

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 279**

51 Int. Cl.:

C08K 5/09	(2006.01)
C11C 1/10	(2006.01)
C08L 27/06	(2006.01)
C08L 67/00	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2015 PCT/FR2015/050533**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132530**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2015 E 15714569 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 3114163**

54 Título: **Composición modificadora de las propiedades mecánicas de un polímero termoplástico**

30 Prioridad:

04.03.2014 FR 1451772

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.07.2019

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
AGRONOMIQUE (INRA) (25.0%)
147, rue de l'Université
75007 Paris, FR;
CNAM-CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS
ET METIERS (25.0%);
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU
VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT (25.0%) y
INSTITUT DES CORPS GRAS (25.0%)**

72 Inventor/es:

**DUCRUET, VIOLETTE;
RUELLAN, ALEXANDRE;
DOMENEK, SANDRA;
GUINAULT, ALAIN;
SOLLOGOUB, CYRILLE;
ALFOS, CARINE;
CHOLLET, GUILLAUME y
DELAMOUR, ANNE-CHRYSTELLE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 721 279 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición modificadora de las propiedades mecánicas de un polímero termoplástico

Campo de la invención

5 La invención se refiere al campo de los aditivos de materiales termoplásticos. En particular, la utilización se refiere a la utilización de ácidos grasos libres, particularmente en forma de un condensado de desodorización de aceite vegetal, para mejorar las propiedades mecánicas de materiales termoplásticos. La invención se refiere también a un procedimiento de obtención materiales plásticos con propiedades mecánicas mejoradas, así como a materiales termoplásticos y productos derivados que poseen dichas propiedades.

Contexto de la invención

10 Existe actualmente una preocupación creciente en materia de medio ambiente. Esta tendencia se plasma en un desarrollo industrial considerable de materiales plásticos biodegradables. Paralelamente, con el agotamiento progresivo de los recursos fósiles, el desarrollo de materiales de origen biológico sustitutivos es también una preocupación principal.

15 Estos materiales basados en polímeros biodegradables y/o de fuentes biológicas o de mezclas de polímeros biodegradables y/o de fuentes biológicas deben poseer no obstante rendimientos iguales o superiores a los materiales sintéticos comúnmente utilizados con el fin de que sean competentes. Por tanto, con el fin de que puedan ser explotados a gran escala, el material final formulado debe tener propiedades físicas que respondan a las exigencias de una producción industrial y de una utilización por los consumidores.

20 La solución más habitualmente utilizada para mejorar los rendimientos mecánicos de los materiales plásticos y, particularmente, el alargamiento a la rotura, denominado también ductilidad, consiste en la adición a la resina de polímeros de aditivos, también llamados plastificantes, por ejemplo, ftalatos, citratos, adipatos, estearatos, benzoatos, epóxidos, etc., que permiten generar un producto flexible, resistente y más fácil de manipular.

25 No obstante, los plastificantes actualmente empleados en la industria de los polímeros son generalmente de origen petroquímico, de forma que esta adición no permite conservar la biodegradabilidad del producto y/o disminuye el contenido de carbono de origen biológico del material final y, además de esto, un plastificante es habitualmente añadido en una cantidad elevada (entre 10 y 30% en peso con respecto al peso total del material).

Además, la adición de un plastificante a un material polímero tiende a disminuir su temperatura de transición vítrea, así como diversas magnitudes mecánicas como el módulo de Young o la resistencia elástica y/o la resistencia a la rotura, características físicas del material que se muestran limitantes en ciertas aplicaciones.

30 Además, numerosos plastificantes son tóxicos para el hombre o el animal, de forma que su utilización, particularmente en materiales destinados al contacto alimentario, es sometida a una regulación estricta a nivel europeo. En particular, los riesgos asociados a la utilización de una sustancia química que entra en la composición de un embalaje, desde el punto de vista de la exposición del consumidor (migración, exposición, etc.) y de su toxicidad, deben ser evaluados de forma muy estricta. Las sustancias autorizadas se clasifican por tanto en una lista (la Lista Positiva, Reglamento CE 1935/2004).

35 Los derivados epoxidados de ácidos grasos, como en particular el aceite de soja epoxidado, los epoxi-estearatos y el epoxi-ftalato de octilo pueden ser utilizados como plastificantes del PVC (poli(cloruro de vinilo)) o PLA (referido al poli(ácido láctico) y el poliláctido en lo que sigue del texto). No obstante, las cantidades que van a ser utilizadas son considerables y su precio muy elevado limita grandemente su utilización. Además, su eficacia como plastificantes, en particular para aumentar la ductilidad de los polímeros, no ha sido establecida. En particular, para el PLA, las ventajas en términos de alargamiento a la rotura son nulas o pequeñas (ref. 1-6), a pesar de las proporciones de aditivos cercanas a 15% en peso. Además, estos derivados epoxidados de ácidos grasos son conocidos porque se descomponen en presencia de agua y se separan del PVC.

40 Por tanto, sería deseable disponer aditivos de origen biológico y biodegradables, no tóxicos, particularmente adecuados para el contacto alimentario, que tengan propiedades plastificantes y que permitan modificar y, en función de las aplicaciones y de los polímeros implicados, mejorar las características mecánicas de un material polímero termoplástico y, particularmente, su resistencia a la rotura en términos de contracción o alargamiento. Por tanto, sería deseable disponer de aditivos que permitan mejorar el alargamiento a la rotura (es decir, aumentarlo) y/o modificar uno o varios de otros parámetros determinados en un ensayo de tracción, como el alargamiento elástico, módulo de Young, así como las resistencias elástica y a la rotura.

5 En ciertos modos de realización, es deseable aumentar la ductilidad de un material polímero, preferentemente sin modificar, o modificando poco, su módulo de Young. Estas propiedades son buscadas normalmente para ciertos polímeros cuya ductilidad es baja, como el PLA, con el fin de mejorar su resistencia al choque. En efecto, estas modificaciones permiten mejorar la capacidad de tratamiento de estos polímeros en el marco de procedimientos de utilización de tipo extrusión por inflado o extrusión por soplado de envolturas.

En otros modos de realización, es preferente disminuir el módulo de Young con el fin de obtener un material menos rígido y más flexible y/o aumentar el alargamiento elástico, con el fin de hacer variar la elasticidad del material.

Para ciertos polímeros, como el PLA, cuya temperatura de transición vítrea es próxima a 55 °C, sería igualmente deseable disponer de aditivos que no modifiquen o que modifiquen poco la temperatura de transición vítrea.

10 En ciertos modos de realización, en particular para el PLA, es también deseable que las propiedades mecánicas intrínsecas del material polímero en el que son integrados los aditivos, como el módulo de Young o la resistencia elástica, no resulten modificadas.

15 En el caso de plásticos destinados a ser transformados en un embalaje alimentario, conviene que el material plastificado posea una temperatura de transición vítrea suficientemente elevada y alejada de las temperaturas ambientales medias para evitar todos los fenómenos de "termo-adhesión" de los granulados durante su almacenamiento, o de la película sobre sí misma cuando es enrollada en forma de bobina, que es la forma comercial del material antes de su utilización en la industria del embalaje. Por otra parte, sus propiedades mecánicas intrínsecas deben corresponder a una utilización normal por los consumidores. Por tanto, la película debe poder soportar tensiones mecánicas suficientes sin romperse (alargamiento elevado a la rotura) y no debe sufrir fácilmente deformaciones irreversibles (resistencia y deformación elásticas elevadas) que podrían perjudicar al embalaje, tanto en el aspecto de la conservación del alimento como en cuanto a la estética del envasado.

20 Entre las diferentes matrices de origen biológico y biodegradables, los poliésteres muestran una buena capacidad potencial para la fabricación de materiales de embalaje. Se obtienen particularmente el poliláctido y/o el poli(ácido láctico) (cuya denominación común utilizada en lo que sigue de la presente solicitud es PLA), que están ya disponibles en el mercado en cantidades considerables. No obstante, aunque el PLA posee muchas de las exigencias para los materiales termoplásticos en cuanto a aplicaciones de embalajes, este polímero posee un bajo alargamiento a rotura, lo que limita su utilización. Por tanto, sería particularmente ventajoso disponer de aditivos que permitan la obtención de una película flexible de PLA formulada, cuyo alargamiento a la rotura estuviera grandemente mejorado, conservando siempre una temperatura de transición vítrea suficientemente superior a las temperaturas ambientales medias, así como propiedades mecánicas (módulos y resistencias) que permiten una manipulación por los consumidores sin riesgo de deterioro prematuro del embalaje de alimentario.

Compendio de la invención

35 La presente invención suministra una solución técnica a los problemas anteriormente identificados. En efecto, el solicitante ha descubierto que la adición de un material polímero termoplástico a una mezcla de ácidos grasos libres que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado, en particular en forma de condensado de desodorización de aceite vegetal, permite modificar las propiedades mecánicas de un material polímero termoplástico.

Según el polímero termoplástico utilizado, o la aplicación prevista, estas modificaciones pueden corresponder a una modificación de al menos una de las propiedades mecánicas siguientes:

- 40
- un aumento de la ductilidad (preferentemente sin modificar o modificando poco las características intrínsecas del polímero como su módulo de Young),
 - una disminución del módulo de Young (ocasionalmente asociada a una disminución de la resistencia al vertido y/o de la tensión a la rotura) o
 - un aumento de la elasticidad (aumento del alargamiento en vertido, preferentemente sin modificación significativa de las resistencias al vertido y a la rotura).
- 45

Preferentemente, la temperatura de transición vítrea es modificada poco o nada.

50 En ciertos modos de realización, en particular para PLA, PHBV o sus mezclas, la utilización según la invención permite aumentar el alargamiento a la rotura de dicho material. Paralelamente, la temperatura de transición vítrea puede ser disminuida. Este aditivo permite, preferentemente, mantener valores del módulo de Young y de resistencia al vertido en gamas compatibles con las utilidades del material como embalaje.

- Además, la presencia de ácidos grasos libres como un aditivo en el material polímero es compatible con una utilización de dicho material en contacto con alimentos. Los resultados de la presente invención demuestran en efecto que las mezclas de ácidos grasos libres procedentes del procedimiento de desodorización, utilizadas como aditivos, presentan un grado de migración inferior al umbral reglamentario, previendo así una buena estabilidad en el tiempo de estos materiales.
- 5 La utilización de estos aditivos permite conservar la biodegradabilidad de los materiales polímeros termoplásticos biodegradables. Permite también mantener o aumentar la parte de compuestos de origen biológico en los materiales polímeros termoplásticos.
- 10 La presente invención se refiere por tanto a la utilización de una composición que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado como aditivo, para modificar las propiedades mecánicas de un material polímero termoplástico (particularmente para aumentar el alargamiento a la rotura (A_R) de un material polímero termoplástico), en que el material polímero termoplástico se escoge entre una poliamida o un poliéster, y en que los ácidos grasos son ácidos grasos naturales que tienen una cadena carbonada que tiene de 4 a 36 átomos de carbono.
- 15 La invención proporciona varios modos de realización que pueden ser considerados solos o en combinación de unos con otros.
- En un modo de realización preferida, la composición comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado está comprendido en al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal. Preferentemente, dicha composición es un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- 20 La invención se refiere además a un material polímero termoplástico con aditivos que comprende al menos un polímero termoplástico escogido entre poliamidas, poliésteres del grupo de poli(tereftalato de etileno) (PET), como poli(tereftalato de etileno) glicosilado (PETG) o un poliéster biodegradable, caracterizado porque tiene aditivos de al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- 25 En ciertos modos de realización, el material polímero termoplástico comprende al menos un poliéster biodegradable y, particularmente, PLA y/o PHBV.
- En ciertos modos de realización, el material termoplástico con aditivos y, normalmente, el PLA, se caracteriza porque la proporción en peso de condensado de desodorización de aceite vegetal es de 1 a 30%, particularmente de 1 a 20% o de 5 a 30% en peso con respecto al peso total de dicho material polímero termoplástico con aditivos; presentando dicho material las propiedades mecánicas (medidas en tracción uniaxial según la norma ISO 527-2) siguientes: alargamiento a la rotura de 30 a 300%, módulo de Young superior a 1200 MPa, resistencia al vertido superior a 15 MPa, presentando también dicho material una temperatura de transición vítrea, medida mediante TMDSC (temperature modulated differential scanning calorimetry) de 40 a 90 °C, particularmente de 45 a 55 °C a presión atmosférica.
- 30 En ciertos modos de realización, el material termoplástico con aditivos según la invención está en forma de granulados o en forma de embalaje alimentario.
- 35 La invención se refiere también a un procedimiento de obtención de un material polímero termoplástico con aditivos, como se describe con anterioridad, que comprende una etapa de incorporación de aditivos de al menos un material polímero termoplástico con al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- 40 La utilización de un condensado de desodorización según la invención y/o la utilización de los procedimientos de la invención es particularmente ventajosa ya que permite aprovechar coproductos de refinado de aceite vegetal y, particularmente, la desodorización del aceite vegetal, que generalmente son eliminados. La invención describe por tanto un aditivo económico de origen biológico y biodegradable, que permite modificar las propiedades mecánicas de un material polímero.
- 45 La invención permite obtener un material plástico basado en polímeros termoplásticos cuyas propiedades mecánicas, como ductilidad, rigidez (módulo de Young), elasticidad y deformación elástica, así como alargamiento elástico y las propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea) han sido modificadas. En ciertos modos de realización, normalmente durante la incorporación de aditivos de un material basado en PLA, estas propiedades son iguales o superiores a las de materiales obtenidos con aditivos conocidos y, particularmente, de derivados del petróleo.
- 50 Además, la utilización de condensados de desodorización de aceite vegetal permite, a través de sus propiedades plastificantes y también lubricantes, disminuir las temperaturas de utilización de las películas, permitiendo no

solamente un ahorro de energía no despreciable, sino también la utilización de un procedimiento de extrusión por hinchado y/o extrusión por soplado, en particular con el PLA mezclado o no con otros polímeros (como PHBV). En efecto, la incorporación de aditivos a un condensado según la invención aumenta la elasticidad en estado fundido del polímero (melt strength) y facilita los procedimientos de extrusión por inflado o soplado.

5 En otros modos de realización, la utilización de un condensado de la invención permite disminuir la rigidez y aumentar la flexibilidad (normalmente disminuyendo el módulo de Young) y/o aumentar la capacidad de deformación (elasticidad) de ciertos materiales polímeros modificando (particularmente aumentando) el alargamiento elástico o modificando (particularmente disminuyendo) la deformación elástica. Por tanto, de forma general, la invención permite mejorar la capacidad de tratamiento de materiales polímeros.

10 Preferentemente, los aditivos de la invención modifican poco o nada la temperatura de transición vítrea del material polímero con incorporación de aditivos.

La invención se refiere finalmente a productos realizados a partir del material polímero termoplástico según la invención, por ejemplo, un embalaje alimentario.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a la utilización de una composición que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado, como aditivo, para modificar las propiedades mecánicas de un material polímero termoplástico y, por ejemplo, para aumentar el alargamiento a la rotura.

Por material polímero termoplástico se entiende un material que comprende al menos un polímero termoplástico y, opcionalmente, uno o varios compuestos adicionales. Los compuestos adicionales son, por ejemplo, colorantes,
20 materiales de carga, fibras, agentes antiestáticos, fungicidas, bactericidas, agentes estabilizantes, etc.

Preferentemente, un material polímero termoplástico comprende una proporción de polímero termoplástico de al menos 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% o 99% en peso con respecto al peso total del material.

Mediante material polímero termoplástico con aditivos se entiende un material que comprende al menos un polímero termoplástico y al menos un aditivo según la invención, es decir, que consiste en una mezcla de ácidos grasos libres que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado. Preferentemente,
25 la mezcla de ácidos grasos libres comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado en forma de un condensado de desodorización de aceite vegetal.

Los materiales polímeros termoplásticos utilizables según la invención comprenden al menos un polímero termoplástico escogido entre poliamidas (alifáticas, semiaromáticas o aromáticas) o poliésteres (alifáticos,
30 semiaromáticos o aromáticos).

Entre los poliésteres y co-poliésteres termoplásticos, se puede mencionar particularmente poli(ácido glicólico), poliláctido (PLA), poli(ácido láctico) (PLA) o uno de sus copolímeros, policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoatos (PHA), como PHBV (poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) y PHB (poli-3-hidroxibutirato) poli(adipato de etileno) (PEA), poli(succinato de etileno) (PES), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato de bipropileno)(PBA),
35 poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA), poli(adipato-co-tereftalato de butileno)(PBAT), poli(tereftalato de etilenos) (PET), en particular poli(tereftalato de etileno glicosilado) (PETG), poli(tereftalato de butileno) (PBT) o poli(tereftalato de trimetileno) (PTT).

Entre las poliamidas, se prefieren particularmente poliamidas alifáticas y, particularmente, PA11 (poliundecanamida), un polímero de origen biológico que puede ser fabricado a partir de ácido 11-aminoundecanoico (aminoácido
40 procedente del aceite de ricino).

En un modo de realización, se prefieren polímeros termoplásticos biodegradables y, en particular poliésteres y copoliésteres biodegradables, particularmente poli(ácido glicólico), poliláctido (PLA), poli(ácido láctico) (PLA) y sus copolímeros, policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoatos (PHA), poli(adipato de etileno) (PEA), poli(succinato de etileno) (PES), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato de butileno) (PBA) o poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA).
45

Entre los PHAs se pueden citar como ejemplo, PHBV o PHB que son biodegradables.

En ciertos modos de realización se utiliza una mezcla de al menos dos polímeros termoplásticos. Se utilizan preferentemente polímeros termoplásticos biodegradables. Por ejemplo, es posible utilizar una mezcla de PLA y PHA, y preferentemente una mezcla de PLA y PHBV.

Generalmente, el PLA representa de 10 a 95% y preferentemente de 50 a 95% o de 60 a 90%, o de 85 a 95% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de polímeros termoplásticos.

En un modo de realización particular, la mezcla de polímeros termoplásticos contiene PLA y de 5 a 5%, y preferentemente 10% en peso de un segundo polímero termoplástico, como PHBV.

- 5 Mediante origen biológico se entiende un compuesto, o un material, procedente de la biomasa animal o vegetal. Por definición, los condensados de desodorización de aceite vegetal según la invención son procedentes de la biomasa vegetal.

- 10 Mediante biodegradable se entiende que el polímero y, particularmente el material polímero, puede ser convertido en dióxido de carbono o metano, en agua y en biomasa bajo el efecto de los microorganismos que lo utilizan como nutriente. Preferentemente, se debe alcanzar un 90% de biodegradación en menos de 6 meses. Además, la totalidad de los residuos superiores a 2 mm debe ser inferior a 10% del peso inicial después de 3 meses de fragmentación bajo el efecto de un compost. De forma particularmente preferida, un polímero o un material polímero según la invención cumple a la norma EN 13432.

- 15 Los materiales polímeros termoplásticos de la invención y, en particular, los polímeros termoplásticos de la invención son normalmente de origen biológico, es decir, procedentes de la biomasa animal o vegetal.

- 20 En un modo de realización particularmente preferido de la invención, se utiliza poli(ácido láctico), poliláctido y/o uno de sus copolímeros. Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico, existen varias formas de PLA: poli-L-láctido (PLLA) y el producto que resulta de la polimerización de L-láctido y poli-D-láctido (PDLA), el producto de la polimerización de D-láctido. Los polímeros y/o copolímeros procedentes de la polimerización del L-láctido y el D-láctido o incluso del D,L-láctido pueden ser también utilizados. De forma general, el PLA utilizado según la invención procede de la polimerización del L-láctido con un porcentaje minoritario de D-láctido o mesoláctido.

- 25 Los ácidos grasos según la invención son ácidos grasos naturales que tienen una cadena carbonada de 4 a 36 átomos de carbono. La expresión "ácido graso libre" significa que el ácido graso no está unido covalentemente a otra molécula. En particular, el ácido graso no está esterificado. Además, los ácidos grasos libres de la invención preferentemente no están epoxidados.

Preferentemente, los ácidos grasos libres según la invención son ácidos grasos libres procedentes de aceites vegetales que comprenden, preferentemente, de 8 a 24 átomos de carbono.

- 30 Si se trata de ácidos grasos saturados, se pueden mencionar como ejemplos ácido caprílico (nº CAS 124-07-2), ácido cáprico (nº CAS 334-48-5), ácido láurico (nº CAS 143-07-7), ácido mirístico (nº CAS 544-63-8), ácido palmítico (nº CAS 57-10-3), ácido esteárico (nº CAS) 57-11-4), ácido araquídico (nº CAS 506-30-9), ácido behénico (nº CAS 112-85-6) y ácido lignocérico (nº CAS 557-59-5). Los ácidos grasos insaturados según la invención pueden ser ácidos grasos mono- o poli-insaturados. Normalmente, los ácidos grasos insaturados según la invención tienen entre 16 y 24 átomos de carbono y pueden estar en forma *cis* o *trans*. Como ejemplos, se pueden citar el ácido palmitoleico (nº CAS 373-49-9), ácido oleico (nº CAS 112-80-1) ácido erúcido (nº CAS 112-86-7), ácido nervónico (nº CAS 506-37-6), ácido eicosenoico (nº CAS 5561-99-9), ácido linoleico (nº CAS 60-33-3), ácido α -linolénico (nº CAS 463-40-1), ácido γ -linolénico (nº CAS 506-26-3), ácido dihomogamma-linolénico (nº CAS 1783-84-2), ácido araquidónico (nº CAS 50632-1), ácido eicosapentaenoico (nº CAS 10417-94-4), ácido docosahexaenoico (nº CAS 6217-54-5), ácido elaídico (nº CAS 112-79-8), ácido de Mead (nº CAS 20590-32-3), ácido miristoleico (nº CAS 544-64-9), ácido sapiénico (nº CAS 14134-46-4), ácido petioselínico (nº CAS 593-39-5), ácido trans-vacénico (nº CAS 693-72-1), ácido linolelaídico (nº CAS 506-21- 8), ácido ruménico (nº CAS 1839-11-8), ácido púnícico (nº CAS 544-729), ácido α -eloeosteárico (nº CAS 208-877-3), ácido β -eloeosteárico (nº CAS 544-73-0), ácido capílico (nº CAS 4337-71-7), ácido jacárico (nº CAS 28872-28-8), ácido caléndico (nº CAS 5204-87-5), ácido pinolénico (nº CAS 16833-54-8), ácido α -parinárico (nº CAS 18427-44-6) o ácido paulínico (nº CAS 17735-94-3). El ácido palmítico, el ácido oleico, el ácido 1-cisoleico y el ácido 2-cis-linoleico son particularmente preferidos según la invención.

- 45 Por al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado se entiende al menos un tipo de ácido graso libre saturado y al menos un tipo de ácido graso libre insaturado. Normalmente, la mezcla de ácidos grasos libres según la invención, que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado, contiene de 10 a 90% en peso de ácidos grasos saturados, con respecto al peso total de ácidos grasos libres y de 90 a 10% en peso de ácidos grasos insaturados, con respecto al peso total de ácidos grasos libres.

En ciertos modos de realización, se escogerá preferentemente una mezcla de ácidos grasos libres que contiene al menos 40% en peso de ácidos grasos libres saturados, con respecto al peso total de los ácidos grasos libres y, particularmente, de 40 a 60% o de 40 a 55% en peso de ácidos grasos libres saturados con respecto al peso total de

ácidos grasos libres. Un ejemplo de este tipo de una mezcla de ácidos grasos libres está ilustrado por los condensados de desodorización del aceite de palma que comprenden una proporción de ácidos grasos libres de 40 a 55% y, particularmente de 40 a 50% en peso con respecto al peso total de ácidos grasos libres saturados (estando representada la fracción restante por los ácidos grasos libres insaturados).

- 5 En ciertos modos de realización, se escoge una mezcla de ácidos grasos libres cuyo índice de yodo es inferior a un valor de 150, de 120, de 100, de 80, de 70 o de 60 g por 100 g de la mezcla de ácidos grasos libres. Preferentemente, el índice de yodo varía de 30 a 150 g, particularmente de 40 a 100 g por 100 g de dicha mezcla; y en ciertos modos de realización de 40 a 80 g y preferentemente de 40 a 60 g por 100 g de dicha mezcla.

- 10 El índice de yodo de un condensado de desodorización según la invención corresponde al peso de diyodo (I_2) (expresado en g) capaz de fijarse sobre las insaturaciones, o enlaces dobles, presentes en 100 g de condensado y, en particular, sobre los ácidos grasos libres insaturados. El índice de yodo puede determinado mediante el método de Wijs (norma ISO EN 3961).

- 15 Como ejemplo, un condensado de desodorización de aceite de palma según la invención posee un índice de yodo de 52 a 57 g/100 g de condensado de desodorización. Un condensado de desodorización de aceite de oliva posee un índice de yodo de 48 y 52 g/100 g de condensado; un condensado de desodorización de aceite de colza posee un índice de yodo de 110 a 120 g y preferentemente de 114 a 118 g/100 g de condensado. Finalmente, un condensado de desodorización de aceite de girasol posee un índice de yodo de 130 a 140 g, preferentemente de 134 a 138 g/100 g de condensado.

- 20 Según la invención, el material polímero termoplástico puede recibir aditivos (con el fin de obtener un material polímero termoplástico con aditivos) con una proporción en peso de una composición de ácidos grasos libres según la invención de 1 a 30%, particularmente de 1 a 20% y, más particularmente, de 1 a 15% en peso, con respecto al peso total del polímero termoplástico con aditivos dicha mezcla de ácidos grasos libres.

- 25 En ciertos modos de realización, la composición de ácidos grasos libres según la invención comprende una proporción en peso de ácidos grasos libres de 15 a 100%, particularmente de 25 a 100% en peso con respecto al peso total de la composición. En ciertos modos de realización, esta proporción en peso es superior o igual a uno cualquiera de los valores siguientes: 20; 25; 35; 40; 45; 50; 55; 60; 65; 70; 75; 80; 85; 90 o 95%. Un material polímero termoplástico por tanto puede recibir aditivos en una proporción en peso de esta composición en proporciones en peso, con respecto al peso total del polímero termoplástico con aditivos de 1 a 20%, particularmente de 1,25 a 20%, de 5 a 20%, 5 a 15%, en particular, en proporciones de 5; 10; 15 o 20% en peso.

- 30 Esta composición puede comprender también uno o varios componentes escogidos entre ácidos grasos esterificados, mono-, di- o tri-glicéridos, aldehídos, cetonas, hidrocarburos (alifáticos o de origen terpénico, como escualeno, pero también residuos de hidrocarburos policíclicos aromáticos), esteroides, tocoferoles, tocotrienoles y fitosteroides.

- 35 El contenido total de ácidos grasos (es decir, ácidos grasos libres y ácidos grasos esterificados, particularmente en forma de mono-, di- o tri-glicéridos) de una composición de ácidos grasos libres según la invención varía de 50 a 100% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 65 a 100%, de 70 a 100%, de 75 a 100%, de 80 a 100%, de 85 a 100%, de 90 a 100% o incluso de 95 a 100%. Preferentemente, también esta composición de ácidos grasos libres comprende menos de 75% de ácidos grasos esterificados (normalmente en forma de glicéridos) y preferentemente menos de 70, menos de 65, menos de 60, menos de 50, menos de 40, menos de 30, menos de 20 o incluso menos de 10% en peso de ácidos grasos esterificados, con respecto al peso total de la composición. En ciertos modos de realización, esta composición comprende menos de 35% de triglicéridos, particularmente menos de 20%, menos de 15%, menos de 10%, menos de 5% o incluso menos de 2% en peso de triglicéridos, con respecto al peso total de la composición.

- 45 En ciertos modos de realización, la composición de ácidos grasos libres según la invención puede comprender un aceite vegetal parcial o totalmente hidrogenado. Preferentemente, esta composición comprende menos de 40%, o incluso menos de 20, menos de 15, menos de 10 o incluso menos de 5% en peso de aceite vegetal parcial o totalmente hidrogenado, con respecto al peso total de la composición de ácidos grasos libres.

- 50 En un modo de realización particularmente preferido de la invención, la composición de ácidos grasos libres, como se describió con anterioridad, está en forma de un condensado de desodorización de aceite vegetal. Más particularmente, la composición de ácidos grasos libres, como se describió con anterioridad, es un condensado de desodorización de aceite vegetal.

Mediante aceite vegetal se entiende, según la invención, un aceite obtenido mediante extracción a partir de un producto vegetal. Se pueden usar según la invención, por ejemplo, condensados de desodorización obtenidos a

partir de aceite de soja, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de almendras, aceite de girasol, aceite de girasol oleico, aceite de palmiste, aceite de semillas de uva, aceite de semillas de calabaza, aceite de maíz, aceite de nueces, aceite de germen de trigo, aceite de borraja, aceite de avellana, aceite de camelina, aceite de cáñamo, aceite de Macadamia o aceite de onagra. En ciertos modos de realización, se pueden utilizar condensados de desodorización de dos o más aceites vegetales diferentes.

De forma preferida, se utilizan según la invención condensados de desodorización (o destilados de desodorización) obtenidos mediante refinado de al menos un aceite escogido entre el grupo constituido por aceite de soja, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de palmiste, aceite de girasol, aceite de semillas de uva, aceite de girasol oleico o aceite de maíz y, particularmente, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de palma y aceite de colza. En un modo de realización particular, se utiliza un condensado de desodorización, como el obtenido durante el refinado del aceite de palma.

La desodorización de un aceite, normalmente durante el refinado físico de un aceite, tiene lugar mediante destilación de ácidos grasos a temperatura elevada y bajo alto vacío, con inyección de vapor (que permite realizar el arrastre con vapor de los componentes destilados) en instalaciones tipo desodorizador, equipadas con un condensador para recuperar los ácidos grasos que se destilan. La mezcla de compuestos eliminados de aceite mediante arrastre con vapor se llama condensado de desodorización. Esta destilación con inyección de vapor seco permite eliminar mediante arrastre con vapor, aparte de los ácidos grasos, otros varios compuestos como, por ejemplo, sustancias olorosas (normalmente aldehídos o cetonas). El aceite obtenido después del refinado y, particularmente, después de la etapa de desodorización, es un aceite sin olor ni gusto desagradable, de color claro, débilmente ácido y no peroxidado.

Las diferentes etapas de un refinado químico son, normalmente:

- el desengomado con agua o acondicionamiento ácido. Los subproductos obtenidos son gomas que contienen fosfolípidos
- la neutralización química con sosa (obtención de pastas de neutralización)
- el lavado y secado (obtención de aguas de lavado)
- la etapa de decoloración (obtención de tierras decolorantes)
- la etapa de desodorización (obtención de condensados de desodorización).

En el caso de refinado físico, las etapas se limitan generalmente a:

- la etapa de desgomado con agua o acondicionamiento ácido
- la etapa de decoloración (obtención de tierras decolorantes)
- la etapa de desodorización, también denominada desacidificación o destilación (obtención de condensados de desodorización).

Los procedimientos de refinado químico y físico y las etapas de desodorización permiten la obtención de un condensado utilizable en el contexto de la presente invención se describen particularmente en la publicación "Manuel des Corps Gras" de A. Karleskind (Édition Tec et Doc Lavoisier, 1992).

Generalmente, un condensado (o destilado) de desodorización según la invención se obtiene en el transcurso de una etapa de desodorización del refinado de un aceite vegetal (denominada también desacidificación en refinado físico).

La desodorización, realizada mediante arrastre con vapor, se puede llevar a cabo en las siguientes condiciones: un intervalo de temperaturas de 180 a 230 °C en el contexto de un refinado químico o de 240 a 260 °C durante un refinado físico; bajo una presión absoluta inferior 5 mbar y generalmente de 3 a 4 mbar para el refinado químico y de 2 a 3 para el refinado físico (mediante presión absoluta se entiende la presión medida con respecto al vacío que representa el cero absoluto de presión); siendo agitado el aceite vegetal una cantidad de vapor inyectado que preferentemente de 6 a 10 kg/h, particularmente de 7,5 a 8,5 kg/h. El caudal de vapor permite una agitación óptima del aceite. Según del tipo de aparato, la cantidad de vapor inyectado puede variar de 15 a 100 kg/tonelada de aceite que va a ser desodorizado. La duración de la etapa de desodorización está en función del aceite refinado. El tiempo de residencia a la temperatura de desodorización varía normalmente de 2 a 4 horas.

Como se indicó anteriormente, un condensado de desodorización de un aceite vegetal obtenido mediante arrastre con vapor, durante el refinado físico o químico (particularmente durante un procedimiento de refinado como se describe con anterioridad) de un aceite utilizable según la invención, contiene una proporción en peso de ácidos grasos libres de 15 a 100%, preferentemente de 25 a 100% en peso con respecto al peso total del condensado.

5 Normalmente contiene, además de los ácidos grasos, una mezcla de compuestos que se eliminan también del aceite con los ácidos grasos libres, durante la desodorización del aceite. En particular, este condensado puede contener, en proporciones variables, uno o varios compuesto(s) escogido(s) entre ácidos grasos esterificados, aldehídos, cetonas, hidrocarburos (alifáticos o de origen terpénico, como escualeno, pero también residuos de hidrocarburos policíclicos aromáticos), esteroides, tocoferoles, tocotrienoles y fitoesteroides.

10 El solicitante ha descubierto en la presente invención que la mezcla compleja de los diferentes compuestos que forman el condensado de desodorización de un aceite vegetal presentaba un efecto sinérgico sobre la mejora de las propiedades mecánicas del material polímero termoplástico y, en particular, sobre el aumento del alargamiento a la rotura de dicho material termoplástico, con respecto a una composición que solo contiene una mezcla de un ácido graso libre insaturado y un ácido graso libre saturado.

15 Preferentemente, se utiliza según la invención el refinado físico, que permite obtener un contenido de ácidos grasos libres superior al del refinado químico.

Normalmente, un condensado de desodorización de aceite de palma utilizable según la invención se obtiene mediante refinado físico. Contiene una proporción en peso de al menos 90% en peso de ácidos grasos libres con respecto al peso total del condensado. Normalmente, en este condensado de desodorización, el ácido palmítico representa al menos 40% en peso con respecto al peso total de ácidos grasos totales (libres y esterificados como se describe con anterioridad) y, particularmente, de 40 a 55%, el ácido oleico al menos 30% y, particularmente, de 30 a 20 40% y el ácido linoleico al menos 5% y, particularmente, de 5 a 10%. Este condensado de desodorización de aceite de palma contiene menos de 7% de mono-, di- y triglicéridos, particularmente menos de 5% en peso con respecto al peso total del condensado.

25 Normalmente, un condensado de desodorización de aceite de oliva utilizable según la invención es obtenido mediante refinado físico, contiene una proporción en peso de al menos 35% en peso de ácidos grasos libres, con respecto al peso total del condensado. Normalmente, en este condensado de desodorización, el ácido oleico representa al menos 60% en peso, con respecto al peso total de ácidos grasos totales y, particularmente, de 60 a 75%; el ácido palmítico al menos 10% y, particularmente, de 10 a 15% en peso, con respecto al peso total de ácidos 30 grasos totales; y el ácido linoleico al menos 8% y, particularmente, 8 a 15% en peso, con respecto al peso total de ácidos grasos totales. Este condensado de aceite de oliva contiene menos de 60% de mono-, di- y triglicéridos, particularmente menos de 50% en peso, con respecto al peso total del condensado. Puede contener también una proporción en peso de esteroides de 0,5 a 3% en peso, con respecto al peso total del condensado.

35 Normalmente, un condensado de desodorización de aceite de soja utilizable según la invención es obtenido mediante refinado físico, contiene una proporción en peso de al menos 40% en peso de ácidos grasos libres con respecto al peso total del condensado. Normalmente, en este condensado de desodorización, el ácido linoleico representa al menos 45% en peso, con respecto al peso total de ácidos grasos totales y, particularmente de 45 al 55%; el ácido oleico al menos 18% y, particularmente, de 18 a 25% en peso con respecto al peso total de ácidos 40 grasos totales y el ácido palmítico al menos 10% y, particularmente, de 10 a 16% en peso, con respecto al peso total de ácidos grasos totales. Este condensado de aceite de palma contiene menos de 35% de mono-, di- y triglicéridos, particularmente menos de 30% en peso con respecto al peso total del condensado. Puede contener también una proporción en peso de hidrocarburos (que comprenden escualeno) de 5 a 15% en peso, con respecto al peso total del condensado.

45 Normalmente, un condensado de desodorización de aceite de colza utilizable según la invención es obtenido mediante el refinado físico, contiene una proporción en peso de al menos 65% en peso de ácidos grasos con respecto al peso total del condensado. Normalmente, en este condensado de desodorización, el ácido linoleico representa al menos 35% en peso con respecto al peso total de ácidos grasos totales y, particularmente, de 35 a 45%; el ácido oleico al menos 20% en peso y, particularmente, de 20 a 30% en peso, con respecto al peso total de 50 ácidos grasos totales y el ácido palmítico al menos 5% y, particularmente, de 5 a 15% en peso, con respecto al peso total de ácidos grasos totales.

El contenido de ácido graso de un condensado de desodorización de aceite vegetal puede ser determinado según la norma NF EN ISO 12966-2. La composición glicéridica puede ser determinada según la norma NF EN 14105 y/o según los métodos estándares de análisis de aceites, grasas y derivados (Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives) IUPAC 6.002. La composición de ácido graso puede ser determinada según la norma ISO 55 12966-2.

5 La utilización según la invención de condensados de desodorización de aceite vegetal como aditivos es ventajosa ya que permite aprovechar coproductos de refinado de aceites vegetales, que generalmente son eliminados como desechos del refinado. La utilización de condensados de desodorización de aceites vegetales como aditivos plastificantes, para modificar las propiedades mecánicas y, preferentemente, para aumentar la ductilidad de un material polímero termoplástico, es por tanto particularmente económica ya que, contrariamente al estado de la técnica no necesita etapas de síntesis química o de purificación dirigidas a la producción del aditivo.

10 En efecto, en la invención, los coproductos del refinado físico o químico pueden ser directamente utilizados como aditivos plastificantes de materiales polímeros y conducen a una mejora de las propiedades mecánicas de dichos materiales polímeros, particularmente un aumento de la ductilidad. Esta mejora es al menos del mismo orden de magnitud que la obtenida PLA con aditivos plastificantes tradicionales de tipo adipato (por ejemplo, adipato de dioctilo o DOA CAS nº 123-79-5), de tipo citrato (por ejemplo, citrato tri-butílico de acetilo o ATBC CAS nº 77-90-7), o incluso de tipo polietilenglicol (por ejemplo, PEG 400 CAS nº 25322-68-3), en particular para proporciones inferiores a 20% y, particularmente, inferiores a 15%.

15 La utilización de las composiciones de ácidos grasos libres, como se definen en la presente invención, como aditivos de materiales polímeros termoplásticos, en particular la utilización de los condensados de desodorización de aceite vegetal descritos, es compatible con aplicaciones en el campo alimentario de materiales polímeros con aditivos (es decir, mezclas polímeras más aditivos) obtenidos. En efecto, según ensayos de migración global de la reglamentación de la UE (Reglamento (UE) nº 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011, relativo a materiales y objetos de materia plástica destinados a estar en contacto con productos alimenticios) para tres medios simuladores de alimentos, productos realizados a partir de materiales polímeros con aditivos de la invención, particularmente PLA con aditivos (es decir, el material basado en poli(ácido láctico) o poliláctido) según la invención presentan preferentemente un grado de migración de aditivo (constituido por los compuestos de la mezcla de ácidos grasos libres según la invención) inferior o igual a 60 mg/kg de alimentos.

25 El aditivo según la invención permite por tanto modificar las propiedades mecánicas de un material polímero termoplástico. Las modificaciones obtenidas son una función del polímero termoplástico con aditivos y, por tanto, se utilizan en función de la aplicación prevista (embalaje, etc.).

Estas modificaciones pueden corresponder a una modificación de una al menos de las propiedades mecánicas siguientes:

- 30 • un aumento de la ductilidad (preferentemente modificando poco o nada las características intrínsecas del polímero como su módulo de Young),
- una disminución del módulo de Young (ocasionalmente asociada a una disminución del módulo de elasticidad y/o la resistencia a la rotura),
- un aumento del alargamiento elástico (preferentemente sin modificación significativa de la resistencia elástica y a la rotura).

35 El alargamiento a la rotura o extensión a la rotura (indicada como A o $A_R\%$) es una característica que define la capacidad de un material para alargarse antes de romperse, cuando es sometido a tracción. El $A_R\%$ se determina mediante un ensayo de tracción uniaxial, particularmente según la norma ISO 527-2.

El alargamiento elástico, o deformación en el límite de elasticidad ($A_E\%$), corresponde a la deformación mínima que genera una deformación irreversible del material, sin fractura del material.

40 El módulo de Young (E) o módulo de elasticidad (longitudinal) o incluso módulo de tracción, es la constante que asocia la resistencia a la tracción (o de compresión) y con el comienzo de la deformación de un material elástico isotrópico. Se expresa en MPa.

Estos parámetros, así como los valores de resistencia elástica (σ_E) o a la rotura (σ_R), pueden ser medidos mediante un ensayo de tracción uniaxial, según la norma ISO 527-2.

45 Por aumento del alargamiento a la rotura se entiende que el alargamiento a la rotura del material polímero con aditivos es al menos 1,5 veces, al menos 3 veces, al menos 4 veces, al menos 5 veces, al menos de 10 veces, al menos 15 veces, al menos 20 veces o al menos 30 veces más elevado que el alargamiento a la rotura del material sin aditivos mediante la composición de ácidos grasos libres de la invención y, particularmente, mediante un condensado de desodorización de aceite vegetal según la invención.

Se puede obtener, por ejemplo, un aumento del alargamiento a la rotura de al menos 1,5 veces y, particularmente, de al menos 1,8 veces con un polímero de tipo PHA, como PHBV.

5 En ciertos modos de realización y, en particular, con PLA, la utilización de un condensado de desodorización de aceite vegetal según la invención como aditivo permite obtener un material polímero termoplástico con aditivos que
 10 tiene un alargamiento a la rotura al menos igual a 20% y, particularmente, al menos igual a 30%, más particularmente al menos igual a 55%. En ciertos modos de realización, el alargamiento a la rotura, obtenido para un material polímero termoplástico con aditivos según la invención, como PLA con aditivos, es al menos igual a 130%.
 15 Estos resultados se obtienen normalmente durante la utilización, en proporciones en peso de 10 o 15%, de condensados de desodorización o de una mezcla de ácidos grasos libres según la invención, en los que las proporciones de ácidos grasos libres es al menos igual a 90%. Como ejemplo, es de al menos 180% para un material PLA con aditivos de 15% en peso de condensado de desodorización de aceite de palma, con respecto al peso total del material con aditivos. En estos modos de realización, la invención permite obtener un material polímero termoplástico con aditivos y, normalmente, de PLA con aditivos, cuyo alargamiento a la rotura es de 30 a 300% y, particularmente, de 50 a 300%. En ciertos modos de realización, la incorporación de aditivos a un material polímero termoplástico con la mezcla de ácidos grasos libres, generalmente en forma de una composición de ácidos grasos libres y, particularmente, comprendida en un condensado de desodorización de aceite(s) vegetal(es) y, preferentemente, que consiste en un condensado de desodorización de aceite vegetal, como se definen con anterioridad, modifica poco o nada el valor del módulo de Young de dicho material polímero.

20 Por "modifica poco o nada" se entiende que la disminución del valor del módulo de Young, consecuente a la incorporación de aditivos al material polímero con la mezcla de ácidos grasos libres según la invención, es inferior o igual a 40%, particularmente inferior o igual a 35%, 30%, 25%, 20% o incluso 15%. En particular, en ciertos modos de realización, la incorporación de aditivos a un material polímero termoplástico, particularmente como PLA, PHBV, o sus mezclas, con la mezcla de ácidos grasos libres según la invención permite obtener un material polímero termoplástico con aditivos y, particularmente, PLA con aditivos, PHBV con aditivos o una mezcla de PLA/PHB con
 25 aditivos, cuyo módulo de Young es superior a 1100 MPa, particularmente para el PLA o mezclas de PLA/PHBV (siendo mayoría el PLA), o superior a 750 MPa para PHBV con aditivos.

Con carácter comparativo, la utilización de ATBC, en cantidad suficiente (15% en peso) para generar una mejora significativa del alargamiento a la rotura, hace que se dispare el módulo de Young a 270 MPa para el PLA.

30 Por ejemplo, la utilización de un condensado de una mezcla de ácidos grasos libres según la invención permite obtener PHBV con aditivos cuyo módulo de Young no se modifica en más de 10%.

Por otra parte, la invención permite obtener PHBV con aditivos cuyo alargamiento a la rotura es aumentado en al menos 60% y, preferentemente, al menos 80%, y cuyo módulo de Young no se modifica más de 10%. Para este material, el valor del módulo de Young es generalmente superior a 500 MPa, particularmente superior a 600 MPa y, normalmente, superior a 700 MPa. Estos resultados se obtienen preferentemente con una proporción en peso de una mezcla de ácidos grasos libres de la invención (normalmente un condensado de desodorización) de 10%.

35 En ciertos modos de realización y, normalmente, para materiales basados en PLA (como polímero mayoritario o único) y/o en PHBV, la incorporación de aditivos a un material polímero termoplástico con la mezcla de ácidos grasos libres, generalmente en forma de una composición de ácidos grasos libres y, particularmente, comprendida en un condensado de desodorización de aceite(s) vegetal(es) como se define con anterioridad, mantiene el valor de la resistencia elástica en al menos 20% y, preferentemente, al menos 25%, preferentemente 30%, del valor inicial de la resistencia elástica del polímero o del material polímero sin aditivos.

40 En particular, la incorporación de aditivos al material polímero termoplástico con la mezcla de ácidos grasos libres según la invención permite obtener un material de polímero termoplástico con aditivos y, particularmente PLA con aditivos, cuya resistencia elástica es superior a 20 MPa. Permite también obtener PHBV con aditivos cuya resistencia elástica es superior a 16, es decir, una modificación inferior a 8%.

45 En ciertos modos de realización la incorporación de aditivos a un material polímero con una mezcla de ácidos grasos libres según la invención permite obtener un material polímero con aditivos cuyo alargamiento (o deformación) a la rotura (A_E) es aumentado preferentemente en un factor de 2, preferentemente en un factor de 5 y, preferentemente, en un factor de 8 o un factor de 9. Normalmente, este material con aditivos es obtenido con poliamidas, como PA11.
 50 Generalmente, se observa también que la resistencia elástica de este material con aditivos no se modifica significativamente (modificación inferior a 0,5%). Como ejemplo para PA11 con aditivos (normalmente con una proporción en peso de 10% de aditivo según la invención), se conserva una resistencia elástica de aproximadamente 30 a 40 MPa (particularmente de 34 a 35 MPa para PA11 con aditivos, con un condensado de

desodorización de aceite de palma mientras que el alargamiento elástico del PA11 es aumentado al menos en un factor de 8.

5 Finalmente, en ciertos modos de realización, la utilización de un aditivo según la invención permite disminuir el módulo de Young de un material de polímero como PHB. Así, se obtiene una disminución de 20 a 40%, preferentemente de 25 a 35%, del módulo de Young. Esta disminución permite aumentar la flexibilidad (o disminuir la rigidez) del material polímero. Ocasionalmente, en estos modos de realización, se puede obtener una disminución de la resistencia elástica y/o la resistencia a la rotura de 15 a 25%.

10 Según la invención, la ductilidad o alargamiento a la rotura, el módulo de Young, la resistencia elástica y el alargamiento elástico pueden ser medidos según la norma ISO 527-2 (que describe particularmente la utilización de muestras de probetas alteradas de tipo 5A con un grosor de aproximadamente 1 mm; un acondicionamiento previo antes del estudio de 72 h a 23 °C bajo 50% de humedad relativa; una velocidad de tracción de 5 mm/min o 25 mm/min así como una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de 50% durante la medición).

15 Generalmente, la incorporación de aditivos de un material polímero termoplástico con la mezcla de ácidos grasos libres generalmente en forma de una composición de ácidos grasos libres y, particularmente, comprendida en un condensado de desodorización de aceite(s) vegetal(es), como se define con anterioridad, modifica poco o nada la temperatura de transición vítrea (Tg) del material polímero termoplástico. La temperatura de transición vítrea caracteriza la temperatura por debajo de la cual el material polímero está en estado vítreo (sólido). Más allá de esta temperatura, el material polímero se ablanda y se hace cauchero, lo que limita su utilización. La temperatura de transición vítrea puede ser medida, según la invención, mediante calorimetría diferencial de barrido con modulación de la temperatura (TMDSC, Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry), con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, una amplitud de modulación de la temperatura de 0,318 °C y un período de modulación de 60 s. Las mediciones se efectúan habitualmente bajo una atmósfera de nitrógeno a 50 ml/min.

20 Mediante "modifica poco o nada" la temperatura de transición vítrea se entiende, que la incorporación de aditivos a un material polímero termoplástico con una composición de ácidos grasos según la invención disminuye la temperatura de transición vítrea en menos de 15 °C, particularmente menos de 10 °C o menos de 6 °C.

La invención se refiere también a un material polímero termoplástico con aditivos que comprende al menos un polímero termoplástico con incorporación de aditivos mediante una mezcla de ácidos grasos libres como se define con anterioridad. En ciertos modos de realización, el material termoplástico comprende como único aditivo una mezcla de ácidos grasos libres según la invención.

30 Este polímero con aditivos según la invención presenta propiedades mecánicas modificadas. Estas propiedades mecánicas, particularmente de resistencia a la rotura, permiten en particular mejorar la capacidad de tratamiento del material polímero. Por ejemplo, la incorporación de aditivos a ciertos polímeros como el PLA, el PHBV o sus mezclas, permite llevar a cabo procedimientos de extrusión por soplado o de extrusión por inflado. Normalmente, este polímero con aditivos según la invención presenta un alargamiento a la rotura (ductilidad) aumentado en al menos 1,5 veces.

En ciertos modos de realización, la invención permite obtener un material polímero, particularmente PHB con aditivos, cuyo módulo de Young es disminuido en al menos 30%, sin modificación de las otras propiedades mecánicas de dicho polímero, como el alargamiento a la rotura o el alargamiento elástico.

40 En ciertos modos de realización adicionales, el material polímero con aditivos presenta un aumento del alargamiento a la rotura que permite aumentar su elasticidad.

Preferentemente, el material polímero termoplástico comprende al menos un polímero termoplástico escogido entre poliamidas (particularmente PA11), poliésteres del grupo de poli(tereftalatos de etileno) y, particularmente poli(tereftalato de etileno glicosilado) (PETG) o los poliésteres biodegradables y, particularmente, poliésteres del grupo de los polihidroxicanoatos (PHA), como PHB o PHBV.

45 En un modo de realización preferido, el polímero termoplástico es biodegradable, en particular, se trata de un poliéster biodegradable, como PLA, PHB o PHBV. Preferentemente, el polímero biodegradable es PLA (poli(ácido láctico) o poliláctido) o PHBV.

50 En ciertos modos de realización de la invención, se utiliza una mezcla de polímeros termoplásticos. Por ejemplo, se puede utilizar una mezcla de PLA y PHBV. Preferentemente, la proporción en peso de PLA con respecto al peso total de la mezcla de polímeros varía de 50 a 95%, particularmente de 85 a 95%. Normalmente, la proporción en peso de PLA en la mezcla de polímeros es de 90%.

- 5 Preferentemente, la composición de ácidos grasos libres está comprendida en un condensado de desodorización de aceite vegetal. Preferentemente, dicha composición de ácidos grasos libres es un condensado de desodorización de aceite vegetal. Los condensados de desodorización particularmente adecuados a la invención son condensados de desodorización de aceite de palma, de soja, de colza, de oliva o de girasol, particularmente como se definen con anterioridad.
- El material de polímero termoplástico con aditivos puede comprender una proporción de una composición de ácidos grasos libres según la invención y, en particular, un condensado de desodorización de aceite vegetal de 1 a 20%, particularmente de 1,25 a 20%, de 5 a 20%, o de 5 a 15% en peso con respecto al peso total del material polímero termoplástico con aditivos con dicha mezcla de ácidos grasos libres.
- 10 Preferentemente, la mezcla de ácidos grasos libres está comprendida en un condensado de desodorización de aceite vegetal, o es un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- En un modo de realización particular de la invención, un material polímero termoplástico, como PLA con aditivos según la invención, como se define con anterioridad, presenta las propiedades mecánicas siguientes: un alargamiento a la rotura de 30 a 300%, un módulo de Young superior a 1200 MPa y una resistencia elástica superior a 15 MPa.
- 15 En ciertos modos de realización, un material de polímero termoplástico como PHBV con aditivos según la invención presenta las propiedades mecánicas siguientes: un alargamiento (o extensión) a la rotura superior a 4%, un módulo de Young superior a 700 MPa y una resistencia elástica superior a 15 MPa.
- Finalmente, en ciertos modos de realización, los materiales polímeros con aditivos de la invención, como las poliamidas, y particularmente PA11, presentan un alargamiento elástico superior a 60%, particularmente de 60 a 75% y un módulo de Young inferior a 400 MPa, particularmente de 250 a 400 MPa.
- 20 Un material polímero con aditivos según la invención, y particularmente PLA con aditivos, se caracteriza preferentemente por una temperatura de transición vítrea de 35 a 90 °C, particularmente de 38 a 90 °C, particularmente de 40 a 90 °C, particularmente de 45 a 90 °C, de 45 a 80 °C, de 45 a 70 °C, de 45 a 60 °C, de 45 a 55 °C o de 48 a 55 °C a presión atmosférica (es decir, en entornos de atmósfera normal). De forma general, la temperatura de transición vítrea de un material con aditivos según la invención es superior a 30 °C, particularmente superior a 35 °C y particularmente superior a 38 °C, preferentemente superior a 40°C y más preferentemente superior a 45 °C o 48 °C.
- 25 Las propiedades mecánicas descritas en la invención (alargamiento a la rotura, módulo de Young, alargamiento elástico y resistencia elástica) se miden todas en tensión uniaxial según la norma ISO 527-2. La temperatura de transición vítrea se mide por TMDSC (temperature modulated differential scanning calorimetry) en las condiciones anteriormente descritas.
- En un modo de realización de la invención, el material polímero termoplástico está en forma de granulados o de una película. Los gránulos pueden ser almacenados antes de ser transformados en un producto final, particularmente en una película y, normalmente, en una película utilizable como embalaje alimentario.
- 30 El material de polímero termoplástico de la invención puede también estar en forma de un embalaje, por ejemplo, un embalaje alimentario.
- Preferentemente, un embalaje según la invención es de origen biológico y/o biodegradable. Por ejemplo, una bolsa de materia plástica o una película plástica puede ser realizada basada en granulados con aditivos de la invención o de un material de polímero termoplástico de la invención.
- 40 Por ejemplo, el material polímero termoplástico de la invención puede estar también en forma de una película flexible de PLA con aditivos con una composición de ácidos grasos libres como se describe en la solicitud. En un modo de realización preferido, este PLA con aditivos según la invención presenta un alargamiento a la rotura de 20 a 300%, particularmente de 30 a 300% y de 55 a 300%, un módulo de Young superior a 1200 MPa y una resistencia elástica superior a 15 MPa, particularmente superior a 45 MPa (siendo medidos estos parámetros según la norma ISO 527-2), cuya temperatura de transición vítrea es superior o igual a 38 °C, preferentemente superior o igual a 45 °C y, en particular, varía de 45 y 55 °C, comprendiendo dicha película una proporción en peso de un condensado de desodorización de 5 a 20%, particularmente de 5 a 30% en peso, con respecto al peso de la película.
- 45 Los materiales y embalajes según la invención son estables en el transcurso del tiempo. En particular, su temperatura de transición vítrea es estable y varía en menos de 10, en particular en menos de 5 o incluso menos de
- 50

3 °C con el transcurso del tiempo (particularmente durante un período de al menos 5 meses y preferentemente de al menos 9 meses).

La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de un material de polímero termoplástico como se define con anterioridad, caracterizado porque comprende una etapa de incorporación de aditivos (o de mezcla) al menos a un material polímero termoplástico con una mezcla de ácidos grasos libres, como se define con anterioridad.

En un modo de realización preferido, la composición de ácidos grasos libres está comprendida en un condensado de desodorización de aceite vegetal según la invención.

En un modo de realización, la etapa de incorporación de aditivos al material polímero termoplástico se realiza mediante combinación y permite la obtención de polvo o gránulos (compuestos) mediante extrusión con husillo único acoplada o no a mezcladores estáticos, o mediante extrusión de husillos únicos de husillos cónicos o husillos corrotatorios o contrarrotatorios, de husillos engranados o no engranados, con perfiles interpenetrados o no, o incluso mediante mezclador interno. La composición para la obtención de los gránulos es un procedimiento de extrusión-granulación que permite la mezcla por fusión de un material polímero termoplástico con uno o varios aditivos y, particularmente, según la invención, con al menos una mezcla de ácidos grasos libres, como se define con anterioridad. Permite obtener un material polímero con aditivos, que forma una materia plástica en forma de gránulos con características físicas o térmicas apropiadas. La combinación se realiza generalmente mediante un extrusor de dos husillos convencional, preferentemente equipado con husillos corrotatorios engranados interpenetrados. En su caso, el material de polímero termoplástico con aditivos presenta en particular un alargamiento elástico a la rotura al menos 3 veces superior al del material de polímero sin aditivos con una composición de ácidos grasos según la invención descrita con anterioridad. Como se describe también, en ciertos modos de realización, el módulo de Young y la temperatura de transición vítrea se modifican poco o nada.

De forma general, se ha observado según la invención que la inclusión de aditivos a un polímero termoplástico, o una mezcla de polímeros termoplásticos, con mezclas de ácidos grasos libres, como se definen en la presente solicitud, mejora la capacidad de tratamiento de los polímeros con aditivos obtenidos. En particular, estos polímeros, o estas mezclas de polímeros, pueden estar en forma adaptada a los procedimientos de termocompresión, extrusión por extensión o extrusión por soplado de la película. Particularmente se ha observado que el procedimiento de extrusión por soplado de la película de materiales de PLA o PLA/PHBV no se puede llevar a cabo con polímeros sin aditivos.

Por tanto, en ciertos modos de realización, el procedimiento según la invención comprende una etapa complementaria de conformación de los gránulos mediante una extrusora de husillo único o de dos husillos convencional para la obtención de películas, realizando una extrusión en una granuladora de matriz plana, seguida de calandrado o una extensión o una extrusión por soplado de la película y que permite obtener películas a partir de granulados con aditivos de la invención.

Alternativamente, la obtención de una película se puede realizar en una etapa según dos procedimientos diferentes:

- realización de la película mediante cualquiera de los tipos de extrusión de dos husillos para la inclusión de aditivos, acoplada a una bomba de engranaje y una granuladora matriz plana y una instalación de calandrado o extensión de una granuladora de soplado de películas acoplada a una instalación de soplado de películas,
- realización de la película por extrusión de husillo único para la activación de husillos de mezcla de tres zonas acoplado o no a mezcladores estáticos y una granuladora de matriz plana y una instalación de calandrado o extensión de una granuladora por soplado de películas acoplada a una instalación de soplado de películas.

La invención se refiere también a los materiales, granulados y películas obtenidas según los procedimientos anteriormente descritos.

Figuras

Figura 1: 1A: diagrama que ilustra el valor del alargamiento a la rotura (%) para PLA con aditivos, de izquierda a derecha de ATBC, DOA, PEG 400 (aditivos derivados del petróleo), condensado de desodorización de aceite de palma y aceite de oliva (aditivos de origen biológico según la invención) en proporciones en peso (para cada grupo de izquierda a derecha) de 0, 5, 10 y 15%; 1B: diagrama que ilustra el valor del módulo de Young (MPa) para el PLA con aditivos, de izquierda a derecha, de ATBC, DOA, PEG 400 (aditivos procedentes del petróleo), condensado de desodorización de aceite de palma y aceite oliva (aditivos de origen biológico según la invención) en proporciones en peso (para cada grupo de izquierda a derecha) de 0, 5, 10 y 15%; 1C: diagrama que ilustra el valor de la resistencia elástica (MPa) para PLA aditivos con aditivos de izquierda a derecha de ATBC, DOA, PEG 400 (aditivos

procedentes del petróleo), de condensado de desodorización de aceite de palma y aceite de oliva (aditivos de origen biológico según la invención) en proporciones en peso (para cada grupo de izquierda a derecha) de 0, 5, 10 y 15%.

5 Figura 2: 2A: diagrama que ilustra el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg en °C) para PLA con aditivos, de izquierda a derecha, de ATBC, DOA, PEG 400 (aditivos procedentes del petróleo), condensado de desodorización de aceite de palma y aceite de oliva (aditivos de origen biológico según la invención), en proporciones en peso (para cada grupo, de izquierda a derecha) de 0, 5, 10 y 15%; 2B: comparación de la temperatura de transición vítrea (Tg) a los 20 (gris claro) y 170 días (gris oscuro) de PLA con aditivos con un condensado de desodorización de aceite de palma en proporciones en peso (de izquierda a derecha) de 0, 5, 10, 15 o 20% en peso con respecto al peso total de la mezcla. 2C: comparación de la temperatura de transición vítrea (Tg) a los 10 (gris claro) y 290 días (gris oscuro) de PLA con aditivos con un condensado de desodorización de aceite de oliva (2C) en proporciones en peso (para cada uno de los 5 grupos de izquierda a derecha) de 0, 5, 10, 15 o 20% en peso con respecto al peso total de la mezcla.

15 Figura 3: 3A-D: diagramas que ilustran el valor del alargamiento a la rotura (%) (3A), valor del módulo de Young (MPa) (3B), valor de la resistencia elástica (MPa) (3C) y temperatura de transición vítrea (Tg en °C) (3D) para PLA con aditivos, de izquierda a derecha, de condensado de desodorización de aceite de palma, de oliva, de colza y en proporciones en peso (para cada grupo de izquierda a derecha) de 0, 5, 10 y 15%.

Figura 4: 4A-D: diagramas que ilustran el valor del alargamiento a la rotura (%) (4A), valor del módulo de Young (MPa) (4B) y temperatura de transición vítrea (Tg en °C) (4C) para PLA sin aditivos (composición 1) o con aditivos de diferentes formulaciones de ácidos grasos libres (composiciones 2 a 7).

20 Ejemplos

Materiales y métodos:

Los ejemplos de condensados de desodorización utilizados en los resultados experimentales descritos a continuación se recogieron durante la etapa de desodorización de un procedimiento de refinado físico de aceite de oliva, de soja, de colza, de palma o de girasol.

25 La etapa de desodorización se realizó en las siguientes condiciones: una temperatura comprendida entre 240 y 260 °C, una presión absoluta inferior a 5 mbar, una duración comprendida entre 2 y 3 h y con una cantidad de vapor inyectado de aproximadamente 8 kg/h. La composición de condensados de desodorización de aceite obtenidos se analizó mediante cromatografía en fase gaseosa.

30 Estos condensados presenta una gran variación de su composición de ácidos grasos. Se describen con carácter ilustrativo y los resultados muestran que la presencia de una mezcla de ácidos grasos libres saturados e insaturados, cualquiera que sea su composición exacta en ácidos grasos, permite obtener una mejora en la ductilidad del polímero ensayado.

1) Condensados de aceite de soja: composición media

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Índice de ácido	68,43	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	157,9	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657
Contenido de ácidos grasos	76	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres	43,08 %	IUPAC 6.002 y NF EN 14105
	Monoglicéridos	2,92 %	
	Colesterol	1,05 %	
	Esteroles	8,69 %	

ES 2 721 279 T3

Análisis	Resultados	Unidad	Método
	Diglicéridos	8,96 %	
	Triglicéridos	16,84 %	
	Escualeno + hidrocarburos	13,78 %	
	No identificados	4,59 %	

Composición en ácidos grasos (NF EN 12966-2)

Ácido graso	Nombre habitual	%
C12: 0	Ácido láurico	0,8
C14: 0	Ácido mirístico	0,4
C16: 0	Ácido palmítico	12,3
C18: 0	Ácido esteárico	4,1
C18: 1 cis	Ácido oleico	21,7
C18: 2 cis	Ácido linoleico	49,7
C18: 3 trans		0,4
C18: 3 cis	Ácido linolénico	6,0
C20: 0	Ácido araquídico	0,3
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,2
C22: 0	Ácido behénico	0,5
C24: 0	Ácido lignocérico	0,2
no identificado		3,4

2) Condensado de aceite de palma: composición media

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Índice de ácido	201,03	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	205,7	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657

ES 2 721 279 T3

Análisis	Resultados		Unidad	Método
Contenido de ácidos grasos	100		g/100g de producto	NF EN ISO 12966-2
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres	95,37	%	IUPAC 6.002 y NF EN 14105
	Monoglicéridos	1,66	%	
	Colesterol	0	%	
	Esteroles	0	%	
	Diglicéridos	2,24	%	
	Triglicéridos	0,65	%	
	Ésteres de ácidos grasos	0	%	
	No identificados	0	%	

Composición de ácidos grasos (NF EN 12966-2)

Ácido graso	Nombre habitual	%
C12: 0 C14: 0	Ácido láurico ácido mirístico	0,4 1,3
C16: 0	Ácido palmítico	49,8
C16: 1	Ácido palmitoleico	0,2
C18: 0	Ácido esteárico	4,1
C18: 1 trans		0,2
C18: 1 cis	Ácido oleico	35,0
C18: 2 trans		0,1
C18: 2 cis	Ácido linoleico	7,7
C18: 3 cis	Ácido linolénico	0,3
C20: 0	Ácido araquídico	0,3
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,1
no identificado		0,7

ES 2 721 279 T3

3) Condensado del aceite de colza: composición media

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Valor de ácido	65,29	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	125,1	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657
Contenido en ácidos grasos	67,6	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2

Composición en ácidos grasos (EN ISO 12966-2)

Ácido graso	Nombre habitual	%
C16: 0	Ácido palmítico	7,4
C18: 0	Ácido esteárico	3,4
C18: 1 cis	Ácido oleico	27,3
C18: 2 cis	Ácido linoleico	41,7
C18: 3 trans		0,7
C18: 3 cis	Ácido linolénico	1,5
C20: 0	Ácido araquídico	0,5
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,3
C22: 0	Ácido behénico	1,0
C24: 0	Ácido lignocérico	0,5
no identificado		15,9

5 4) Condensado de aceite de oliva: composición media

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Índice de ácido	47,73	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	162,2	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657
Contenido de ácidos grasos	79,3	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres y compuestos	39,24 %	IUPAC 6.002 y NF EN

ES 2 721 279 T3

Análisis	Resultados	Unidad	Método
	asociados		14105
	Monoglicéridos + escualeno	15,05 %	
	colesterol	0 %	
	esteroles	1,63 %	
	Diglicéridos	8,44 %	
	Triglicéridos	33,37 %	
	Ésteres de ácidos grasos	1,07 %	
	No identificados	1,20 %	

Composición en ácidos grasos (NF EN ISO 12966-2)

Ácido graso	Nombre habitual	%
C10: 0	Ácido cáprico	0,1
C16: 0	Ácido palmítico	11,3
C18: 0	Ácido esteárico	2,5
C18: 1 trans		1,2
C18: 1 cis	Ácido oleico	68,3
C18: 2 trans		0,1
C18: 2 cis	Ácido linoleico	10,8
C18: 3 cis	Ácido linolénico	0,6
C20: 0	Ácido araquídico	0,4
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,4
C24: 0	Ácido lignocérico	0,1
no identificados		4,3

5) Condensado de aceite de girasol: composición de un ejemplo de lote de condensado de aceite de girasol

Análisis	Resultados	Unidad	Método
----------	------------	--------	--------

ES 2 721 279 T3

Análisis	Resultados	Unidad	Método	
Índice de ácido	187,7	mg de KOH/g	NF EN ISO 660	
Índice de saponificación	194	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657	
Contenido en ácidos grasos	93,6	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2	
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres	98,9	%	IUPAC 6.002 y NF EN 14105
	Monoglicéridos	0	%	
	Colesterol	0	%	
	Esteroles	0,9	%	
	Diglicéridos	0	%	
	Triglicéridos	0	%	
	Ésteres de ácidos grasos	0	%	
	No identificados	0,3	%	

Composición de ácidos grasos (NF EN ISO 12966-2) lote E14-9234

Ácidos grasos	Nombre habitual	%
C12: 0	Ácido láurico	0,2
C14: 0	Ácido mirístico	0,1
C16: 0	Ácido palmítico	8,4
C16: 1	Ácido palmitoleico	0,2
C17: 1		<0,1
C18: 0	Ácido esteárico	3,9
C18: 1 cis	Ácido oleico	26,6
C18: 2 cis	Ácido linoleico	56,6
C18: 3 cis	Ácido linolénico	0,2
C20: 0	Ácido araquídico	0,3
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,2

Ácidos grasos	Nombre habitual	%
C22: 0	Ácido behénico	0,4
C24: 0	Ácido lignocérico	0,1

6) Realización de mezclas y mediciones de las propiedades mecánicas y térmicas del polímero

- 5 Se realizaron granulados a partir de poliláctido y poli(ácido láctico) (PLA) y de aditivo (escogido entre un condensado de desodorización de aceite de oliva, de soja, de colza o de palma) mediante un procedimiento de extrusión por granulación mediante la utilización de una extrusora de dos husillos convencional equipada con husillos engranados corrotatorios interpenetrados. Este procedimiento permite la obtención de granulados de PLA con aditivos que contienen un grado medio de aditivo conocido y controlado. En el caso de las especies, se incorporaron al PLA aditivos con proporciones en peso de aditivos de 5 a 20% en peso de aditivo con respecto al peso total del PLA añadido.
- 10 A efectos de comparación, se realizaron también PLA con inclusión de aditivos en proporciones en peso de aditivo plastificante conocidos en el estado de la técnica consisten en ATBC (acetil-tributil-citrato), DOA (adipato de dioctilo) o PEG (polietilenglicol) 400 de 5 al 20%.
- 15 Las mediciones de las propiedades mecánicas: alargamiento a la rotura, módulo de Young y resistencia elástica se realizaron según la norma ISO 527-2, que describe en particular la utilización de probetas alteradas de tipo 5A con un grosor de aproximadamente 1 mm; un acondicionamiento previo antes del estudio de 72 h a 23 °C bajo 50% de humedad relativa; una velocidad de tracción de 25 mm/min, así como una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de 50% durante la medición. Los valores indicados (tablas 1 y 2) corresponden a los valores medios obtenidos sobre 10 ensayos.
- 20 La medición de la temperatura de transición vítrea se realizó mediante el método de calorimetría diferencial por barrido con modulación de la temperatura (TMDSC, Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry), con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, una amplitud de modulación de temperatura de 0,318 °C y un período de modulación de 60 s. Las mediciones se efectuaron habitualmente bajo una atmósfera de nitrógeno a 50 ml/min. Los valores de la temperatura de transición vítrea indicados (tabla 3) corresponden a los valores medios obtenidos sobre tres ensayos.
- 25 Las mediciones de los grados de migración global de los compuestos que forman los condensados de desodorización de aceite vegetal en alimentos diana se realizaron según los ensayos de migración global de la reglamentación de la UE (Reglamento de la UE nº 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011, que se refiere a materiales plásticos y objetos de materia plástica destinados a entrar en contacto con productos alimenticios) para tres medios simuladores de alimentos.
- 30 Las mediciones de las propiedades mecánicas y temperaturas de transición vítrea para los diferentes PLA con aditivos se realizaron sobre películas (o placas) que tienen un grosor de aproximadamente 1 mm obtenidos mediante termocompresión de los granulados con aditivos. Las mediciones de los grados de migración en medios simuladores de contacto alimentario, así como los ensayos de Robinson que caracterizan el impacto ocasional del material de embalaje sobre la percepción organoléptica de los alimentos, se realizaron sobre películas que tienen un grosor de aproximadamente 50 µm obtenidas mediante extrusión de husillo único con granuladora de matriz plana seguido de calandrado de los granulados con aditivos.
- 35 Para el PLA con aditivos con el condensado de girasol, la mezcla de PLA-condensado (10%) se realizó en una extrusora de dos husillos (PTW 16/40D Thermo Haake). Los granulados fueron seguidamente termocomprimidos para obtener placas (termocompresión con prensa Gibrite).
- 40 Se realizó una placa termocomprimida y sobre esta placa se cortaron 4 probetas de tipo 5A para realizar ensayos de tracción según la norma ISO 527-2.
- El ensayo de tracción se realizó en un dispositivo Instron 4507 con una celda de tracción de 5 kN. La velocidad de tracción para todos los ensayos fue de 5 mm/min.

Resultados

1) Efecto de la inclusión de aditivos con un condensado de desodorización sobre las propiedades mecánicas del PLA

Tabla 1:

Ductilidad PLA (alargamiento a la rotura) - ISO 527-2 - 25 mm/min					
	Condensado de palma	Condensado de Oliva	Condensado de Soja	Condensado de colza	Condensado de girasol
	Media (%)	Media (%)	Media (%)	Media (%)	Media (%)
0% en peso de aditivo	6	5	6	5	6,4
5% en peso de aditivo	51	50	30	23	-
10% en peso de aditivo	132	85	73	56	100
15% en peso de aditivo	179	88	79	66	-
20% en peso de aditivo	84	67	52	73	-

5 Como se ilustra en la tabla 1, así como en la figura 1A, la adición de una proporción en peso de condensado de desodorización de un aceite vegetal de 5 a 15% permite aumentar el alargamiento a la rotura del PLA en un factor de 4 como media, para una proporción en peso de 5% de condensado de colza a un factor de 30 para una proporción en peso de 15% de condensado de desodorización de aceite de palma, es decir valores de alargamiento a la rotura de 22 a 178%. Cualquiera que sea el aceite vegetal empleado, la utilización de un condensado de desodorización de aceite vegetal en proporciones en peso de 10 a 15% permite obtener un aumento del alargamiento a la rotura del PLA al menos multiplicado por 6, incluso multiplicado por 10, con respecto al PLA sin aditivos con un condensado de desodorización, es decir, un valor de alargamiento a la rotura para el PLA con aditivos con un condensado de desodorización al menos igual a 40% o incluso 55%.

15 La utilización de condensados de aceite vegetal que tienen un contenido considerable de ácidos grasos (particularmente superior a 70%) y, en particular, en ácidos grasos libres (particularmente superior a 35%) permite mejorar la eficacia plastificante del condensado y, particularmente, el efecto de aumentar el efecto sobre el alargamiento a la rotura del polímero. El condensado de aceite de palma que contiene una proporción de ácidos grasos próxima a 100% y un contenido de ácidos grasos libres de aproximadamente 95% permite por tanto obtener los mejores efectos con aumentos de la ductilidad del PLA de 10 a 30 veces aproximadamente, para proporciones en peso de 5 o 15%.

Por tanto, la invención permite obtener PLA con aditivos, cuyo alargamiento a la rotura es al menos igual a 20%, particularmente superior a 50% o a 60% para proporciones en peso de aditivo de 10 a 15%. La utilización de un condensado de desodorización de aceite de palma en proporciones en peso de 10 a 15% permite, en particular, obtener un alargamiento a la rotura al menos igual a 50% incluso superior a 130%.

25 La figura 1 permite también ilustrar que la utilización de condensados de desodorización de aceite vegetal y, particularmente, de aceite de palma o aceite de oliva y, más particularmente, el condensado de desodorización de aceite de palma, permite obtener resultados sobre el aumento del alargamiento a la rotura del PLA, de la misma magnitud que los obtenidos con un plastificante tradicional como DOA (adipato de dioctilo) (véase fig. 3A). El condensado de desodorización de aceite de palma permite obtener un aumento más considerable del alargamiento a la rotura para proporciones en peso inferiores, particularmente para una proporción en peso de 10%. El PEG 400 solo es realmente eficaz sobre el aumento de la ductilidad para proporciones en peso de 10 o 15%. Finalmente el

ATBC, un plastificante biodegradable poco tóxico, utilizado particularmente los esmaltes de uñas, permite obtener un alargamiento a la rotura superior a 300% pero solo provoca un efecto significativo para una proporción en peso mínima de aproximadamente 15%.

Tabla: 2

Módulo de Young de PLA - ISO 527-2 - 25 mm/min				
	Condensado de palma	Condensado de oliva	Condensado de soja	Condensado de colza
	Media (MPa)	Media (MPa)	Media (MPa)	Media (MPa)
0% en peso de aditivo	1680	1738	1694	1658
5% en peso de aditivo	1713	1430	1550	1536
10% en peso de aditivo	1458	1495	1516	1494
15% en peso de aditivo	1179	1360	1344	1380
20% en peso de aditivo	1133	1374	1216	1267

5

Tabla: 3:

	PLA 4060D	(PLA 4060D + 10%p) (Media)
E (MPa)	1518	1307
σ_E (MPa)	56,6	20,9
A _E (%)	4,8	2,3
σ_R (Mpa)	50,7	20,0
A _R (%)	6,4	100,3

10 El análisis de las demás propiedades mecánicas del PLA mezclado con proporciones variables de aditivos (véase la tabla 2 anterior) ilustra que la utilización de un condensado de desodorización de aceite vegetal según la invención permite mantener los valores de módulo de Young (véanse también las figs. 1B y 3B). En efecto, cualquiera que sea el aceite vegetal empleado, la utilización de un condensado de desodorización de aceite vegetal para aumentar la ductilidad del PLA no disminuye el módulo de Young en más de 35%, aproximadamente. En particular, para proporciones en peso de aditivo de 5 a 15%, los condensados de desodorización de aceite vegetal disminuyen el módulo de Young en menos de 30% y permiten obtener una mezcla de PLA con aditivos cuyo módulo de Young es superior a 1200 MPa.

15

Los resultados de la tabla 3, obtenidos con PLA con aditivos mediante un condensado de desodorización de aceite de girasol, presentan las mismas conclusiones. La utilización de un condensado de desodorización de aceite de girasol, para aumentar la ductilidad de PLA no disminuye el módulo de Young en más de 20% aproximadamente y permite obtener una mezcla de PLA con aditivos cuyo módulo de Young es superior a 1300 MPa.

20

La figura 1B ilustra que solamente el DOA permite mantiene el valor del módulo de Young para proporciones en peso en las que estos aditivos son eficaces. En efecto, el ATBC solo produce un aumento significativo en la ductilidad para una proporción en peso al menos igual a 15%, proporción a la cual provoca una disminución enorme del módulo de Young para el PLA.

La figura 1C muestra que la utilización de condensados de desodorización según la invención y, particularmente, de condensado de desodorización de aceite de palma y de oliva, permite obtener PLA con aditivos cuya resistencia elástica es superior a 20 MPa para proporciones en peso de aditivos de 5 a 15%. Para proporciones en peso de 10 o 15%, los valores de la resistencia elástica para el PLA con aditivos con los condensados de desodorización de aceite vegetal de la invención son similares a los obtenidos con DOA o PEG 400. El ATBC permite obtener un PLA con aditivos con una resistencia elástica superior a 50 MPa para proporciones en peso de 5 o 10%. Como se indicó anteriormente, para una proporción en peso de 15%, eficaz para el aumento de la ductilidad (alargamiento a la rotura), la resistencia elástica del PLA con aditivos es inferior a 10 MPa. Estos resultados son similares cualquiera que sea el aceite vegetal a partir del cual se obtiene el condensado de desodorización del aceite vegetal (fig. 3C).

- 5
- 10 2) Efecto de la incorporación de aditivos a un condensado de aceite vegetal sobre las propiedades térmicas del PLA

Tabla 4:

Temperatura de transición vítrea PLA - TM-DSC 2 °C min				
	Condensado de palma	Condensado de oliva	Condensado de soja	Condensado de colza
	Media (°C)	Media (°C)	Media (°C)	Media (°C)
0% en peso de aditivo	54,7	55,4	55,1	55,3
5% en peso de aditivo	50,2	49,6	51,4	51,8
10% en peso de aditivo	49,4	49,4	49,7	49,7
15% en peso de aditivo	49,1	48,7	49,5	49,1
20% en peso de aditivo	49	48,8	48	48,6

15 Como se ilustra en la tabla 4, así como la figura 2A, la utilización de un condensado de desodorización de aceite vegetal permite obtener PLA con aditivos cuyo alargamiento a la rotura es al menos igual a 20% (véase la tabla 1) y cuya temperatura de transición vítrea (Tg) es superior a 48 °C. Estos valores son compatibles con una utilización como embalaje alimentario, particularmente como bolsa de plástico y permiten, en particular, evitar el ablandamiento de los embalajes realizados a partir de PLA con aditivos según la invención, a las temperaturas normales de utilización (habitualmente inferior a 40 °C).

20 Durante la incorporación de aditivos a PLA con un condensado de girasol, en una proporción en peso de 10%, se obtiene un valor de temperatura de transición vítrea Tg similar a la de los condensados de palma, de oliva, de colza o de soja. Este valor varía entre 48 y 52 °C según el lote de condensado utilizado.

25 Por el contrario, como se ilustra en la figura 2A, el PLA con incorporación de aditivos plastificantes de la técnica anterior presenta una temperatura de transición vítrea inferior a 40 °C, para proporciones de aditivos de 5, 10 o 15%. Por tanto, PLA con aditivos con una proporción en peso de 15% de ATBC, plastificante biodegradable y no tóxico, tiene una Tg inferior a 25 °C. El PLA con aditivos de DOA, un plastificante habitual basado en adipato, en proporciones de 5, 10 o 15%, tiene una Tg inferior a 40 °C. Finalmente, el PLA con aditivos de PEG 400 en una proporción en peso de 15%, tiene una Tg inferior a 20 °C. Estos resultados son análogos cualquiera que sea el aceite vegetal a partir del cual es obtenido el condensado de desodorización de aceite vegetal (fig. 3D).

30 La estabilidad de los granulados de PLA con aditivos de condensados de desodorización de aceite de palma o de oliva, ilustrada mediante la temperatura de transición vítrea, se comparó a los 20 días o a los 170 o 290 días como se ilustra en las figuras 2B y 2C.

Los resultados muestran que la temperatura de transición vítrea no se modificó en el transcurso de este período y cualesquiera que sean el aceite vegetal (palma u oliva) y la proporción en peso de condensado de desodorización de aceite vegetal añadida al PLA (de 5 a 15%).

Finalmente, los resultados de los ensayos de migración global efectuados sobre películas de PLA con aditivos de 5 a 10% en peso de condensados de desodorización de aceite de palma muestran que la concentración total de compuesto que forma dichos condensados en simuladores de alimentos es inferior al umbral de migración reglamentario, es decir, 60 mg/kg de alimento del simulador. Estos resultados predicen una estabilidad de la película realizada con PLA con aditivos según la invención para contacto alimentario durante un año, a temperatura ambiente.

Además, la reglamentación en materia de embalaje alimentario impone una ausencia de alteración de las propiedades olfativas y organolépticas del alimento en contacto. Un ensayo de Robinson, realizado sobre un conjunto de personas sobre las películas de PLA con aditivos de 5 y 10% en peso de condensado de desodorización de aceite de palma, no puso de manifiesto alteración algún del gusto o del olfato.

El conjunto de estos resultados muestra que el PLA con aditivos con un condensado de desodorización presenta globalmente propiedades mecánicas y una temperatura de transición vítrea superior al PLA mezclado con aditivos conocidos de la técnica anterior. El conjunto de estas calidades permite obtener un material plástico de origen biológico y biodegradable utilizable como embalaje, particularmente alimentario.

3) Efecto sinérgico de un condensado de desodorización sobre la mejora de la ductilidad del PLA

La comparación de diferentes composiciones de ácidos grasos libres muestra también que un condensado de desodorización de aceite vegetal provoca un mayor efecto superior sobre el aumento de la ductilidad del polímero con respecto a la simple mezcla de ácidos grasos que lo componen. Estos resultados (véanse la tabla 4 siguiente y la figura 4A-C) sugieren fuertemente un efecto sinérgico de los diferentes compuestos de condensado con respecto a la mezcla de ácidos grasos libres.

Para los fines de esta comparación, se prepararon 7 composiciones. Para las composiciones 2 a 7, se añadió 10% en peso de aditivo, con respecto al peso total de la composición, a PLA4060D. La composición 1 corresponde a PLA4060D sin aditivo.

- composición 1: PLA4060D
- composición 2: PLA4060D + 10% de ácido palmítico (100%)
- composición 3: PLA4060D + 10% de ácido oleico (100%)
- composición 4: PLA4060D + 10% de aceite de palma hidrogenado [10% de diglicéridos (DG) + 90% de triglicéridos (TG), como se estima según el procedimiento descrito en la norma NFEN 14105]
- composición 5: PLA4060D + 10% [50%p de ácido palmítico + 50%p de ácido oleico]
- composición 6: PLA4060D + 10% [95%p de mezcla de ácidos grasos libres (50%p de ácido palmítico + 50%p de ácido oleico) + 5%p de aceite de palma hidrogenado (10% DG + 90% TG)]
- composición 7: PLA4060D + 10% de condensado de desodorización de aceite de palma [95,4% de ácidos grasos libres (de los que 49,8% de ácido palmítico + 35% de ácido oleico + 7,7% de ácido linoleico + 4,1% ácido esteárico + 1,3% de ácido mirístico + otros) y 4,6% de glicéridos (de los que 1,7% de monoglicéridos (MG) + 2,2% de DG + 0,7% de triglicéridos TG)].

Tabla 5:

Composición	1	2	3	4	5	6	7
Alargamiento a la rotura (%)	5	4	16	9	45	74	132
Módulo de Young (MPa)	1709	1722	1440	1540	1593	1549	1458
Temperatura de transición vítrea (°C)	55,7	49,0	44,6	48,6	45,9	44,6	44,9

Las propiedades mecánicas se midieron según los procedimientos y normas previamente definidos. La temperatura de transición vítrea se midió mediante DSC (Differential Scanning Calorimetry) no modulada, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

5 Los resultados muestran que, para este ejemplo, la adición a la composición de una mezcla constituida por un ácido graso libre saturado (ácido palmítico) y un ácido graso libre insaturado (ácido oleico) permite obtener un aumento en un factor de 10 del alargamiento a la rotura. Esta mezcla representa aproximadamente un 80% de la composición de un condensado de desodorización de aceite de palma. Cuanto más se aproxime la mezcla utilizada a la composición final del condensado de aceite de palma, más considerable será el aumento del alargamiento a la rotura observado. Por tanto, el PLA con incorporación de aditivos con la composición 6, que presenta aproximadamente un 85% de analogía de composición con el condensado de desodorización de aceite de palma, presenta un aumento del alargamiento a la rotura de un factor de más de 10 veces con respecto al PLA testigo (composición 1). La utilización del condensado de desodorización de aceite de palma permite obtener el mejor resultado, es decir, un alargamiento a la rotura para el PLA de aproximadamente 130%, es decir, un aumento casi en un factor de 25. Estos resultados demuestran el superioridad del condensado de desodorización natural de composición compleja en cuanto a la mejora de la ductilidad, en comparación con la utilización de forma aislada de un tipo de moléculas presentes en el producto natural. El efecto combinación/sinérgico entre las diferentes moléculas orgánicas naturalmente presentes parece que es un factor determinante.

La composición del aditivo (composición 2 a 7) no modifica significativamente la temperatura de transición vítrea ni el módulo de Young.

20 4) Variabilidad de los lotes de condensado de palma sobre las propiedades mecánicas y térmicas del PLA

La composición de un condensado de la desodorización de un aceite dado es susceptible de variar según los lotes. Como se ilustra a continuación, la variabilidad entre los diferentes lotes no modifica los resultados obtenidos en cuanto a las propiedades mecánicas y térmicas del polímero con aditivos obtenido.

CP1 = condensado de palma del 1º lote (E 12-1822)

25 CP2 = condensado de palma del 2º lote (E 14-5299)

CP3 = condensado de palma del 3º lote (E 14-5903)

Composición del condensado de desodorización de palma lote E12-1822

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Índice de ácido	201	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	205,7	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657
Contenido de ácidos grasos	100	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres	95,3 %	IUPAC 6.002 y NF EN 14105
	Monoglicéridos	1,7 %	
	Colesterol	0 %	
	Esteroles	0 %	
	Diglicéridos	2,2 %	
	Triglicéridos	0,7 %	
	Ésteres de ácidos grasos	0 %	

ES 2 721 279 T3

Análisis	Resultados	Unidad	Método
	No identificados	0	%

Composición de ácidos grasos (NF EN ISO 12966-2) lote E12-1822

Ácidos grasos	Nombre usado	%
C8: 0	Ácido caprílico	<0,1
C10: 0	Ácido cáprico	<0,1
C12: 0	Ácido láurico	0,4
C14: 0	Ácido mirístico	1,3
C16: 0	Ácido palmítico	49,8
C16: 1	Ácido palmitoleico	0,2
C17: 1		<0,1
C18: 0	Ácido esteárico	4,1
C18: 1 trans		0,2
C18: 1 cis	Ácido oleico	35
C18: 2 trans		0,1
C18: 2 cis	Ácido linoleico	7,7
C18: 3 trans_		0,1
C18: 3 cis	Ácido linolénico	0,3
C20: 0	Ácido araquídico	0,3
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,1
C22: 0	Ácido behénico	0,1
C24: 0	Ácido lignocérico	<0,1
No identificado		0,7

Composición de condensado de desodorización de aceite de palma E14-5299

Análisis	Resultados	Unidad	Método
----------	------------	--------	--------

ES 2 721 279 T3

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Índice ácido	187,8	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	202	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657
Contenido de ácidos grasos	100	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres	96 %	IUPAC 6.002 y NF EN 14105
	Monoglicéridos	1,3 %	
	Colesterol	0 %	
	Esteroles	0,9 %	
	Di glicéridos	2 %	
	Tri glicéridos	0,4 %	
	Ésteres de ácidos grasos	0 %	
	No identificados	0,3 %	

Composición de ácidos grasos (NF EN ISO 12966-2)

Ácidos grasos	Nombre habitual	%
C8: 0	Ácido caprílico	<0,1
C10: 0	Ácido cáprico	<0,1
C12: 0	Ácido láurico	0,2
C14: 0	Ácido mirístico	1,1
C16: 0	Ácido palmítico	46,4
C16: 1	Ácido palmitoleico	0,2
C17: 1		<0,1
C18: 0	Ácido esteárico	4,3
C18: 1 trans		0,1
C18: 1 cis	Ácido oleico	37,6
C18: 2 trans		0,1

ES 2 721 279 T3

Ácidos grasos	Nombre habitual	%
C18: 2 cis	Ácido linoleico	8,9
C18: 3 trans_		<0,1
C18: 3 cis	Ácido linolénico	0,4
C20: 0	Ácido araquídico	0,3
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,1
C22: 0	Ácido behénico	0,1
C24: 0	Ácido lignocérico	<0,1
No identificado		<0,1

Composición de condensado de desodorización de aceite de palma E14-5903

Análisis	Resultados	Unidad	Método
Índice de ácido	181,9	mg de KOH/g	NF EN ISO 660
Índice de saponificación	206	mg de KOH/g	NF EN ISO 3657
Contenido de ácidos grasos	99,8	g/100 g de producto	NF EN ISO 12966-2
Composición glicerídica	Ácidos grasos libres	93,3 %	IUPAC 6.002 y NF EN 14105
	Monoglicéridos	3,0 %	
	Colesterol	0 %	
	Esteroles	0 %	
	Diglicéridos	3,2 %	
	Triglicéridos	0,4 %	
	Ésteres de ácidos grasos	0 %	
	No identificados	0,1 %	

Composición de ácidos grasos (NF EN ISO 12966-2)

Ácidos grasos	Nombre usual	%
C8: 0	Ácido caprílico	0,1

ES 2 721 279 T3

Ácidos grasos	Nombre usual	%
C10: 0	Ácido cáprico	0,1
C12: 0	Ácido láurico	0,8
C14: 0	Ácido mirístico	1,4
C16: 0	Ácido palmítico	50,6
C16: 1	Ácido palmitoleico	0,2
C17: 1		<0,1
C18: 0	Ácido esteárico	4,1
C18: 1 trans		0,2
C18: 1 cis	Ácido oleico	32,9
C18: 2 trans		0,1
C18: 2 cis	Ácido linoleico	8,5
C18: 3 trans_		<0,1
C18: 3 cis	Ácido linolénico	0,3
C20: 0	Ácido araquídico	0,3
C20: 1	Ácido eicosenoico	0,1
C22: 0	Ácido behénico	0,1
C24: 0	Ácido lignocérico	<0,1
No identificado		<0,1

Condiciones de realización y de ensayo

- Mezclas realizadas con extrusora de dos husillos PTW 16-40D Thermo Haake®
- Los granulados seguidamente son termocomprimidos para obtener placas. (Termocompresión sobre prensa Gibrite). Realización de varias placas termocomprimidas y, sobre cada placa, se cortaron varias probetas de tipo 5A para realizar los ensayos de tracción según la norma ISO 527-2⁽²⁾.
- Ensayo de tracción: dispositivo Instron 4301 de PIMM, con una celda de tracción 5 kN de CNAM.

La velocidad de tracción para todos los ensayos es de 5 mm/min.

Resultados

Los resultados de las propiedades mecánicas de los PLA con aditivos con los tres lotes de condensados de palma se recogen en la tabla 6 siguiente. Para las dos mezclas CP2 y CP3, las probetas de tracción se cortaron sobre tres placas realizadas con los mismos parámetros de termocompresión.

Tabla 6:

			CP1	CP2	CP3
composición (%p)	Glicerídicos	Ácidos grasos libres	95,37	96	93,3
		Monoglicéridos	1,66	1,3	3
		Diglicéridos	2,24	2	3,2
		Triglicéridos	0,65	0,4	0,4
	Ácidos grasos	Ácido palmítico	49,8	46,4	50,6
		Ácido oleico	35	37,6	32,9
		Ácido linoleico	7,7	8,9	8,5
		Ácido esteárico	4,1	4,3	4,1
Propiedades mecánicas	E (MPa)	1460	1210	1300	
	σ_E (MPa)	24	19,4	21,6	
	A _E (%)	2,1	1,9	2,1	
	σ_R (MPa)	-	17,5	18,9	
	A _R (%)	132,0	113,6	117,1	

5

5) Propiedades térmicas del PLA: variabilidad de los lotes de condensado de palma

Las características de las mezclas se determinaron por medio de DSC TA Q1000®. El método utilizado para todas las muestras fue el siguiente:

- Un primer calentamiento a 10 °C/min hasta 120 °C
- 10 • Una isoterma a 120 °C durante 2 minutos
- Un enfriamiento a 10 °C/min hasta -50 °C
- Una isoterma a -50 °C durante 2 minutos
- Un segundo calentamiento a 10 °C/min hasta 120 °C

15 Tabla 7: Propiedades térmicas (transición vítrea T_g) del PLA en presencia de los diferentes lotes de condensados de desodorización de palma

PLA/aditivo	T _g (°C)
PLA4060D + 10%p CP1 *	49,4
PLA4060D + 10%p CP2	38,3
PLA4060D + 10%p CP3	40,1

La Tabla 7 muestra que la variabilidad de la composición de los lotes de condensados de palma no afecta al valor de la temperatura de transición vítrea del PLA con aditivos. Esta temperatura es débilmente rebajada mediante la adición de condensado de desodorización de aceite vegetal y, por tanto, permanece por encima de la temperatura ambiente.

5) 6) Material polímero: mezcla de PLA4060D 90% + PHBV 10% Condiciones de realización y de ensayos

- Las mezclas de PLA4060D con 10% de CP1 seguido de PHBV 10%, se obtuvieron en una extrusora de dos husillos o en una mezcla en combinación seca y seguidamente las películas son producidas mediante extrusión por extensión o mediante extrusión por soplado de la película con una extrusora MAPRE 30-33D.

10) • Sobre las películas producidas, se cortaron probetas de tracción por medio de un punzón. Se trata de probetas normalizadas de tipo 5A según la norma ISO 527-2⁽²⁾.

- Ensayo de tracción: dispositivo Instron 4507, con una celda de tracción de 5kN CNAM. La velocidad de tracción para todos los ensayos es de 5 mm/min.

Resultados

15) Tabla 8: Propiedades mecánicas de las películas de mezclas PLA + 10% PHBV con aditivos con 10% de condensado de desodorización de aceite de palma (CP1) producidas mediante extrusión por extensión o extrusión por soplado de la película

	E (MPa)	A _R (%)
PLA 4060D + 10% PHBV extrusión por extensión	1640	16
PLA 4060D + 10% CP1 extrusión por soplado de película	2226	87
(90 PLA4060 + 10 CP1) + PHBV combinación en seco + extrusión por extensión	2032	112
(90 PLA4060 + 10 CP1) + PHBV combinación en seco + extrusión por soplado de película	1410	132
(90 PLA4060 + 10 CP1) + PHBV dos husillos + extrusión por extensión	1086	78
(90 PLA4060 + 10 CP1) + PHBV dos husillos + extrusión por soplado de película	2560	128

20) El PLA4060D virgen puede ser conformado mediante extrusión por extensión, pero puede ser conformado mediante extrusión por soplado de película debido a su baja capacidad estiramiento en estado fundido. Efectivamente, los valores de A_R para un PLA virgen varían entre 5 y 9% para una película obtenida mediante extrusión por extensión o mediante termocompresión.

Los resultados de la tabla 8 confirman la mejora de las propiedades de deformación a la rotura para una película de PLA + 10% CP producida ya sea por extrusión por soplado de película o bien mediante extrusión por extensión. Los valores de A_R (alargamiento a la rotura) varían entre 87% y 141%.

25) Por tanto, solo la adición del condensado de aceite vegetal (en este caso CP) al PLA, por su efecto sobre el aumento de la ductilidad (alargamiento a la rotura aumentado) permite la conformación mediante extrusión soplado de la película. Mediante extrusión por soplado de la película, las películas procedentes de la mezcla de (PLA + 10% CP1) y PHBV muestran alargamientos a la rotura que varían entre 128 y 144%. Por tanto, se comprueba un efecto del condensado sobre las propiedades mecánicas, a temperatura ambiente, pero también en estado fundido.

30) 7) Incorporación del condensado de palma a un poliéster distinto de PLA PHB y PHBV

Se ensayaron dos poliésteres de origen biológico y biodegradables grupo de los PHAs para la incorporación del condensado de aceite de palma. Se trata del PHB: poli(3-hidroxiobutirato) y del PHBV: poli(3-hidroxiobutirato-co-hidroxi valerato)

Condiciones de conformación y de los ensayos:

- Mezclas realizadas en un mezclador Haake con un 10% de condensado de palma CP1.
 - Los granulados seguidamente son termocomprimidos para obtener placas. (termocompresión Gibrite de PIMM). Se fabricó una placa termocomprimida sobre cada mezcla y se cortaron varias probetas de tipo 5A sobre la placa para realizar los ensayos de tracción.
- 5 • Ensayo de tracción: dispositivo Instron 4507 de CNAM, con una celda de tracción 5kN de CNAM. La velocidad de tracción en todos los ensayos es de 5 mm/min.

Resultados

Tabla 9: Propiedades mecánicas de dos grados de PHB y PHBV vírgenes y con aditivos con el condensado de desodorización de aceite de palma (lote CP1) (n=4)

	PHB (Biomer 310 2013)		PHB (PHI003)	
	-	+ 10%p de CP1	-	+ 10%p de CP1
E (Mpa)	900	599	835	785
σ_E (MPa)	30,3	20,4	18,5	16,9
A _E (%)	6,0	6,0	2,4	3,2
σ_R (MPa)	30,2	20,0	18,3	15,9
AR (%)	6,1	6,2	2,5	4,6

10 El PHA de grado PHI003 (PHBV) muestra una disminución muy baja del módulo de Young y un aumento del alargamiento a la rotura de 86% (aumento al menos en un factor de 1,5).

15 El PHB muestra por el contrario un mantenimiento del alargamiento a la rotura y una disminución significativa del módulo de Young de al menos 30%. Esta modificación de las propiedades del polímero con aditivos permite obtener un material más flexible cuya capacidad de tratamiento es mejorada.

Poliamida

Condiciones de conformación y ensayos:

20 Se fabricó una mezcla PA11 y de 10% de condensado de palma (CP1) por medio de un mezclador interno. Los granulados fueron seguidamente termocomprimidos y se cortaron probetas a partir de estas placas. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en un dispositivo Instron 4507 de CNAM con una celda de tracción de 5kN. La velocidad de tracción es de 5mm/min.

Resultados:

Tabla 10: Propiedades mecánicas y temperatura de transición vítrea (T_g) de PA 11 en presencia de un condensado de desodorización de aceite de palma

	PA11	(PA11 + 10%p de CP1)
E (MPa)	652	297
σ_E (MPa)	34,9	34,3
A _E (%)	8,9	74,6
σ_R (MPa)	40,7	40,8

	PA11	(PA11 + 10%p de CP1)
A_R (%)	280	302
T_g (°C)	50	30

Se midió un aumento de 8% del factor A_R (alargamiento a la rotura) del PA11 con aditivos con respecto al PA11 virgen (sin aditivos). La transición vítrea de PA11 se rebajó a 30 °C con 10% de condensado de palma. Los resultados sobre el PLA11 muestran también que el módulo de Young (E) disminuye la mitad y que las dos resistencias σ_E (resistencia elástica) y σ_R (resistencia a la rotura) no varían. Finalmente, se midió un aumento muy significativo, de un factor 8, del alargamiento elástico (A_E). Esto muestra que el condensado de desodorización de aceite de palma permite aumentar significativamente la deformación elástica de PA11, sin disminución de la resistencia elástica. Esta modificación permite obtener un material mucho más elástico que permite prever aplicaciones en los campos habitualmente abarcados por elastómeros y cauchos, que están generalmente penalizados por sus bajas temperaturas de transición vítrea, mientras que en el caso del PA11 con aditivos, la transición vítrea está más allá de la temperatura ambiente.

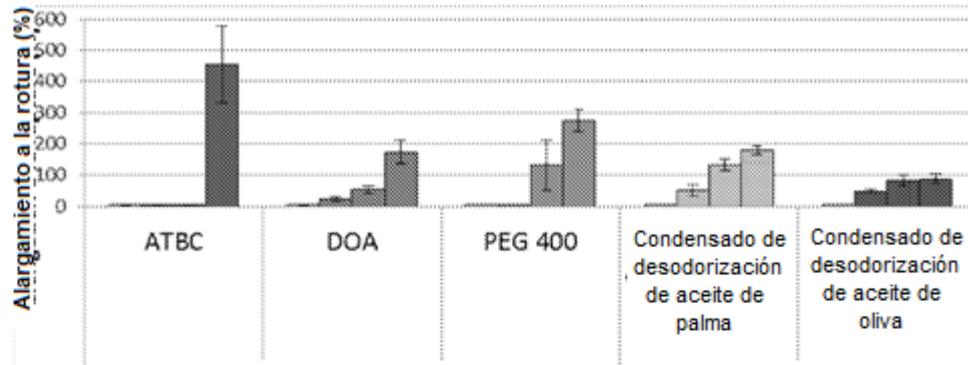
Referencias

1. F. Ali, Y.-W. Chang, S. C. Kang and J. Y. Yoon, Polymer Bulletin, 2009, 62, 91-98.
2. Y. Q. Xu and J. P. Qu, Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112, 3185-3191.
3. Z. Xiong, Y. Yang, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, Z. Tang and J. Zhu, Carbohydr. Polym., 2012, 92, 810-816.
4. V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. Yunus and H. Abu Hassan, Molecules, 2012, 17, 11729-11747.
5. V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, W. Yunus, H. Abu Hassan and C. B. Woei, Int. J. Mol. Sci., 2012, 13, 5878-5898.
6. E. A. J. Al-Mulla, W. Yunus, N. A. B. Ibrahim and M. Z. Ab Rahman, Journal of Materials Science, 2010, 45, 1942-1946.

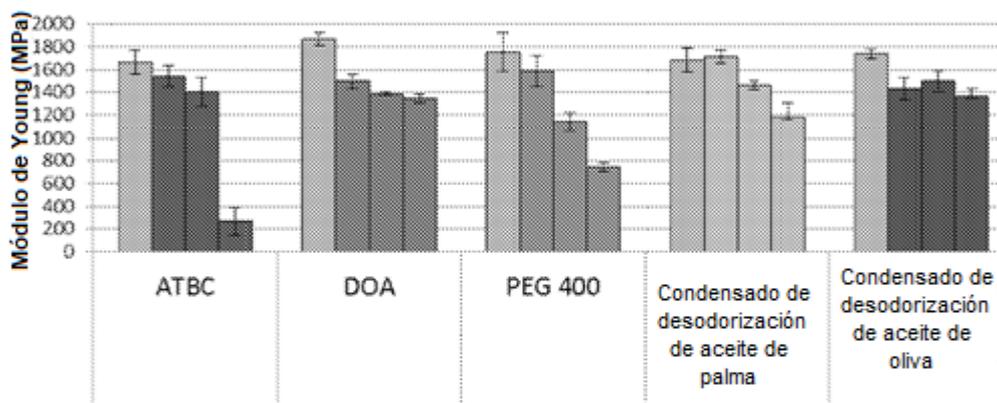
REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una composición que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado como aditivo, para modificar las propiedades mecánicas de un material polímero termoplástico elegido entre una poliamida o un poliéster, en que los ácidos grasos son ácidos grasos naturales que tienen una cadena carbonada que tiene de 4 a 36 átomos de carbono.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliéster es un poliéster del grupo de poli(tereftalatos de etileno) o un poliéster biodegradable.
3. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material polímero termoplástico es poli(ácido láctico), poliláctido o uno de sus copolímeros.
- 10 4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición que comprende al menos un ácido graso libre saturado y al menos un ácido graso libre insaturado está comprendida en al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- 15 5. Utilización según la reivindicación 4, caracterizada porque en el material polímero termoplástico se incorporan aditivos con una proporción en peso de condensado de desodorización de aceite vegetal de 1 a 30%, preferentemente de 5 a 15% en peso con respecto al peso total del material polímero termoplástico con aditivos, por el dicho al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- 20 6. Utilización según una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizada porque el aceite vegetal se escoge entre aceite de soja, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de almendras, aceite de girasol, aceite de girasol oleico, aceite de palmiste, aceite de semillas de uva, aceite de semillas de calabaza, aceite de maíz, aceite de nueces, aceite de germen de trigo, aceite de borraja, aceite de avellana, aceite de camelina, aceite de cáñamo, aceite de Macadamia o aceite de onagra.
- 25 7. Utilización según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque el dicho al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal es obtenido durante la etapa de desodorización de un procedimiento de refinado físico o químico de un aceite vegetal, mediante destilación de ácidos grasos, siendo agitado dicho aceite vegetal con una cantidad de vapor inyectado de 7,5 a 8,5 kg/h, a una temperatura de 180 a 260 °C y bajo una presión absoluta inferior a 5 mbar.
8. Utilización según la reivindicación 7, caracterizada porque el dicho al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal es obtenido mediante refinado físico a una temperatura de 240 a 260°C.
- 30 9. Utilización según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizada porque el dicho al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal comprende una proporción en peso de ácidos grasos libres con respecto al peso total del condensado de desodorización de aceite vegetal de 15 a 100%.
10. Material polímero termoplástico con aditivos, que comprende al menos un polímero termoplástico escogido entre poliamidas o poliésteres del grupo de poli(tereftalatos de etileno) y poliésteres biodegradables, caracterizado porque se le incorporan aditivos mediante al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal.
- 35 11. Material polímero termoplástico con aditivos según la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero termoplástico es un material biodegradable que consiste en poli(ácido láctico), poliláctido y/o uno de sus copolímeros.
- 40 12. Material polímero termoplástico con aditivos según la reivindicación 11, caracterizado porque la proporción en peso del condensado de desodorización de aceite vegetal con respecto al peso total del material termoplástico con aditivos es de 5 a 30%, presentando dicho material las propiedades mecánicas, medidas en tracción uniaxial según la norma ISO 527-2, siguientes: un alargamiento a la rotura de 30 a 300%, un módulo de Young superior a 1200 MPa, una resistencia elástica superior a 15 MPa, presentando además dicho material una temperatura de transición vítrea, medida mediante TMDSC (temperature modulated differential scanning calorimetry) de 45 a 55 °C a presión atmosférica.
- 45 13. Embalaje alimentario, realizado con un material polímero termoplástico con aditivos según una de las reivindicaciones 10 a 12.
14. Procedimiento de fabricación de un material polímero termoplástico con aditivos según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque comprende una etapa de incorporación de aditivos de al menos un material polímero termoplástico con al menos un condensado de desodorización de aceite vegetal.

1A



1B



1C

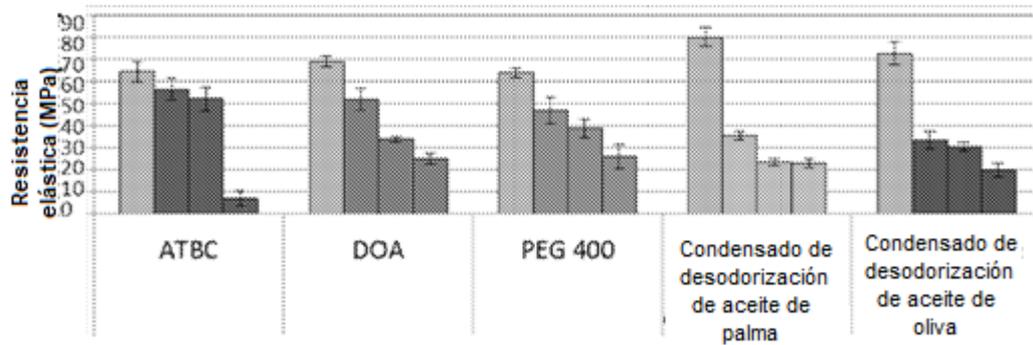


FIGURA 1

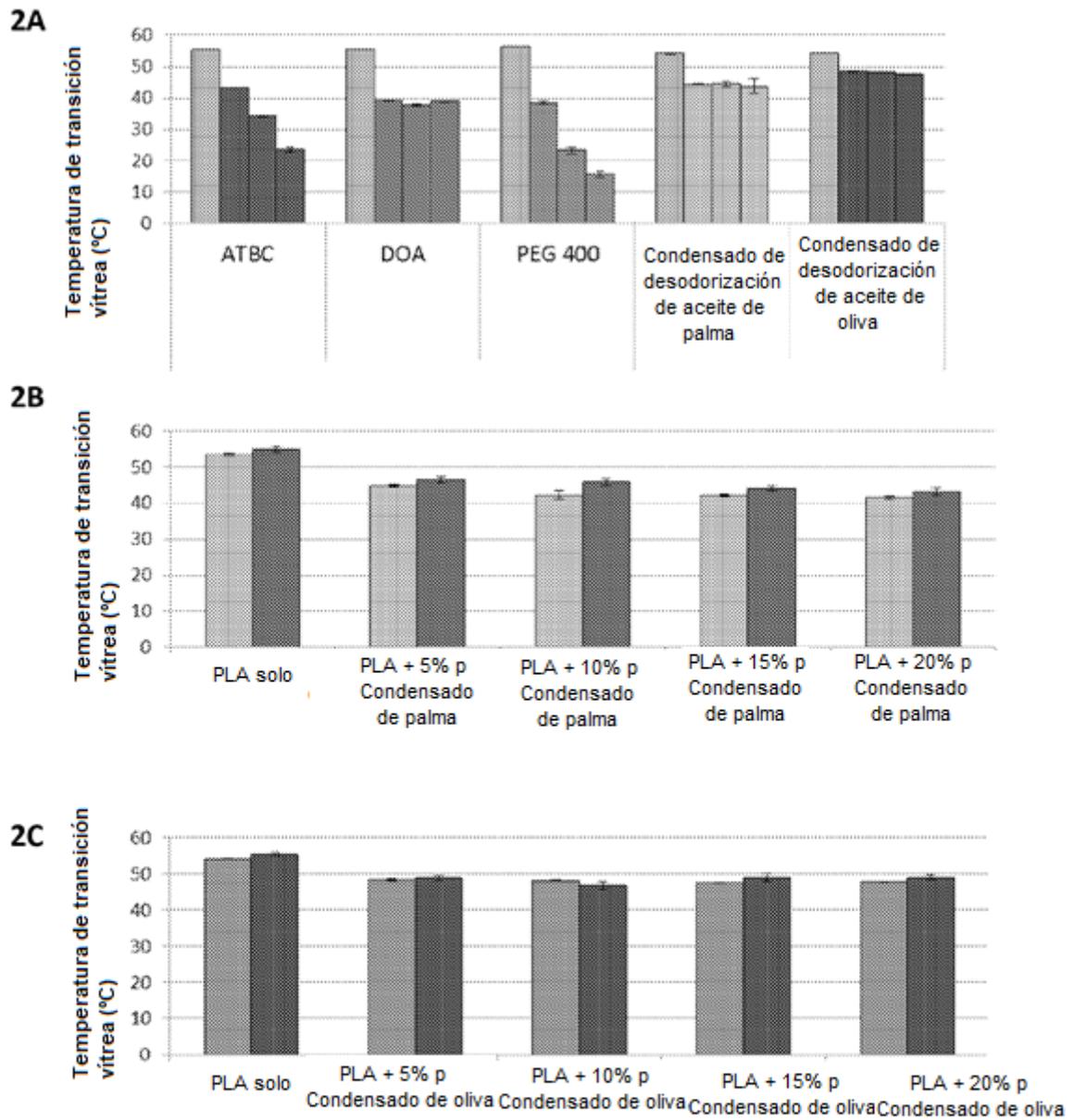


FIGURA 2

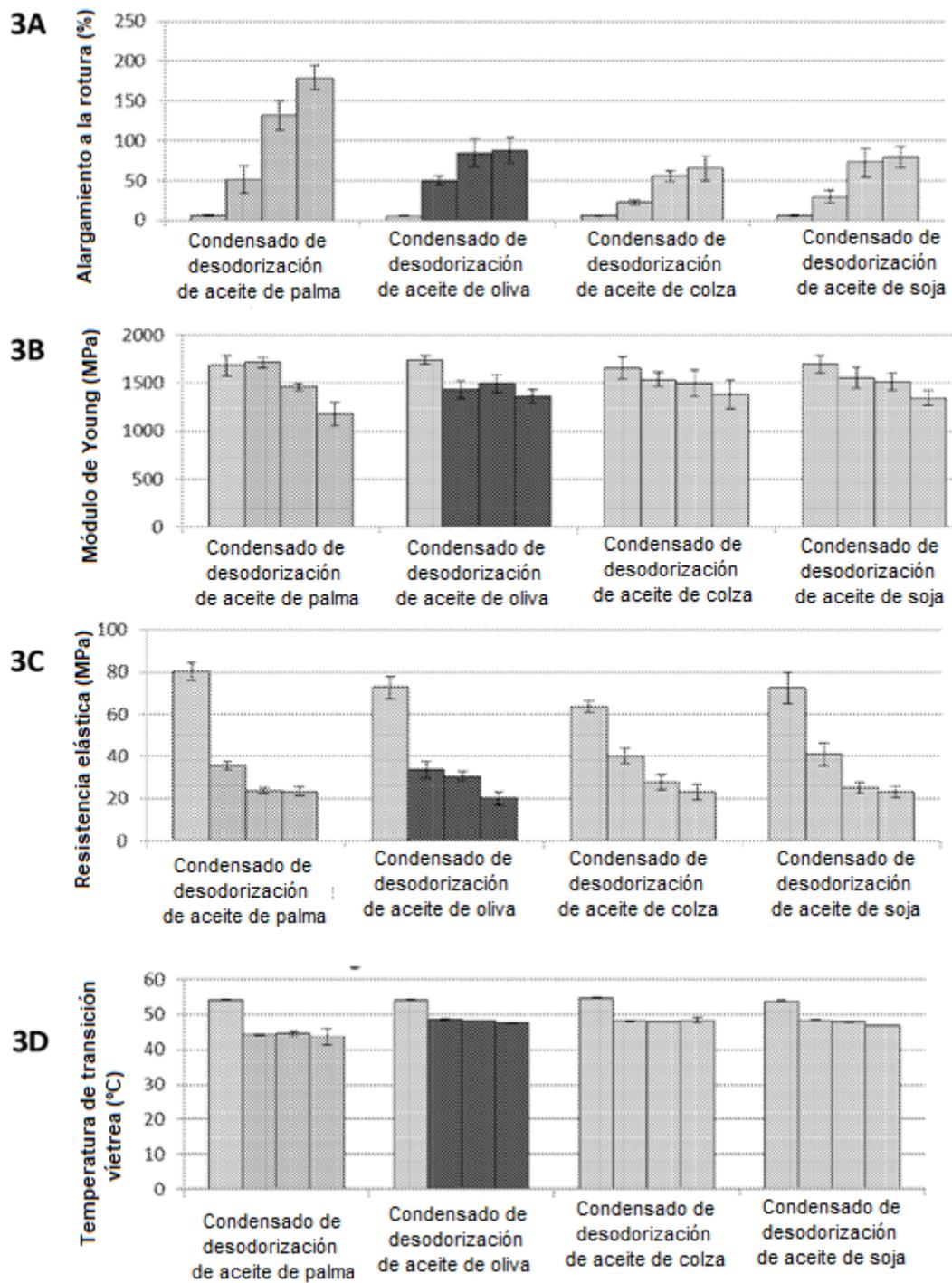


FIGURA 3

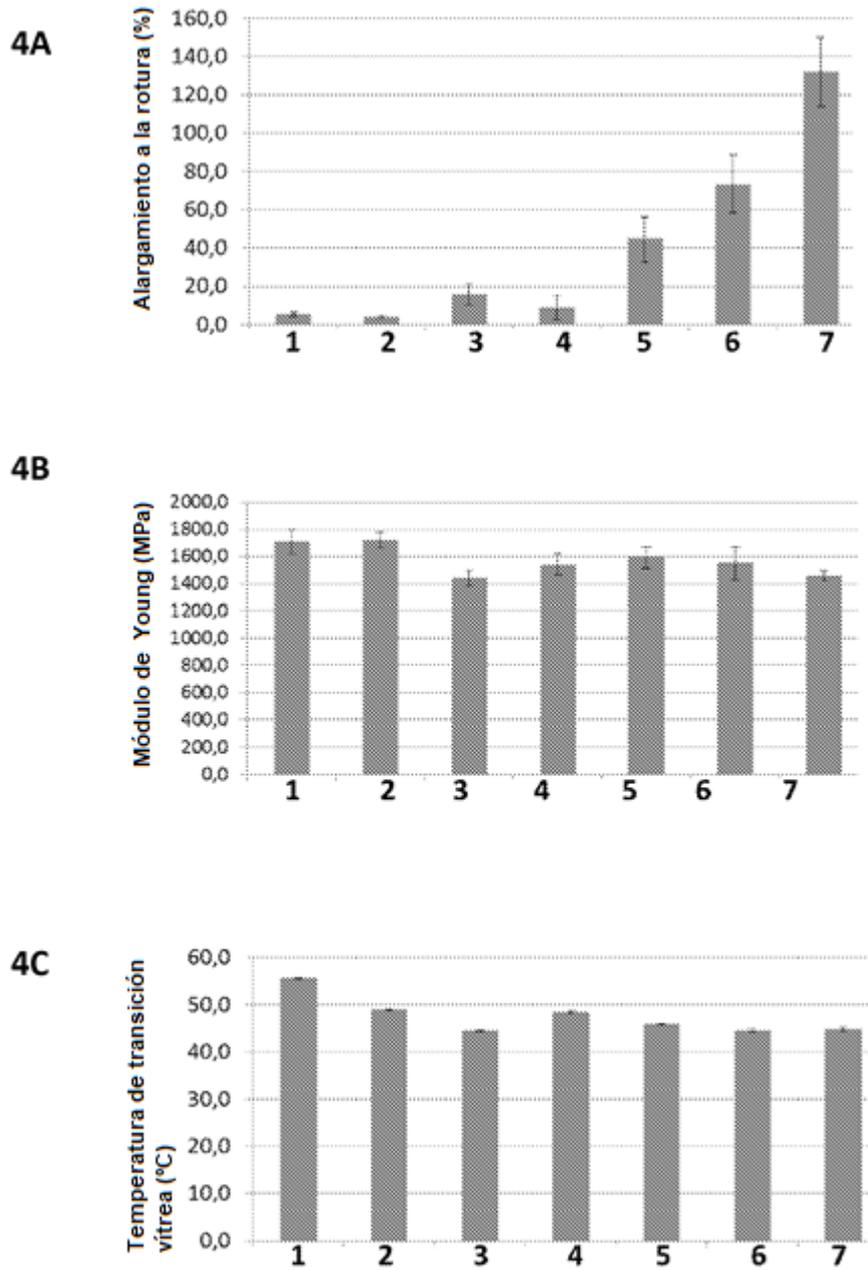


FIGURA 4