opcional (D) puede ir de 35 a 75 partes, siendo estas cantidades másicas expresadas con respecto a 100 partes de la materia seca total de (A), (B), (C) y (D). Puede comprender una cantidad másica total de poliéster (A) y de poliéster adicional opcional (D) que va de 40 a 70 partes, ventajosamente en el intervalo que va de 45 a 60 partes, preferentemente en el intervalo que va de 48 a 58 partes.

La composición según la invención se puede caracterizar por una morfología que se presenta en forma de dominios

co-continuos de almidón termoplástico y de poliéster. La morfología de la composición se puede observar por microscopía electrónica de barrido.

Incluso cuando las cantidades de almidón termoplástico son importantes, la composición según la invención puede ponerse en forma de granulados, sin que estos formen ristras. En algunas proporciones tales como las definidas anteriormente, la morfología de la composición presenta unos dominios co-continuos de poliéster y de almidón termoplástico. Estas composiciones presentan una biodegradabilidad mejorada con respecto a composiciones cuyo almidón termoplástico se dispersa en una fase continua de poliéster.

Según otro modo preferido, la composición comprende una cantidad másica total de poliéster (A) y de poliéster adicional opcional (D) comprendida en el intervalo que va de 60 a 75 partes, preferiblemente de 62 a 72 partes, siendo estas cantidades másicas expresadas con respecto a 100 partes de la masa seca total de los constituyentes (A), (B), (C) y (D). Generalmente, esta composición se caracteriza por una morfología que se presenta en forma de dominios de almidón termoplástico dispersos en una matriz poliéster. Según este modo, las películas obtenidas a partir de estas composiciones presentan unas propiedades superiores de resistencia a la ruptura.

Según la invención, la composición comprende además ácido cítrico (E), yendo la cantidad másica de ácido cítrico de 0,01 a 0,45 partes, siendo esta cantidad expresada con respecto a 100 partes de la materia seca total de (A), (B), (C) y (D). Ventajosamente, la composición comprende, con respecto a 100 partes de la materia seca total de (A), (B), (C) y (D), una cantidad de ácido cítrico de 0,05 a 0,3 partes, preferiblemente de 0,06 a 0,20 partes, muy preferiblemente de 0,07 a 0,15 partes.

Como se ha indicado anteriormente, la presencia de ácido cítrico en la composición permite mejorar su homogeneidad y así mejorar las propiedades de la composición. En las proporciones de ácido cítrico seleccionadas y particularmente en las proporciones preferidas, la composición es fácil de granular, en comparación con las composiciones a base de poliéster (A) y de almidón termoplástico que comprende unas cantidades más importantes de ácido cítrico.

La composición según la invención puede también comprender unos aditivos o unos polímeros adicionales (constituyentes adicionales) o una mezcla de estos.

La composición según la invención puede también comprender, además, un agente de unión diferente del ácido cítrico, siendo este agente portador de varias funciones susceptibles de reaccionar con el poliéster y/o el almidón y/o el plastificante orgánico del almidón, pudiendo esta función seleccionarse entre las funciones ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, isocianato o epoxi.

La composición según la presente invención puede también comprender, como otro aditivo o constituyente adicional, unas cargas o unas fibras de naturaleza orgánica o inorgánica, nanométricas o no, funcionalizadas o no. Puede tratarse de sílices, de zeolitas, de fibras o de bolas de vidrio, de arcillas, de mica, de titanatos, de silicatos, de grafito, de carbonato de calcio, de talco, de nanotubos de carbono, de fibras de madera, de fibras de carbono, de fibras de polímero, de proteínas, de fibras celulósicas, de fibras ligno-celulósicas y de almidón granular no desestructurado. Estas cargas o fibras pueden permitir la mejora de la dureza, la rigidez o la permeabilidad al agua o a los gases. Preferentemente, para 100 partes de (A), (B), (C) y (D), la composición comprende de 0,1 a 200 partes de cargas y/o de fibras, siendo esta cantidad expresada con respecto a la masa seca de los diferentes constituyentes, por ejemplo de 0,5 a 50 partes. La composición puede también ser de tipo compuesto, es decir comprender grandes cantidades de estas cargas y/o fibras.

El aditivo adicional útil para la composición según la invención se puede también seleccionar entre agentes opacificantes, colorantes y pigmentos. Se pueden seleccionar entre el acetato de cobalto y los compuestos siguientes: HS-325 Sandoplast® RED BB (que es un compuesto portador de una función azo conocido también bajo el nombre de Solvent Red 195), HS-510 Sandoplast® Blue 2B que es una antraquinona, Polysynthren® Blue R, y Clariant® RSB Violet.

La composición puede también comprender como aditivo un agente de procedimiento, o “processing aid”, para disminuir la presión en la herramienta de realización. Estos agentes pueden también tener la función de agentes de desmoldeado que permite reducir la adhesión a los materiales de conformación de la composición, tales como los moldes o los cilindros de calandradoras. Estos agentes pueden seleccionarse entre los ésteres y las amidas de ácido graso, las sales metálicas, los jabones, las parafinas o las ceras hidrocarbonadas. Unos ejemplos particulares de estos agentes son el estearato de zinc, el estearato de calcio, el estearato de aluminio, las estearamidas, la erucamida, la behenamida, las ceras de abeja o de candelilla. Preferentemente, la composición comprende además un monoéster de ácido graso y de glicerol, por ejemplo el monoestearato de glicerol. Según esta variante preferida, esta composición permite la fabricación de películas menos pegajosas que unas composiciones libres de este constituyente. Preferentemente, la cantidad másica en agente de procedimiento, y en particular de monoéster de ácido graso y de glicerol, va de 0,05 a 1,7 partes, por ejemplo de 0,3 a 1,65 partes, ventajosamente de 0,5 a 1,5 partes, preferiblemente de 0,65 a 1,3 partes, siendo estas cantidades expresadas con respecto a 100 partes de la materia seca total de (A), (B), (C) y (D).

La composición según la invención puede también comprender otros aditivos tales como los agentes estabilizantes, por ejemplo los agentes estabilizantes luz, los agentes estabilizantes UV y los agentes estabilizantes térmicos, los

agentes fluidificantes, los agentes retardantes de llama y los agentes antiestáticos. Puede también comprender unos antioxidantes primarios y/o secundarios. El antioxidante primario puede ser un fenol estéricamente impedido tales como los compuestos Hostanox® 0 3, Hostanox® 0 10, Hostanox® 0 16, Ultranox® 210, Ultranox®276, Dovernox® 10, Dovernox® 76, Dovernox® 3114, Irganox® 1010, Irganox® 1076. El antioxidante secundario puede ser unos compuestos fosforados trivalentes tales como Ultranox® 626, Doverphos® S-9228, Hostanox® P-EPQ, o l'Irgafos® 168.

La composición puede comprender además un polímero adicional, diferente de los poliésteres (A) y (D). Este polímero se puede seleccionar entre las poliamidas, el poliestireno, los copolímeros de estireno, los copolímeros estireno-acrilonitrilo, los copolímeros estireno-acrilonitrilo-butadieno, los polimetacrilatos de metilo, los copolímeros acrílicos, los (poli(éter-imidos), los polióxidos de fenileno tales como el polióxido de (2,6-dimetilfenileno), los polisulfatos de fenileno, los poli(éster-carbonatos), los policarbonatos, las polisulfonas, las polisulfonas éteres, los poliéter cetona y las mezclas de estos polímeros.

La composición puede también comprender, como polímero adicional, un polímero que permite mejorar las propiedades al choque del polímero, en particular las poliolefinas funcionales tales como los polímeros y copolímeros de etileno o de propileno funcionalizados, unos copolímeros núcleo-corteza o unos copolímeros de bloque.

Las composiciones según la invención pueden también comprender unos polímeros de origen natural, tales como la celulosa, los quitosanos, los alginatos, los carragenanos, el agar-agar, las proteínas tales como el gluten, las proteínas de guisante, la caseína, el colágeno, la gelatina, la lignina, pudiendo estos polímeros de origen natural modificarse o no física o químicamente.

Según una variante de la invención, la composición comprende, en masa seca:

* de 10 a 80 partes de al menos un poliéster (A), preferentemente de 30 a 65 partes, muy preferiblemente de 30 a 50 partes;

* de 5 a 50 partes de al menos un almidón (B), preferentemente de 20 a 40 partes;

* de 5 a 50 partes de al menos un pastificante orgánico (C) del almidón, preferentemente de 10 a 35 partes;

* opcionalmente de 1 a 70 partes de poliéster adicional (D), preferentemente de 5 a 35 partes;

siendo la suma de las cantidades de constituyentes (A), (B), (C) y (D) 100 partes;

comprendiendo la composición además:

* de 0,01 a 0,45 partes de ácido cítrico (E), ventajosamente de 0,05 a 0,3 partes, preferiblemente de 0,6 a 0,20 partes, muy preferiblemente de 0,07 a 0,15 partes;

* opcionalmente, de 0,01 a 200 partes de constituyentes adicionales seleccionados entre los aditivos y los polímeros diferentes de (A), (B), (C), (D) y (E).

La composición según la invención se puede fabricar utilizando un procedimiento de fabricación que comprende:

▪ una etapa de introducción a) en un sistema mezclador de constituyentes que comprende al menos un poliéster (A) alifático tal como se ha definido anteriormente, al menos un almidón (B), al menos un plastificante orgánico del almidón (C), opcionalmente uno o varios poliésteres adicionales (D), al menos ácido cítrico (E) y eventualmente agua;

▪ una etapa de mezcla b) en la que los constituyentes se mezclan de manera termomecánica para obtener la composición termoplástica;

▪ una etapa de recuperación c) de la composición termoplástica.

Evidentemente, se puede hacer variar las cantidades de los diferentes constituyentes a fin de obtener las composiciones descritas anteriormente. En el caso en el que se utilizan constituyentes que comprenden humedad, el experto en la materia puede fácilmente, a fin de realizar el procedimiento, determinar las cantidades másicas de los diferentes constituyentes en masa húmeda a introducir en el sistema mezclador, midiendo previamente la humedad en cada constituyente, por ejemplo efectuando un ensayo utilizando el método de Karl-Fisher, con el fin de obtener las composiciones en las proporciones descritas anteriormente. A título de ilustración, se encuentra, en la parte Ejemplos, la descripción de composiciones expresadas en masa seca, con las cantidades de cada uno de los constituyentes utilizados durante el procedimiento que son, por su parte, expresadas en masa húmeda.

Para preparar la composición, se puede en particular utilizar el procedimiento descrito en el documento WO 2010/010282A1.

El sistema mezclador puede comprender un sistema de secado, por ejemplo un sistema de extracción de los volátiles tal como una bomba al vacío. En este caso, se puede disminuir la humedad de la composición al final del

procedimiento, en comparación con la humedad total en los constituyentes introducidos en la etapa a).

Preferentemente, la humedad de la composición se ajusta a fin de estar comprendida entre el 2,5 y el 9% con respecto a la masa total (en consecuencia húmeda) de los constituyentes introducidos en la etapa a).

Ventajosamente, el procedimiento comprende al menos una etapa de secado, de manera que la humedad de la composición esté comprendida entre el 0,2 y el 1,4%. Preferentemente, la mezcla de la etapa b) se realiza simultáneamente a la etapa de secado, por ejemplo conectando una bomba al vacío al reactor. El procedimiento puede también comprender una etapa distinta de secado, que tiene lugar después de la etapa de recuperación c).

Según la invención, la temperatura de mezcla durante la etapa b) va ventajosamente de 90 a 210ºC, preferiblemente de 110 a 190ºC.

La mezcla de los constituyentes de la composición puede llevarse a cabo bajo atmósfera inerte.

En lo que se refiere al sistema mezclador, puede tratarse de mezcladores internos de palas o rotores, de mezcladores externos, de extrusoras mono-tornillo, de doble tornillo co-rotativas o contrarrotativas. Preferentemente, la etapa de mezcla b) se realiza en una extrusora, en particular utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotativa. Por extrusión, la etapa de introducción a) de los diferentes constituyentes de la composición puede llevarse a cabo con la ayuda de tolvas de introducción situadas a lo largo de la extrusora.

Cuando se realiza la mezcla por extrusión, la composición recuperada en la etapa c) está en forma de una varilla de polímero.

Preferentemente, el procedimiento de fabricación comprende, además, una etapa de granulación d) de la composición recuperada en la etapa c). Al final de esta etapa de granulación d), se obtienen unos granulados de composición.

Esta etapa de granulación puede llevarse a cabo mediante cualquier tipo de granulador, por ejemplo bajo anillo de agua, bajo agua o de varillas. La composición recuperada puede granularse muy fácilmente, sin formación de ristras.

La invención se refiere también a granulados de la composición según la invención o susceptible de obtenerse por el procedimiento descrito anteriormente.

La invención se refiere también a un artículo que comprende la composición según la invención.

Este artículo puede ser de cualquier tipo y obtenerse utilizando las técnicas clásicas de transformación.

Puede tratarse, por ejemplo, de fibras o de hilos útiles a la industria textil u otras industrias. Estas fibras o hilos pueden tejerse para formar tejidos o también no tejidos.

El artículo según la invención puede también ser una película, una hoja. Estas películas u hojas pueden fabricarse mediante las técnicas de calandrado, de extrusión de película en plano, de extrusión de película soplada.

La invención se refiere en particular a un procedimiento de fabricación de película por soplado de película que comprende

* una etapa de extrusión de la composición o de granulados según la invención para formar una composición fundida;

* una etapa de formación de una película por soplado de la composición fundida obtenida en la etapa anterior;

* una etapa de recuperación de una película.

Ventajosamente, la velocidad de tirada es superior a 5 m/s, preferentemente superior a 10 m/s. Las composiciones según la invención, en particular en las variantes preferidas, permiten conservar excelentes velocidades de producción y obtener unas velocidades de tirada elevadas, en particular cuando la composición comprende ácido poliláctico semicristalino como poliéster (D).

El artículo según la invención puede también ser un recipiente para transportar unos gases, unos líquidos y/o unos sólidos. Puede tratarse de botellas, por ejemplo de botellas de agua gaseosa o no, de botellas de zumo, de botellas de soda, de bombonas, de botellas de bebidas alcohólicas, de frascos, por ejemplo de frascos de medicamento, de frascos de productos cosméticos, unos platos, por ejemplo para platos cocinados, platos para microondas o también tapas. Estos recipientes pueden ser de cualquier tamaño. Pueden fabricarse por extrusión por soplado, termoformación o inyección por soplado.

Los artículos pueden también ser unos artículos multicapas, de las cuales al menos una capa comprende la composición según la invención. Estos artículos pueden fabricarse mediante un procedimiento que comprende una etapa de co-extrusión en el caso en el que los materiales de las diferentes capas se ponen en contacto en estado fundido. A título de ejemplo, se pueden citar las técnicas de co-extrusión de tubo, co-extrusión de perfilado, co-extrusión por soplado (en inglés “blowmolding”) de botella, de frasco o de depósito, generalmente agrupados bajo el término de co-extrusión por soplado de cuerpos huecos, co-extrusión por hinchado denominado también soplado de

película (en inglés “film blowing”) y coextrusión en plano (en inglés “cast coextrusion”).

Pueden también fabricarse según un procedimiento que comprende una etapa de aplicación de una capa de composición al estado fundido sobre una capa a base de polímero orgánico, de papel, de metal o de composición adhesiva en estado sólido. Esta etapa se puede realizar por prensado, por sobremoldeado, estratificación o laminado (en inglés “lamination”), extrusión-laminado, recubrimiento (en inglés “coating”), extrusión-recubrimiento o revestimiento.

La invención se ilustrará ahora en los ejemplos siguientes. Se precisa que estos ejemplos no limitan en nada la presente invención.

EJEMPLOS

Constituyentes

Los constituyentes de las diferentes composiciones ejemplificadas son presentados a continuación.

Poliésteres:

(A): Poliéster alifático de condensación de ácido succínico, de ácido adípico y de 1,4-butanodiol, temperatura de fusión de 95ºC, de índice de fluidez igual a 1,2 g/10 min.

(D): Poli(ácido láctico) semicristalino (contenido en ácido L-láctico igual al 95,7 mol. %, contenido en ácido D-lactico igual al 4,3% mol., temperatura de fusión de 150ºC, de índice de fluidez igual a 2,6 g/10 min.).

(B): Almidón de trigo (que contiene un 12,5% de agua)

(C): Plastificante

Plastificante a: Mezcla de glicerol y de sorbitol que contiene un 16% de agua con la repartición en masa seca glicerol = 60%, Sorbitol = 40%

Plastificante b = glicerol

(E): Ácido cítrico

Constituyentes adicionales/aditivos

MGS = Monoestearato de glicerol

Procedimiento de fabricación de la composición

Las composiciones según la invención y comparativas se realizaron con la ayuda de una extrusora de marca Leistritz, ZSE27MAXX60D, diámetro 28, longitud L/D = 60, para un caudal de: 20 kg/h.

- perfil de temperatura (quince zonas de calentamiento Z1 a Z15, temperatura en ºC): 20/60/60/80/90/110/130/130/180/160/180/150/130/130/130 con una velocidad de tornillo variable de 200 rpm a 400 rpm.

En el caso en el que la composición considerada comprende un poliéster adicional (D), se realiza una mezcla física de los granulados de los poliésteres (A) y (D) previamente a la introducción en la extrusora.

Durante el procedimiento, se introduce en la extrusora:

- la mezcla de los poliésteres (A) y (D) adicional en la tolva principal de la extrusora, después de lo cual dicha mezcla atraviesa el conjunto de las zonas de calentamiento de la extrusora,

- el plastificante del almidón (C) a nivel de la zona Z3 (9 a 12 D),

- el almidón, así como eventualmente el ácido cítrico y el monoestearato de glicerol a nivel de la zona Z4 (13 a 16 D).

Un vacío parcial está aplicado en zona Z 9 (33-36 D) y en zona 11 (41-44 D) (vacío de 100 mbares) que permite eliminar el agua.

Los granulados se obtienen mediante un sistema clásico de granulación bajo agua.

Los granulados se secan en una secadora de cesta durante 2 horas a 80ºC. Se efectúa un ensayo de humedad mediante el método de Karl-Fisher. Todas las composiciones obtenidas presentan una humedad de aproximadamente el 0,5%.

Detalle de las composiciones

Las composiciones según la invención y comparativas se han realizado utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Las cantidades de los diferentes constituyentes introducidos en la extrusora aparecen en la tabla 1. Las proporciones de todos los constituyentes se dan con respecto a la masa húmeda de la suma de los constituyentes (A), (B), (C) y (D) adicional.

A fin de facilitar la lectura, se precisa en la columna titulada “TYPE” de cada una de las tablas siguientes si la composición es una composición según la invención (EX) o una composición comparativa (CP).

Tabla 1: proporción de los constituyentes de las composiciones en masa húmeda introducidos en la extrusora

Ejemplo	TYPE	(A)	(D)	(B)	(C)	(E)	(MGS)
1	CP	44,28	0	33,43	22,29[a]	0	0
2	EX	44,28	0	33,43	22,29[a]	0,09	0
3	EX	44,28	0	33,43	22,29[a]	0,18	0
4	EX	44,28	0	33,43	22,29[a]	0,28	0
5	CP	44,28	0	33,43	22,29[a]	0,46	0
6	CP	44,28	0	33,43	22,29[a]	0,64	0
7	CP	44,28	0	33,43	22,29[a]	0,91	0
8	CP	31	13,28	33,43	22,29[a]	0	0,28
9	EX	31	13,28	33,43	22,29[a]	0,07	0,28
10	EX	31	13,28	33,43	22,29[a]	0,09	0,28
11	EX	31	13,28	33,43	22,29[a]	0,18	0,28
12	EX	31	13,28	33,43	22,29[a]	0,28	0,28
13	CP	37,03	15,87	30,62	16,49 [b]	0	0,95
14	CP	33,52	14,36	33,88	18,24 [b]	0	0,95
15	CP	32,12	13,77	35,17	18,94[b]	0	0,95
16	CP	30,04	12,87	37,11	19,98[b]	0	0,94
17	CP	26,59	11,4	40,31	21,71 [b]	0	0,94
18	EX	37,03	15,87	30,62	16,49 [b]	0,1	0,95
19	EX	33,52	14,36	33,88	18,24 [b]	0,09	0,95
20	EX	32,12	13,77	35,17	18,94[b]	0,09	0,95
21	EX	30,04	12,87	37,11	19,98[b]	0,09	0,94
22	EX	26,59	11,4	40,31	21,71 [b]	0,09	0,94

[a]: plastificante a utilizado

[b]: plastificante b utilizado

En la tabla 2, se expresan las proporciones en peso de los diferentes constituyentes de la composición recuperada en forma de granulados secados, expresándose estas cantidades con respecto a 100 partes de la masa seca total de (A), (B), (C) y (D).

Tabla 2: proporción de los constituyentes de las composiciones secas

Composición	TYPE	(A)	(D)	(B)	(C)	(E) Ácido cítrico	Aditivo (MGS)
1	CP	48	0	31,7	20,3[a]	0	0
2	EX	48	0	31,7	20,3[a]	0,1	0
3	EX	48	0	31,7	20,3[a]	0,2	0
4	EX	48	0	31,7	20,3[a]	0,3	0
5	CP	48	0	31,7	20,3[a]	0,5	0
6	CP	48	0	31,7	20,3[a]	0,7	0
7	CP	48	0	31,7	20,3[a]	1	0
8	CP	33,6	14,4	31,71	20,29[a]	0	0,3
9	EX	33,6	14,4	31,71	20,29[a]	0,08	0,3
10	EX	33,6	14,4	31,71	20,29[a]	0,1	0,3
11	EX	33,6	14,4	31,71	20,29[a]	0,2	0,3
12	EX	33,6	14,4	31,71	20,29[a]	0,3	0,3
13	CP	38,5	16,5	27,86	17,14[b]	0	1
14	CP	35	15	30,95	19,05[b]	0	1
15	CP	33,6	14,4	32,19	19,81 [b]	0	1
16	CP	31,5	13,5	34,05	20,95 [b]	0	1
17	CP	28	12	37,14	22,86[b]	0	1
18	EX	38,5	16,5	27,86	17,14[b]	0,1	1
19	EX	35	15	30,95	19,05[b]	0,1	1
20	EX	33,6	14,4	32,19	19,81 [b]	0,1	1
21	EX	31,5	13,5	34,05	20,95 [b]	0,1	1
22	EX	28	12	37,14	22,86[b]	0,1	1
[a]: Plastificante a utilizado [b]: Plastificante a utilizado							

Caracterización de las composiciones 1 a 7

Los ejemplos 1 a 7 demuestran los beneficios de la composición según la invención: se comparan así diferentes composiciones, que difieren únicamente por la cantidad de ácido cítrico empleada.

Las morfologías de las composiciones se observaron en microscopio electrónico de barrido y las imágenes de las composiciones 1, 3 y 7 se reproducen en la Figura 1. Se determina también el tamaño de los canales de almidón termoplástico con la ayuda de las fotografías MEB y detallado en la tabla 3.

Las propiedades de las composiciones de estos ejemplos se agrupan en la tabla 3.

Tabla 3: Efecto de la cantidad de ácido cítrico empleado sobre la calidad del extruido y sobre la morfología de las composiciones

Composición	TYPE	Granulación	Depósito hilera	Regularidad de la varilla	Diámetro medio de los canales formados por la fase almidón plastificado
1	CP	++	++	--	2 µm< <10 µm
2	EX	++	++	-	2 µm< <7 µm
3	EX	+	+	+	1 µm< <4 µm
4	EX	+	+	+	0 µm< <3 µm
5	CP	-	-	++	0 µm< <2 µm
6	CP	-	-	++	0 µm< <1,5 µm
7	CP	-	-	++	0 µm< <1,5 µm

Granulación

++: Ningún granulado pegado

+: algunos granulados se pegan los unos sobre los otros

-: aglomerados de granulados (ristras)

Depósito hilera

++: Ningún depósito

+: Algunos depósitos

-: Depósitos importantes

Regularidad de la varilla

++: Lisa

+: Algunas rugosidades

-: Rugosa

--: Muy rugosa

Las composiciones de los ejemplos, en las que la cantidad másica de ácido cítrico varía de 0 a 1 parte con respecto a 100 partes de la masa seca total de (A), (B), (C) y (D), muestran que:

- el uso de ácido cítrico permite mejorar la compatibilidad entre la fase poliéster y la fase almidón plastificado. Esta mejor compatibilidad entre las fases se ilustra por la disminución del tamaño de los canales formados por el almidón plastificado. En efecto, con un contenido en almidón plastificado idéntico, cuando más finos son los canales, más importante es la superficie de contacto entre las fases poliéster y amilácea.

- sin embargo, estos resultados muestran que no es suficiente disminuir el tamaño de los dominios de almidón termoplástico para mejorar las propiedades de la composición. El uso de ácido cítrico tiene un fuerte impacto sobre las propiedades del polímero fundido en la salida de la extrusora. En efecto, según la tabla 3, la utilización de ácido cítrico permite mejorar la regularidad de la varilla reduciendo al mismo tiempo fuertemente la presencia de depósito sobre la hilera. Pero el ácido cítrico conlleva también unas dificultades a granular cuando se emplea en proporciones de 0,5 partes o más.

Caracterización de las composiciones 8 a 12

Estas composiciones difieren de las composiciones descritas en los ejemplos 1 a 7 por que contienen un poliéster adicional (D)(el ácido poliláctico). Las composiciones 8 a 12 difieren entre sí por la elección de la cantidad de ácido cítrico empleado.

En la tabla 4, se indica la capacidad de la varilla obtenida después de la extrusión para granularse.

Los granulados de las composiciones se transforman en películas sobre una extrusora sopladora de marca COLLIN (diámetro 20, longitud L/D = 18, cinco zonas de calentamiento Z1 a Z5) utilizando el perfil de temperatura siguiente

(160ºC/160ºC/160ºC/160ºC/160ºC) y velocidad de tornillo de 60 rpm.

En la tabla 4 aparece también la velocidad máxima de fabricación de película de la composición, determinándose ésta con respecto a la velocidad máxima de funcionamiento de la extrusora hinchadora. También se han caracterizado y detallado las propiedades mecánicas y el aspecto de las películas obtenidas. Por película heterogénea, se entiende una película cuyo grosor y/o translucidez de la película es variable; por película homogénea, se entiende una película que presenta un grosor y una translucidez constante.

Tabla 4: Efecto de la cantidad de ácido cítrico empleado: comportamiento durante la realización por extrusión hinchamiento y propiedades mecánicas de las composiciones en forma de probetas recortadas en una película de 50 μm.

Composición	TYPE	Granulación	Velocidad de realización (m/s)	Aspecto de la película	Películabilidad global	Módulo (MPa)	Alargamiento a la ruptura (%)	Tensión a la ruptura (MPa)
8	CP	++	13	Película heterogénea	-	Película mala, ninguna medición de propiedades mecánicas		
9	EX	++	13	Película homogénea	+	299	278	20.8
10	EX	++	13	Película homogénea	++	294	268	18
11	EX	+	9,5	Película homogénea	0	246	199	15.3
12	EX	+	6	Película homogénea	0	241	184	14.7

Anotación de la peliculabilidad

++: ningún problema de estabilidad de burbuja

+: ningún problema de estabilidad después de la reducción de la velocidad de realización

0: Burbuja ligeramente inestable después de la reducción de la velocidad de realización

-: Burbuja inestable, incluso después de la reducción de la velocidad de realización

Las composiciones de los ejemplos 8 a 12, en los que el contenido en ácido cítrico varía de 0 a 0,3 partes en masa con respecto a 100 partes de la masa seca total de (A), (B), (C) y (D), muestran que:

- el uso de ácido cítrico conlleva una disminución de los valores de módulo y de alargamiento a la ruptura a partir de 0,2 partes. Para unos contenidos inferiores a 0,2 partes de ácido cítrico, las propiedades mecánicas son estables.

- el uso de ácido cítrico a un porcentaje superior o igual a 0,2 partes provoca una disminución de la velocidad de realización de la película. Por otro lado, la no utilización de ácido cítrico conlleva la formación de una película muy heterogénea.

El uso de ácido cítrico en proporciones comprendidas entre 0,08 y 0,18 partes permite, para las fórmulas descritas en los ejemplos 8 a 12, obtener las mejores calidades de granulación, de realización y de propiedades de uso de las películas.

Caracterización de las composiciones 13 a 22

Las composiciones de los ejemplos 13 a 22 difieren de las composiciones descritas en los ejemplos 1 a 12 por que el plastificante del almidón empleado es el glicerol. Estas composiciones difieren entre sí por 1) la cantidad de almidón plastificado empleado así como 2) el porcentaje de ácido cítrico.

Estas composiciones se han transformado en forma de película según el protocolo descrito anteriormente. En la tabla 5 aparece la velocidad máxima de fabricación de película de la composición. Las propiedades mecánicas y el aspecto de las películas obtenidas se caracterizaron y detallaron también.

Tabla 5: efecto de las cantidades de almidón plastificado y de ácido cítrico empleadas

Composición	TYPE	Velocidad de realización (m/s)	Aspecto de la película	Capacidad global de formar película	Módulo (MPa)	Alargamiento a la ruptura (%)	Tensión a la ruptura (MPa)
13	CP	13	Película heterogénea	Mala	149	263	17
14	CP	13	Película heterogénea	Mala	131	195	16
15	CP	4,5	Película heterogénea	Mala	Película mala, sin medición de propiedades mecánicas		
16	CP	4,5	Película heterogénea	Mala			
17	CP	2,3	Película heterogénea	Mala			
18	EX	13	Película homogénea	Excelente	250	405	35
19	EX	13	Película homogénea	Excelente	235	475	34
20	EX	13	Película homogénea	Excelente	203	325	31
21	EX	13	Película homogénea	Excelente	166	290	23
22	EX	11	Película homogénea	Media	147	265	18

Las composiciones de la tabla 5, en las que la cantidad másica de ácido cítrico es de 0 o 0,1 parte y el contenido en almidón plastificado varía de 45 partes a 60 partes, expresándose estas cantidades o contenidos con respecto a 100 partes de la materia seca total de (A), (B), (C) y (D), muestran que:

- el uso de ácido cítrico a una altura de 0,1 parte permite obtener una muy buena capacidad de formar película de las formulaciones que contienen entre el 45% y 55 partes de almidón plastificado o hacer una composición que comprende 60 partes de almidón termoplástico peliculable.

- a contenido en almidón plastificado idéntico, la utilización de ácido a 0,1 parte conlleva una fuerte mejora de las propiedades mecánicas de la película (aumento del módulo, del alargamiento y de la tensión a la ruptura) y de su aspecto (película homogénea).

Conclusión

En base a unos resultados analíticos de las composiciones sin poliéster adicional (D) (tabla 3), parece que el uso de ácido cítrico permite mejorar la compatibilidad de las fases amiláceas y poliéster. Permite mejorar también la calidad y la homogeneidad de la varilla en la salida de la extrusión y así el aspecto de los granulados. Sin embargo, en presencia de 0,3 partes o más de ácido cítrico, la granulación del material es más difícil, incluso imposible.

En base a unos resultados analíticos de las composiciones que comprenden el poliéster adicional (D) (tabla 4), la utilización del ácido cítrico en proporciones superiores o iguales a 0,2 partes conlleva una disminución importante de la capacidad del material a formar película a alta velocidad.

En base a unos resultados analíticos de las composiciones 13 a 22 (tabla 5), parece claramente que el uso de ácido cítrico a una altura de 0,1 parte conlleva una mejora importante de la calidad y de las propiedades mecánicas de las películas extruidas, y esto sobre un amplio intervalo de contenidos en almidón plastificado.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

• al menos un poliéster (A) alifático que comprende unos dioles que contienen al menos el etilenglicol, el 1,4-butanodiol o sus mezclas y unos diácidos que contienen al menos el ácido succínico, el ácido adípico, o sus mezclas;

• al menos un almidón (B);

• al menos un plastificante orgánico (C) del almidón;

• opcionalmente un poliéster adicional o una mezcla de poliésteres adicionales (D) diferentes del poliéster (A);

caracterizada por que la composición comprende además el ácido cítrico (E), yendo la cantidad másica de ácido cítrico de 0,01 a 0,45 partes con respecto a 100 partes de la masa seca total de (A), (B), (C) y (D).

2. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que la cantidad másica de ácido cítrico (E) va de 0,05 a 0,3 partes, preferiblemente de 0,06 a 0,20 partes, muy preferiblemente de 0,07 a 0,15 partes con respecto a 100 partes de la masa seca total de (A), (B), (C) y (D).

3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además el poliéster adicional o la mezcla de poliésteres adicionales (D), preferiblemente el ácido poliláctico.

4. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el porcentaje másico de (D), con respecto a la masa de (A) y (D), expresado en masa seca, va del 2 al 70%, ventajosamente del 10 al 50%, preferentemente del 18 al 30%.

5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la cantidad másica total de poliéster (A) y de poliéster adicional (D) comprendida en el intervalo que va de 35 a 75 partes, por ejemplo que va de 40 a 70 partes, ventajosamente en el intervalo que va de 45 a 60 partes, preferentemente en el intervalo que va de 48 a 58 partes, expresándose estas cantidades másicas con respecto a 100 partes de la masa seca total de los constituyentes (A), (B), (C) y (D).

6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además un monoéster de ácido graso y de glicerol, por ejemplo un monoestearato de glicerol.

7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación másica almidón/plastificante, expresada en masa seca, va de 90/10 a 40/60, ventajosamente de 85/15 a 50/50, preferentemente de 80/20 a 60/40.

8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el plastificante orgánico se selecciona entre los dioles y los polioles tales como el glicerol, los poligliceroles, los sorbitanos, el sorbitol, el manitol, y los siropes de glucosa hidrogenados, la urea, los poliéteres de masa molar inferior a 800 g/mol, y las mezclas cualquiera de estos productos, preferentemente el glicerol, el sorbitol o una mezcla de glicerol y de sorbitol.

9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que su morfología se presenta en forma de dominios co-continuos de almidón termoplástico y de poliéster.

10. Procedimiento de fabricación de una composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende:

▪ una etapa de introducción a) en un sistema mezclador de constituyentes que comprende al menos un poliéster (A) alifático que comprende unos dioles que contienen al menos el etilenglicol, el 1,4-butanodiol o sus mezclas y unos diácidos que contienen al menos el ácido succínico, el ácido adípico o sus mezclas, al menos un almidón (B), al menos un plastificante orgánico del almidón (C), opcionalmente uno o varios poliésteres adicionales (D), ácido cítrico (E) y eventualmente agua;

▪ una etapa de mezcla b) en la que los constituyentes se mezclan de manera termomecánica para obtener la composición termoplástica;

▪ una etapa de recuperación c) de la composición termoplástica.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que:

• la cantidad de agua se ajusta para que la humedad de los constituyentes introducidos en la etapa a) esté comprendida entre el 2,5 y el 9%;

• la mezcla de la etapa b) se realiza simultáneamente con un secado, de manera que la humedad de la composición recuperada en la etapa c) esté comprendida entre el 0,2 y el 1,4%.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por que la temperatura de mezcla durante la etapa b) va de 90 a 210°C, ventajosamente de 110 a 190°C.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que el sistema mezclador es una extrusora.

14. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende además una etapa de granulación d) de la composición recuperada en la etapa c).

15. Granulado de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9 o susceptible de obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 14.
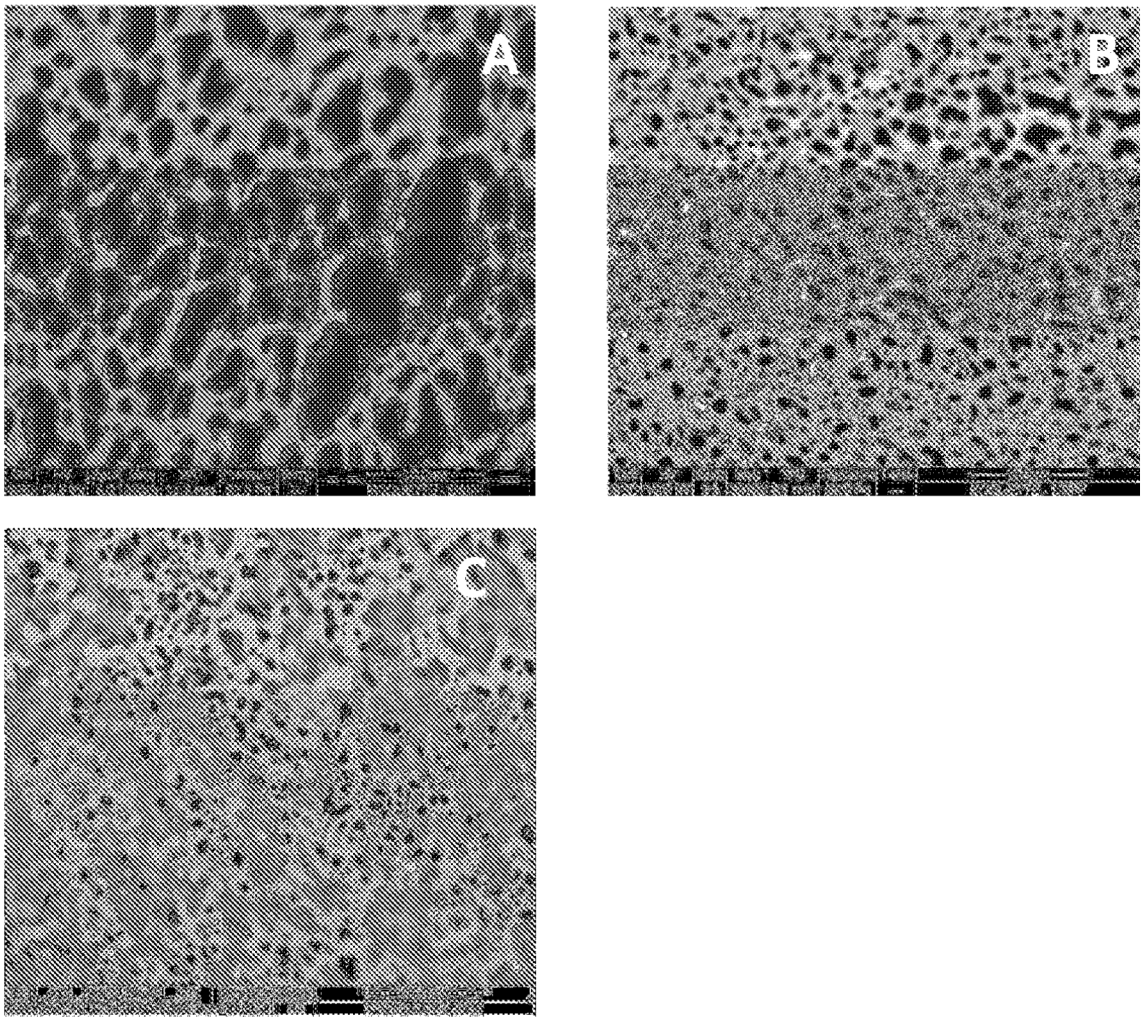
Figura 1