

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 606**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2017 PCT/EP2017/055361**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153431**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2017 E 17712930 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3426728**

54 Título: **Composición termoplástica**

30 Prioridad:

10.03.2016 DE 102016104379

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

08.02.2021

73 Titular/es:

**FKUR PROPERTY GMBH (100.0%)
Siemensring 79
47844 Willich, DE**

72 Inventor/es:

**KRPAN, KAREL;
DOLFEN, EDMUND;
NEUMANN, FRANK-MARTIN y
MICHELS, CARMEN**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 804 606 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 termoplástica

5 La presente invención se refiere a una composición termoplástica como las que se utilizan, en particular, en la extrusión y la fabricación de compuestos, así como a un procedimiento para producir láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones utilizando la composición termoplástica según la invención, así como a láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones producidos mediante el procedimiento según la invención.

10 Las composiciones termoplásticas, en particular aquellas en las que están implicados polímeros biogénicos, se conocen en el estado de la técnica y se utilizan, en particular, en la extrusión y la fabricación de compuestos. En este contexto, los procedimientos del estado de la técnica para generar mezclas de polímeros funcionan generalmente según el esquema básico de extrudir juntos un sustrato polimérico como componente principal de una fórmula y uno o varios polímeros adicionales. Para ello, muy frecuentemente se dosifican cargas, generalmente en la zona superior de la zona de entrada de la extrusora, para poder variar las características específicas del producto y simultáneamente reducir los costes de la fórmula. Los aditivos adicionales tienen el objetivo de mejorar la compatibilidad entre los eductos poliméricos y las cargas. Finalmente, los plastificantes son imprescindibles en muchas fórmulas, tanto para el control del proceso como también para el resultado del producto.

20 Para un resultado óptimo es de fundamental importancia un control de proceso estable y robusto, teniendo la cantidad porcentual de agua en el compuesto una importancia decisiva.

25 El agua se puede utilizar como componente de la fórmula en procesos de fabricación de compuestos y extrusión y, en particular, en la función como plastificante. No obstante, la utilización de agua tiene las desventajas descritas a continuación.

30 Los procesos de extrusión tienen lugar generalmente muy por encima del punto de ebullición del agua, de forma que, en caso de una desgasificación incompleta, el compuesto que contiene agua forma espuma de forma incontrolable. Simultáneamente, los procesos de extrusión tienen lugar a una presión elevada. Con esto, en la zona de la boquilla de salida de la extrusora, la presión baja abruptamente. Esto hace que allí se produzca una expansión repentina del agua de extrusión y con ello una formación de espuma aumentada del material extruido en la boquilla de salida con efectos adversos en el resultado de la extrusión y el control de proceso subsiguiente. Una desgasificación eficiente, por ejemplo, mediante extracción a vacío, puede contrarrestar potencialmente este efecto, aunque está asociado a un esfuerzo técnico considerable.

35 Además, bajo condiciones de extrusión típicas a temperaturas de zona » 130 °C, que son las que se requieren habitualmente para este tipo de composiciones, el agua puede actuar como donador de electrones (base de Lewis), ya que el agua presenta valencias libres que son adecuadas para la formación de enlaces covalentes y, por tanto, activan reacciones nucleófilas desventajosas. La degradación hidrolítica de poliésteres es un efecto desventajoso suficientemente conocido en el estado de la técnica, pudiendo tener lugar, además de la propia reacción de degradación, al mismo tiempo polimerizaciones posteriores y reacciones de reticulación no deseadas. En el caso de los polímeros biogénicos típicos como los polisacáridos, hemicelulosas y polihidroxialcanoatos, pero también polímeros biológicamente degradables derivados del petróleo como, por ejemplo, los derivados del polivinilo, esto conduce a reacciones de descomposición, formación de fragmentos de moléculas más pequeños y transesterificación, de forma que todo el proceso de extrusión se puede volver incontrolable. Además, de un modo no deseado, el agua forma generalmente mezclas azeotrópicas con muchas moléculas pequeñas de polaridades diferentes, en las que las fases de vapor y líquido son iguales. Su composición tiene efectos incontrolables en los procesos de fabricación de compuestos y extrusión. Es verdad que el agua se puede retener naturalmente mediante la utilización de anhídridos reticulantes como, por ejemplo, mediante ácido maleico, ácido succínico, ácido ftálico, caprolactama. No obstante, esto conduce inevitablemente a características materiales modificadas desventajosamente porque los anhídridos modifican su función a la de prolongadores de cadena o agentes reticulantes.

50 Sin embargo, en el caso de muchos plásticos biológicamente degradables y/o compostables, frecuentemente es inevitable un porcentaje de agua desventajoso y significativamente más elevado. En el caso de estos plásticos, frecuentemente se añade, por ejemplo, almidón, justamente también en forma nativa como un elemento estructural que sustituye a los agentes estructuradores convencionales no biogénicos. El agua es un componente estructural del almidón nativo macromolecular en aproximadamente un 12 - 20 %. Incluso en el caso de formas de almidón modificadas, generalmente siempre se alcanzan valores de agua propia > 5 %. La incorporación de almidones en el compuesto representa un problema relacionado con el proceso en el proceso de fabricación de compuestos debido al contenido de agua propia relativamente elevado de los almidones, a no ser que se pueda evitar la evaporación mediante extracción por vacío. Pero también el grado de disgregación frecuentemente incompleto de los almidones específicos puede conducir a resultados incontrolables.

65 Además, bajo el efecto del calor, como tiene lugar en el caso de la extrusión, el almidón puede ligar físicamente

múltiplos de su propio peso en agua, hincharse y gelatinizarse. Al calentarse con agua, el almidón se hincha debido a la retención de agua a aproximadamente 47 - 57 °C y a aproximadamente 55 - 87 °C se genera la denominada cola de almidón debido a la disgregación del almidón, que presenta diferente capacidad de viscosidad en función del tipo de almidón. En este contexto, el almidón ya gelatinizado puede contribuir a la retención de gas en el material extruido y conducir a poros sólidos con las consecuencias correspondientemente no deseadas para el control de proceso subsiguiente.

Para poder procesar adecuadamente el almidón durante la extrusión y la fabricación de compuestos en el caso de plásticos biológicamente degradables y/o compostables que contienen almidón, se debe utilizar un plastificante. En el estado de la técnica se conocen numerosos plastificantes que se pueden utilizar para procesos de fabricación de compuestos y extrusión. En este sentido, en el estado de la técnica se conocen las siguientes patentes: WO 99/40797 A1, US 2013/136879 A1 y US 2003/166748 A1. El objetivo de la presente invención consiste en superar como mínimo parcialmente las desventajas conocidas del estado de la técnica. El objetivo anterior se consigue mediante una composición termoplástica según la invención, según la reivindicación 1. En particular, las cargas y/o los plastificantes según la invención no solo se utilizan para la variación del producto y el control de costes, sino como extintor para retener e inertizar agua durante el proceso de fabricación de compuestos y extrusión. Modos de realización preferentes de la composición termoplástica son objeto de las reivindicaciones dependientes.

La composición termoplástica según la invención para la utilización en la extrusión y la fabricación de compuestos está caracterizada en la reivindicación 1 y comprende:

(a) una fase continua que presenta como mínimo un primer polímero que se selecciona de un grupo que presenta un poliéster, una poliésteramida, una poliestereteramida, un poliesteruretano alifático o parcialmente aromático o mezclas de los mismos, en particular aquellos compuestos o mezclas con características superficiales hidrófobas,

(b) como mínimo una fase dispersada que

(i) como segundo polímero comprende como mínimo un agente reticulante biogénico que presenta un porcentaje de agua del 0,1 al 30 % en peso, en particular del 5 al 25 % en peso en relación a su peso total y tal que el primer polímero de la fase continua no se puede mezclar con el segundo polímero de la fase dispersada, y presenta

(ii) como mínimo una carga inorgánica y

(iii) como mínimo un plastificante.

La composición termoplástica según la invención está caracterizada por que el plastificante presenta diglicerol o mezclas de diglicerol y la carga tiene un porcentaje del 0,1 al 40 % en peso en relación al peso total de la composición.

Además, la composición según la invención está caracterizada por que el plastificante presenta una relación enantiomérica de (a) α,α' -diglicerol del 50 al 70 % en peso y (b) α,β -diglicerol del 25 al 40 % en peso y (c) β,β' -diglicerol del 2 al 10 % en peso en relación a la suma del α,α' , α,β y β,β' -diglicerol.

En el sentido de la presente invención, por "hidrófobo" debe entenderse la tendencia a no ligar agua o a no acumularla física y temporalmente y/o a no acumular moléculas de agua adicionales en forma hidratada. En este sentido, en particular las superficies del primer polímero pueden estar modificadas mediante revestimientos, imprimaciones o sellados hidrófobos.

Según un modo de realización preferente de la composición según la invención, la composición termoplástica presenta el plastificante diglicerol en una relación enantiomérica de

(a) α,α' -diglicerol de aproximadamente el 65 % en peso,

(b) α,β -diglicerol de aproximadamente el 30 % en peso y

(c) β,β' -diglicerol de aproximadamente el 5 % en peso en relación a la suma de α,α' , α,β y β,β' -diglicerol.

Sorprendentemente, se ha mostrado que la utilización de este tipo de relaciones enantioméricas del diglicerol en una composición termoplástica permite superar como mínimo parcialmente los problemas de los procesos de fabricación de compuestos y extrusión mencionados en el estado de la técnica y en particular suprimir los mecanismos de reacción nucleófilos incontrolables descritos causados por agua gaseosa en el compuesto. Además, se suprime el efecto azeotrópico tras la mezcla del compuesto que contiene agua con el glicerol añadido, de forma que el glicerol se puede utilizar en combinación con este tipo de relaciones enantioméricas modificadas del diglicerol. Por ejemplo, se ha mostrado sorprendentemente que en el caso de una composición modificada de este modo, incluso el glicerol se puede añadir a la composición termoplástica hasta un porcentaje de hasta el 60 % como componente plastificante sin que tenga lugar una evaporación significativa del agua del material extruido con los efectos

desventajosos descritos y esto en la práctica conocida hasta el momento hasta temperaturas de zona de la extrusora de aproximadamente 190 °C. la utilización de este tipo de relaciones enantioméricas del diglicerol permite además añadir al compuesto los denominados poligliceroles, tal que no se trata de compuestos definidos, sino de oligómeros generados en base al monómero de glicerol con distribuciones de longitudes de cadena estadísticas. En este sentido, se pueden utilizar según la invención los poligliceroles a partir del trímero como, por ejemplo, el trímero, tetrámero, pentámero, hexámero, heptámero, octámero, nonámero, decámero de glicerol o múltiplos de los mismos. Sin la utilización de la relación enantiomérica del diglicerol según la invención, estos solo se pueden integrar en el proceso de fabricación de compuestos de forma compleja debido a su elevada viscosidad. Y esto se debe a que se trata de líquidos con una viscosidad muy elevada que hace prácticamente imposible una dosificación precisa y que, en el caso de una reducción de viscosidad debido a la temperatura, también impiden una mezcla sólida en el compuesto a lo largo del paso por el husillo de la extrusora.

Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, el plastificante presenta una mezcla de

(a) diglicerol y triglicerol o

(b) diglicerol y glicerol o

(c) diglicerol, triglicerol y glicerol,

tal que la mezcla en (a), (b) y (c) comprende el diglicerol en esta composición con como mínimo entre el 25 y el 75 % en peso en relación a la suma

(a) de diglicerol y triglicerol, (b) de diglicerol y glicerol o (c) de diglicerol, glicerol y triglicerol.

Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la carga inorgánica presenta características hidrófilas.

En el sentido de la presente invención, por "hidrófilo" debe entenderse la tendencia a ligar agua o a acumularla física y temporalmente y/o a acumular moléculas de agua adicionales en forma hidratada.

Las cargas inorgánicas hidrófilas según la invención sirven por tanto ventajosamente como capturadores extintores) del agua de la composición termoplástica y actúan por tanto en contra de los mecanismos de reacción nucleófilos incontrolables causados por agua gaseosa en los procesos de fabricación de compuestos y extrusión, en particular al extrudir en la zona de la boquilla de salida de la extrusora.

En el caso de las cargas inorgánicas según la invención, en particular las superficies, pero también los componentes interiores pueden presentar características hidrófilas. En particular las superficies de las cargas inorgánicas pueden estar modificadas con revestimientos, imprimaciones o sellados hidrófilos.

Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la carga inorgánica comprende sustancias minerales seleccionadas de un grupo compuesto por metales alcalinotérreos y sus sales, bentonita, carbonatos, ácido silícico, gel de sílice, sales de metales alcalinotérreos con ácido silícico y silicatos, en particular, creta, dolomitas y/o talco.

Según otro modo de realización especialmente preferente de la composición termoplástica según la invención, la carga inorgánica comprende creta, dolomita y/o talco.

Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la carga inorgánica comprende sales de un metal alcalinotérreo, preferentemente sulfatos y/o fosfatos de calcio y/o magnesio.

La utilización de estas últimas cargas mencionadas tiene otra ventaja adicional que consiste en que con ellos se pueden lograr valores de elasticidad comparables a los obtenidos con talco. Este hecho es especialmente interesante porque el potencial cancerígeno del talco se clasifica como comparable al del asbesto.

De este modo se consigue una deformación de rotura y un trabajo de desgarro posterior superiores del material en comparación con una composición sin este tipo de cargas inorgánicas, en particular si se utilizan sales de sulfato de un metal alcalinotérreo. Además, sorprendentemente se ha mostrado que en particular las sales de sulfato de un metal alcalinotérreo, solas y especialmente en combinación con digliceroles en relaciones enantioméricas según la invención, son adecuadas para mejorar el proceso de fabricación de compuestos y también en el caso de la extrusión para reducir o evitar los problemas de la formación de burbujas y espuma en la boquilla de salida de la extrusora.

Según otro modo de realización preferente de la presente invención, las sales de los metales alcalinotérreos son sulfatos de calcio, preferentemente yeso, como por ejemplo yeso natural, anhidrita natural, yeso de gases de combustión o mezclas de los mismos.

En particular el yeso en combinación con diglicerolos en relaciones enantioméricas según la invención es especialmente ventajoso para mejorar los procesos de fabricación de compuestos y extrusión.

5 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, las sales de los metales alcalinotérreos son fosfatos, preferentemente apatita, fosforita e hidroxiapatita o sales y condensados del ácido ortofosfórico, como sales de los pirofosfatos, polifosfatos y en este caso especialmente polifosfato de calcio, polifosfato de potasio, polifosfato de magnesio, polifosfato de sodio, polifosfato de sodio y calcio, polifosfato de sodio y magnesio y ciclofosfatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos potasio, sodio, magnesio y calcio.

10 Otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, en el que el primer polímero de la fase continua

15 (a) presenta componentes biogénicos o parcialmente biogénicos y/o se selecciona del grupo compuesto por polihidroxiácidos, polihidroxiálcanoatos, polilactidas y ligninas, así como sus derivados y/o copolímeros y se selecciona en particular de un grupo compuesto por poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(sebacinato-tereftalato de butileno) (PBST), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA) y/o

20 (b) presenta componentes sintéticos y se selecciona del grupo formado por poliésteres alifáticos y aromáticos, así como copoliésteres alifático-aromáticos, por ejemplo, poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT).

Según un modo de realización especialmente preferente de la composición termoplástica según la invención, el componente biogénico o parcialmente biogénico o el componente sintético es poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT) o presenta poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT).

25 Según otro modo de realización especialmente preferente de la composición termoplástica según la invención, el componente biogénico es (a) poli(sebacinato-co-tereftalato de butileno) (PBST) o presenta poli(sebacinato-co-tereftalato de butileno) (PBST).

30 Según otro modo de realización especialmente preferente de la composición termoplástica según la invención, el componente biogénico es (a) poli(succinato de butileno) (PBS) o presenta poli(succinato de butileno) (PBS).

Según otro modo de realización especialmente preferente de la composición termoplástica según la invención, el componente biogénico es (a) poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA) o presenta poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA).

40 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la composición comprende como una fase dispersada adicional como mínimo un polímero amorfo o parcialmente cristalino y, en particular, biogénico.

Por "parcialmente cristalino" en el sentido de la presente invención se entiende un sólido que presenta tanto zonas (dominios) cristalinas como también amorfas.

45 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, el polímero amorfo o parcialmente cristalino y, en particular, biogénico es un polímero o copolímero de poli(ácido láctico) (PLA) o un polímero o copolímero de polihidroxiálcanoatos (PHA) y en este caso, en particular, de polihidroxi-butilato (PHB), polihidroxi-valerato (PHV), polihidroxi-butirato-valerato (PHBV), polihidroxi-butirato-hexanoato (PHBH), polihidroxi-hexanoato (PHH), polihidroxi-octanoato (PHO) o una mezcla de como mínimo dos de los mencionados anteriormente.

50 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, el agente reticulante biogénico de la fase dispersa comprende elementos estructurales polisacáridos que provienen de un grupo que presenta almidones que contienen respectivamente, en particular, una composición específica de amilosa y amilopectina como, por ejemplo, de patata, maíz, trigo sarraceno, trigo, centeno, avena, cebada, arroz, guisantes y tapioca.

55 Por "almidón" se entienden en este documento todos los tipos de almidón, es decir, harina, almidón natural, almidón modificado química y/o físicamente, almidón hidrolizado, almidón desestructurado, almidón gelatinizado, almidón plastificado, almidón termoplástico y mezclas de los mismos.

60 Los almidones que están completamente desestructurados o son adecuados para dejarse desestructurar fácil y ampliamente, han demostrado ser especialmente ventajosos.

65 De forma ventajosa, el agente reticulante biogénico de la fase dispersa de la presente invención comprende más de un elemento estructural polisacárido. Se prefieren especialmente las mezclas que contienen almidón y como mínimo un elemento estructural polisacárido adicional como agente reticulante biogénico de la fase dispersa.

5 En un modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, el agente reticulante biogénico de la fase dispersa presenta, además de almidón, como mínimo un elemento estructural polisacárido adicional, en particular seleccionado del grupo compuesto por celulosa, hemicelulosa y/o sus derivados, en particular derivados de acetato, éster y éter.

10 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la relación de los elementos estructurales polisacáridos de la fase dispersa en relación con el como mínimo un primer polímero de la fase continua es del 10 al 90 % en peso al 90 al 10 % en peso, preferentemente en una relación del 30 al 70 % en peso al 70 al 30 % en peso y de forma especialmente preferente en una relación del 60 al 40 % en peso al 40 al 60 % en peso, en relación con la suma de los elementos estructurales polisacáridos de la fase dispersa en relación con el como mínimo un primer polímero de la fase continua.

15 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la composición es biológicamente degradable y/o compostable.

20 Según otro modo de realización preferente de la composición termoplástica según la invención, la composición presenta adicionalmente otros aditivos, seleccionados del grupo compuesto por dispersantes, lubricantes, agentes impermeabilizantes, agentes reticulantes, agentes compatibilizadores, medios auxiliares desmoldantes, mejoradores de mezcla, estabilizadores UV y catalizadores, así como antioxidantes.

25 También se pueden añadir prolongadores de cadena como mono, di o poliepóxidos, poliepóxido-acrilatos y sus copolímeros con estireno, polímeros y oligómeros de carbodiimida alifáticos, aromáticos o alifático-aromáticos, isocianatos, isocianuratos y combinaciones de los mismos, anhídridos y polianhídridos, que mejoran la compatibilidad entre el elemento estructural polisacárido o los elementos estructurales polisacáridos y los otros polímeros de la composición.

30 Además, es objetivo en el sentido de la presente invención utilizar las diferentes composiciones descritas según la invención respectivamente como mezclas previas ("mezclas madres") en procedimientos según el estado de la técnica.

35 También es objetivo de la presente invención un procedimiento para producir láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones utilizando la composición termoplástica según la invención.

Las láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones producidos mediante el procedimiento según la invención también son objetivo de la presente invención.

40 Los cuerpos moldeados en el sentido de la invención como, por ejemplo, placas, paneles, perfiles y artículos huecos, en particular botellas y envases, son conocidos en el estado de la técnica.

Según un modo de realización preferente, las láminas, películas y cuerpos moldeados según la invención presentan un grosor de pared de entre 5 μm y 1000 μm o un espesor de pared de entre 10 μm y 2000 μm .

45 Además, la presente invención comprende asimismo la utilización de la composición termoplástica según la invención, en particular en la extrusión y la fabricación de compuestos para la producción de láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones. También la utilización de la composición termoplástica para moldeo por inyección, inyección, laminación, moldeo por rotación, inmersión, aplicación, revestimiento y colada también puede ser en el sentido de la invención.

50 La invención se explica a continuación mediante ejemplos de realización preferentes, indicándose que mediante estos ejemplos también se comprenden modificaciones o complementos tal como resultan directamente para un experto. Además, estos ejemplos de realización no establecen ninguna limitación de la invención, tal que las modificaciones y complementos se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

55 A este respecto muestran:

60 La **figura 1**, la influencia de la adición de compuestos de sulfato de calcio, por ejemplo, yeso anhidro ($\text{Ca}[\text{SO}_4]$) (B), yeso semihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) (C) y yeso dihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times 2 \text{H}_2\text{O}$) (D) en comparación con la adición de creta ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$, estándar) (A) sobre el deformación de rotura de la composición según la invención.

65 La **figura 2**, la influencia de la adición de compuestos de sulfato de calcio, por ejemplo, yeso anhidro ($\text{Ca}[\text{SO}_4]$) (B), yeso semihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) (C) y yeso dihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times 2 \text{H}_2\text{O}$) (D) en comparación con la adición de creta ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$, estándar) (A) sobre el trabajo de desgarro posterior de la composición según la invención.

La **figura 3**, la influencia de la adición de compuestos de sulfato de calcio, por ejemplo, yeso anhidro ($\text{Ca}[\text{SO}_4]$) (B),

yeso semihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) (C) y yeso dihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times 2 \text{H}_2\text{O}$) (D) en comparación con la adición de creta ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$, estándar) (A) sobre la tensión de rotura de la composición según la invención.

5 La **figura 4**, la influencia del fosfato de calcio terciario ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) (B) en comparación con la adición de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, estándar) (A) sobre la deformación de rotura (longitudinal o transversal) de la composición según la invención.

10 La **figura 5**, la influencia del fosfato de calcio terciario ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) (B) en comparación con la adición de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, estándar) (A) sobre la resistencia a la tracción (longitudinal o transversal) de la composición según la invención.

15 La **figura 6**, la influencia del fosfato de calcio terciario ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) (B) en comparación con la adición de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, estándar) (A) sobre el trabajo de desgarro posterior (longitudinal o transversal) de la composición según la invención.

La **figura 7**, la influencia de la adición de diferentes porcentajes de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), por ejemplo, el 6 % (A), 12 % (B) y el 18 % (C) sobre la degradación de la composición según la invención.

20 La **figura 8**, la influencia de la adición de diferentes porcentajes de fosfato de calcio terciario ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) en comparación con la adición del 12 % de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, estándar) (B) sobre la degradación de la composición según la invención.

25 La **figura 9**, la influencia de la adición del 6 % de fosfato de magnesio secundario ($\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) a un 6 % de fosfato de calcio terciario ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) o el 12 % de fosfato de magnesio secundario ($\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) en comparación con la adición del 12 % de talco ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, estándar) (B) sobre la degradación de la composición según la invención.

Ejemplo de realización:

30 Fórmulas y parámetros de proceso con diglicerol

Variante 1

PBAT	Extrusora	TSA EMP 26-40
Polilactida	D/L	26 mm/40 D
Almidón	Revoluciones del husillo	200 [rpm]
Diglicerol	Presión de la boquilla	14-15 [bar]
Creta		
Talco		
Aditivos		

35 tal que el PBAT se puede utilizar en porcentajes de entre el 30 % y el 70 %, la polilactida (fase dispersa), en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, el almidón en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, la creta (carga) en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, el talco (carga) en porcentajes de entre el 1 % y el 25 % y los aditivos en porcentajes de entre el 0,1 % y el 5 %, el diglicerol, entre el 1 % y el 6 %, en relación con el peso total de la fórmula.

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8 Boquilla
Nominal	140	150	155	160	170	175	170	160
Real	140	150	156	163	170	177	171	165

40

Variante 2

PBAT
 Polilactida
 45 Almidón
 Diglicerol
 Glicerol
 Talco
 Aditivos

50 tal que el PBAT se puede utilizar en porcentajes de entre el 30 % y el 70 %, la polilactida (fase dispersa), en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, el almidón en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, el talco (carga) en porcentajes de entre el 1 % y el 25 % y los aditivos en porcentajes de entre el 0,1 % y el 5 %, el diglicerol y el glicerol, entre el 1 % y el 6 %, en relación con el peso total de la fórmula.

ES 2 804 606 T3

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8 Boquilla
Nominal	140	150	155	160	170	175	170	160
Real	140	150	155	165	170	175	171	162

Variante 3

PBST	Extrusora	Leistritz ZSE 40
Polilactida	D/L	26mm/40 D
Diglicerol	Revoluciones del husillo	180 [rpm]
Glicerol		
Creta	Presión de la boquilla	11-12 [bar]
Talco		
Aditivos		

- 5 tal que el PBST se puede utilizar en porcentajes de entre el 30 % y el 70 %, la polilactida (fase dispersa), en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, la creta en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, el talco (carga) en porcentajes de entre el 1 % y el 25 % y los aditivos en porcentajes de entre el 0,1 % y el 5 %, el diglicerol y el glicerol, entre el 1 % y el 6 %, en relación con el peso total de la fórmula.

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	Brida 1	Brida 2	Boquilla
Nominal	135	135	140	155	155	155	155	160	160	160	165
Real	135	135	135	155	155	155	155	155	160	160	165

- 10 En el caso de una fórmula estándar no conforme con la invención, compuesta por un polímero de matriz y otro polímero preferentemente biogénico, las cargas inorgánicas clásicas se sustituyen por sulfatos de calcio, preferentemente yeso. En el presente ejemplo no conforme con la invención se trata de los compuestos de sulfato de calcio yeso anhidro ($\text{Ca}[\text{SO}_4]$), yeso semihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) y yeso dihidratado ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \times 2 \text{H}_2\text{O}$),
 15 utilizándose PBAT (fase continua) en porcentajes de entre el 50 % y el 70 %, polilactida (fase dispersa) en porcentajes de entre el 1 % y el 25 %, sulfatos de calcio (carga) en porcentajes de entre el 1 % y el 35 %, talco (carga) en porcentajes de entre el 1 % y el 25 % y aditivos en porcentajes de entre el 0,1 % y el 5 %.

A	B	C	D
PBAT	PBAT	PBAT	PBAT
PLA	PLA	PLA	PLA
$\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (creta)	$\text{Ca} [\text{SO}_4]$ (yeso anhidro)	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (yeso semihidratado)	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (yeso dihidratado)
Talco	Talco	Talco	Talco
Aditivo	Aditivo	Aditivo	Aditivo

- 20 En este sentido se ha mostrado sorprendentemente que los sulfatos del calcio tienen un efecto positivo en los valores de deformación de rotura y trabajo de desgarro posterior. De este modo, mediante la utilización de sulfato de calcio se puede mejorar en más de un 10 % tanto la deformación de rotura, así como también el trabajo de desgarro posterior (figura 1 y figura 2).
- 25 Con la fórmula no se pueden mejorar todos los parámetros simultáneamente. De este modo, al utilizar sulfatos en el compuesto se reduce la tensión de rotura complementaria a la deformación de rotura. Sin embargo, las desviaciones, con aproximadamente un 10 %, son relativamente pequeñas y por tanto ampliamente aceptables (figura 3).
- 30 En este sentido, justamente los efectos positivos de la composición sobre los parámetros característicos de alargamiento son muy atractivos para los campos de aplicación práctica clásicos como bolsas de plástico, bolsas en general o láminas.

Variante 4 (no conforme a la invención)

- 35 Un compuesto que se compone de un polímero de matriz y una fase polimérica dispersa se dota según la fórmula del estado de la técnica (estándar) por motivos de eficiencia de costes, pero también para obtener valores de resistencia predeterminados, de cargas inorgánicas como creta y talco. Como ejemplo del estándar mencionado en el presente documento se utilizó en este caso un porcentaje del 6 %, el 12 % o el 18 % de carga inorgánica en
 40 relación con el peso total de la fórmula.

Al sustituir la creta o el talco por fosfato de calcio terciario se mostró sorprendentemente que la tasa de degradación del compuesto ya aumenta múltiples veces en comparación con el estándar mencionado anteriormente tras un tiempo de permanencia de dos semanas. Por ejemplo, una lámina según la invención con el 6 % de fosfato de calcio terciario se degradó en comparación con una lámina correspondiente con talco (estándar) en lugar de fosfato de calcio terciario 1,4 veces más rápido, una lámina según la invención con el 12 % de fosfato de calcio terciario en comparación con el estándar (12 % de talco), 3,2 veces y una lámina con el 18 % de fosfato de calcio terciario en comparación con el estándar (18 % de talco), 5 veces más rápido (véase la figura 7, figura 8). En este sentido, cabe señalar que con un aumento de la carga inorgánica talco, tiende a disminuir la tasa de degradación de la lámina, mientras que con un aumento de la carga inorgánica fosfato de calcio terciario esta aumenta, lo que permite un ajuste fino de la tasa de degradación mediante la utilización correspondiente de estas cargas.

El aumento de la tasa de degradación es aún más pronunciado si el fosfato de calcio terciario se sustituye o sustituye parcialmente por un fosfato de magnesio secundario. La tasa de degradación ya se multiplicó 7 veces del 5 % al 35 % en un ejemplo descrito en el presente documento al dividir entre dos el porcentaje de fosfato de calcio terciario del 12 % al 6 % y utilizar el 6 % de fosfato de magnesio secundario en comparación con un planteamiento correspondiente con talco (12 %, estándar; véase la figura 9).

Sin embargo, si se aumenta el porcentaje de fosfato de magnesio secundario al 12 %, entonces ya resulta un múltiplo más elevado de la tasa de degradación de casi 18. En cierto modo por este motivo, en los ensayos mencionados anteriormente no se probó ningún otro aumento del porcentaje de carga que contiene magnesio. La tasa de degradación es en ese caso tan elevada que la determinación de las características específicas del material en cuanto a los valores de resistencia ya casi no tiene sentido (no mostrado).

Dejando de lado este último aspecto, resulta inesperado y ventajoso que las características específicas del material en cuanto a la resistencia a la tracción y a la deformación de rotura de las fórmulas con cargas inorgánicas que contienen fosfato terciario y fosfatos secundarios que contienen magnesio hasta un porcentaje de aproximadamente el 6 % difieran sólo ligeramente en comparación con el estándar de fórmula que contiene talco (véase la figura 4, figura 5).

Esto también es válido para el trabajo de desgarrado posterior (longitudinal), pero no para el trabajo de desgarrado posterior (transversal) de las fórmulas según la invención en comparación con la fórmula estándar (véase la figura 6). De forma completamente sorprendente se mostró adicionalmente que la integración de fosfatos en la fórmula permite lograr una mejora espectacular del trabajo de desgarrado posterior en dirección transversal. Este disminuye naturalmente al aumentar el contenido de carga, pero no obstante, en comparación con el estándar que contiene talco, es casi un 300 % más elevado para un porcentaje del 6 % y supera incluso el estándar de talco en un valor aún enorme del 120 % para un porcentaje del 18 % de carga.

Esto es particularmente destacable porque, por ejemplo, en el caso de una aplicación de lámina, después del desgarrado, el trabajo de desgarrado posterior en dirección transversal representa el criterio de estabilidad decisivo. Las presentes fórmulas permiten por tanto un control ventajoso del comportamiento de degradación de compuestos biológicamente degradables mediante variación del porcentaje de fórmula de fosfatos inorgánicos, manteniendo o incluso mejorando ligeramente los parámetros característicos que definen la elasticidad.

REIVINDICACIONES

1. Composición termoplástica, en particular para la utilización en la extrusión y la fabricación de compuestos, que comprende:

- 5 (a) una fase continua que presenta como mínimo un primer polímero que se selecciona de un grupo que presenta un poliéster, una poliesteramida, una poliestereteramida, un poliesteruretano alifático o parcialmente aromático o mezclas de los mismos, en particular aquellos compuestos o mezclas con características superficiales hidrófobas,
 10 (b) como mínimo una fase dispersada que

- (i) como segundo polímero comprende como mínimo un agente reticulante biogénico que presenta un porcentaje de agua del 0,1 al 30 % en peso, en particular del 5 al 25 % en peso en relación a su peso total y tal que el primer polímero de la fase continua no se puede mezclar con el segundo polímero de la fase dispersada, y presenta
 15 (ii) como mínimo una carga inorgánica, con un porcentaje del 0,1 al 40 % en peso en relación al peso total de la composición, y
 (iii) como mínimo un plastificante, tal que el plastificante presenta diglicerol o mezclas con diglicerol

20 **caracterizada por que**
 el plastificante diglicerol presenta una relación enantiomérica de

- (a) α,α' -diglicerol del 50 al 70 % en peso, y
 25 (b) α,β -diglicerol del 25 al 40 % en peso, y
 (c) β,β' -diglicerol del 2 al 10 % en peso

en relación a la suma de α,α' , α,β y β,β' -diglicerol.

30 2. Composición termoplástica, según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el plastificante diglicerol presenta una relación enantiomérica de

- (a) α,α' - diglicerol de aproximadamente el 65 % en peso,
 (b) α,β - diglicerol de aproximadamente el 30 % en peso y
 35 (c) β,β' - diglicerol de aproximadamente el 5 % en peso

en relación a la suma de α,α' , α,β y β,β' -diglicerol.

40 3. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el plastificante presenta una mezcla de

- (a) diglicerol y triglicerol o
 (b) diglicerol y glicerol o
 (c) diglicerol, triglicerol y glicerol,

45 tal que la mezcla en (a), (b) y (c) comprende el diglicerol en esta composición con como mínimo entre el 25 y el 75 % en peso en relación a la suma
 (a) de diglicerol y triglicerol, (b) de diglicerol y glicerol o (c) de diglicerol, glicerol y triglicerol.

50 4. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por que
 la carga inorgánica presenta características hidrófilas.

55 5. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por que
 la carga inorgánica comprende sustancias minerales seleccionadas de un grupo compuesto por metales alcalinotérreos y sus sales, bentonita, carbonatos, ácido silícico, gel de sílice, sales de metales alcalinotérreos con ácido silícico y silicatos, en particular, creta, dolomitas y/o talco.

60 6. Composición termoplástica, según la reivindicación 4, **caracterizada por que**
 la carga inorgánica comprende sales de un metal alcalinotérreo, preferentemente sulfatos y/o fosfatos de calcio y/o magnesio.

65 7. Composición termoplástica, según la reivindicación 6, **caracterizada por que**
 las sales de los metales alcalinotérreos son sulfatos de calcio, preferentemente yeso, como por ejemplo yeso natural, anhidrita natural, yeso de gases de combustión o mezclas de los mismos.

8. Composición termoplástica, según la reivindicación 6, **caracterizada por que** las sales de los metales alcalinotérreos son fosfatos de calcio, preferentemente apatita o sales y condensados del ácido ortofosfórico, así como fosfatos de magnesio monobásicos, dibásicos y tribásicos, así como sus hidratos.
- 5 9. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el primer polímero de la fase continua
- 10 (a) presenta componentes biogénicos o parcialmente biogénicos y/o se selecciona del grupo compuesto por polihidroxiácidos, polihidroxiálcanoatos, polilactidas y ligninas, así como sus derivados y/o copolímeros y se selecciona en particular de un grupo compuesto por poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), poli(sebacinato-tereftalato de butileno) (PBST), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA) y/o
- 15 (b) presenta componentes sintéticos y se selecciona del grupo formado por poliésteres alifáticos y aromáticos, así como copoliésteres alifático-aromáticos, por ejemplo, poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT).
10. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición comprende como una fase dispersada adicional como mínimo un polímero amorfo o parcialmente cristalino y, en particular, biogénico.
- 20 11. Composición termoplástica, según la reivindicación 10, **caracterizada por que** el polímero amorfo o parcialmente cristalino y, en particular, biogénico es un polímero o copolímero de poli(ácido láctico) (PLA) o un polímero o copolímero de polihidroxiálcanoato (PHA) o una mezcla de como mínimo dos de los mencionados anteriormente.
- 25 12. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente reticulante biogénico de la fase dispersa comprende elementos estructurales polisacáridos que provienen de un grupo que presenta almidones que contienen respectivamente, en particular, una composición específica de amilosa y amilopectina como, por ejemplo, de patata, maíz, trigo sarraceno, trigo, centeno, avena, cebada, arroz, guisantes y tapioca.
- 30 13. Composición termoplástica, según la reivindicación 12, **caracterizada por que** el agente reticulante biogénico de la fase dispersa presenta como mínimo un elemento estructural polisacárido adicional, en particular seleccionado del grupo compuesto por celulosa, hemicelulosa y/o sus derivados, en particular derivados de acetato, éster y éter.
- 35 14. Composición termoplástica, según la reivindicación 10, **caracterizada por que** la relación de los elementos estructurales polisacáridos de la fase dispersa en relación con el como mínimo un primer polímero de la fase continua es del 10 al 90 % en peso al 90 al 10 % en peso, preferentemente en una relación del 30 al 70 % en peso al 70 al 30 % en peso y de forma especialmente preferente en una relación del 60 al 40 % en peso al 40 al 60 % en peso, en relación con la suma de los elementos estructurales polisacáridos de la fase dispersa en relación con el como mínimo un primer polímero de la fase continua.
- 40 45 15. Composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición es biológicamente degradable y/o compostable.
- 50 16. Procedimiento para producir láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones utilizando la composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 55 17. Procedimiento, según la reivindicación 16, **caracterizado por que** las láminas, películas y cuerpos moldeados presentan un grosor de pared de entre 5 μm y 1000 μm o un espesor de pared de entre 10 μm y 2000 μm .
18. Utilización de una composición termoplástica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, para la producción de láminas, películas, cuerpos moldeados, espumas plásticas, revestimientos, pinturas y dispersiones según cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17.

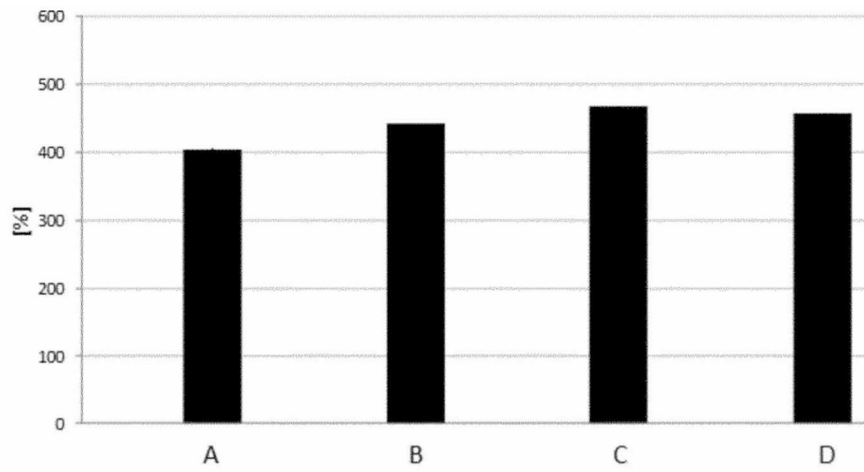


Figura 1

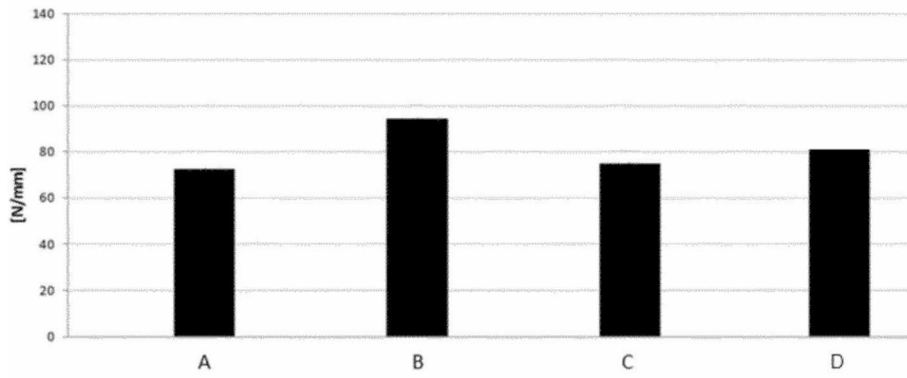


Figura 2

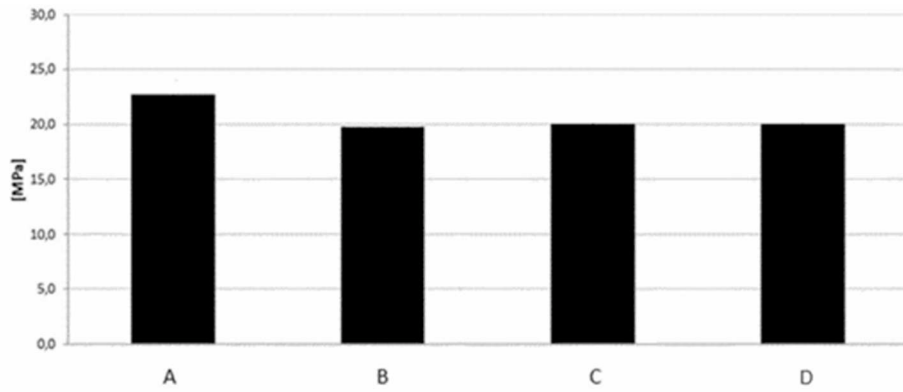


Figura 3

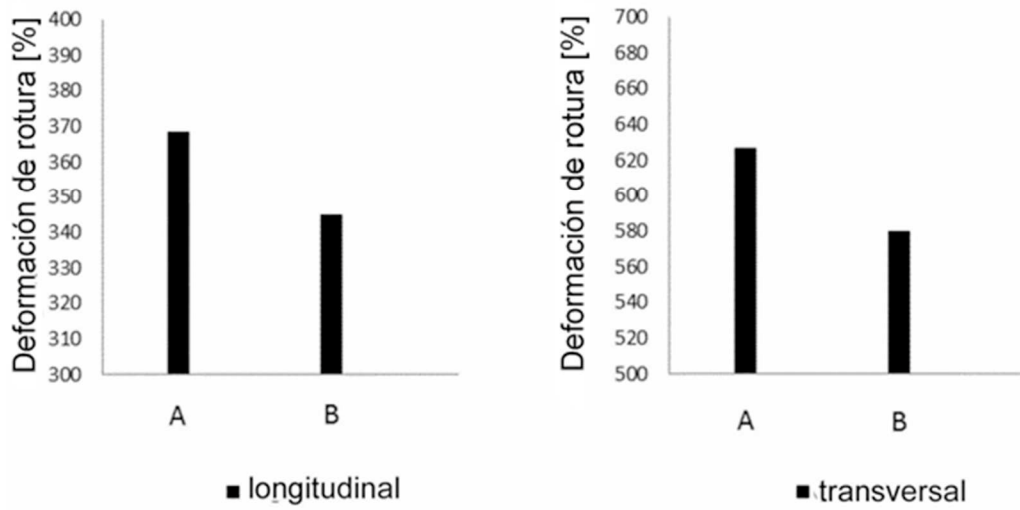


Figura 4

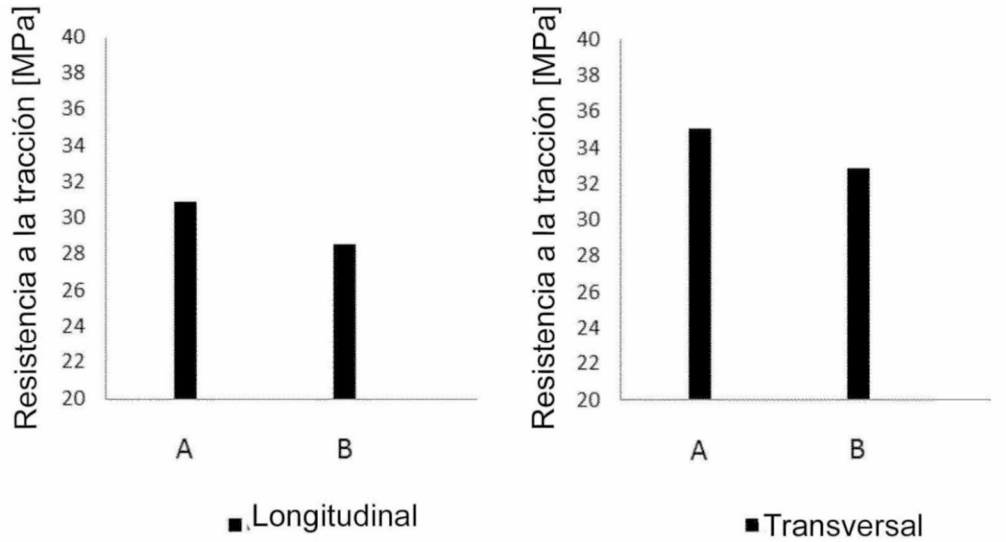


Figura 5

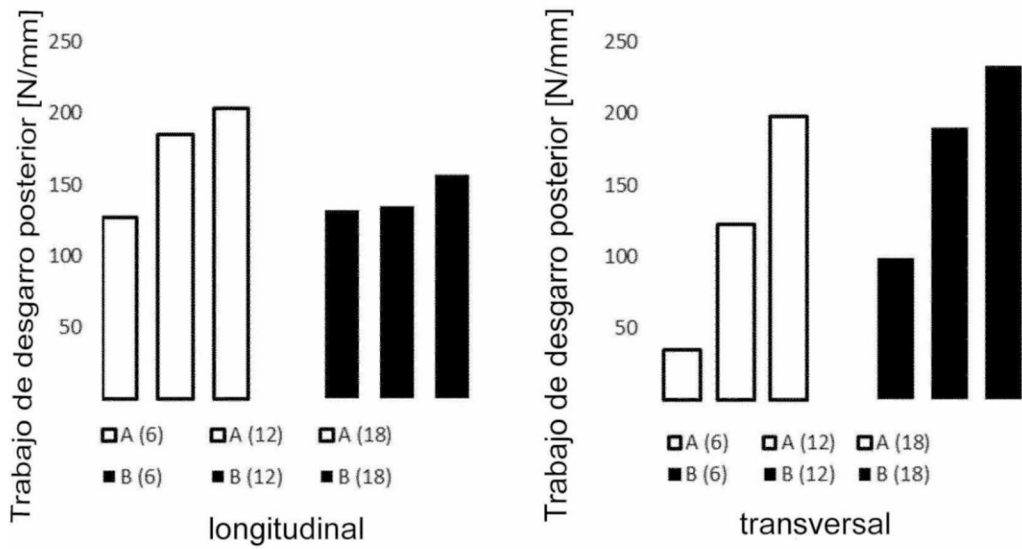


Figura 6

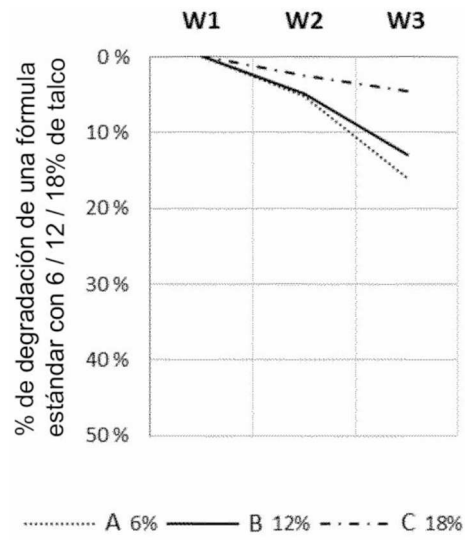


Figura 7

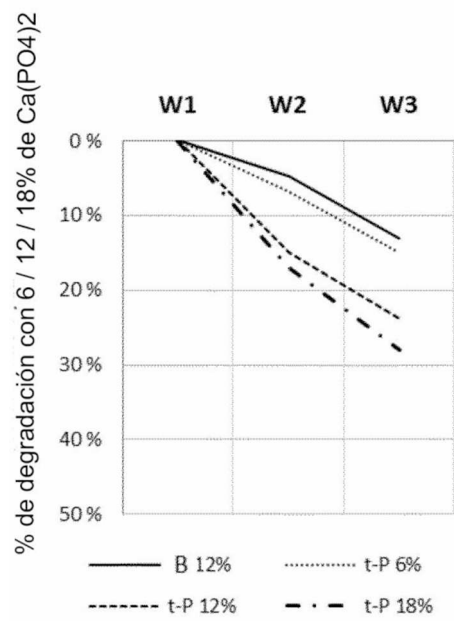


Figura 8

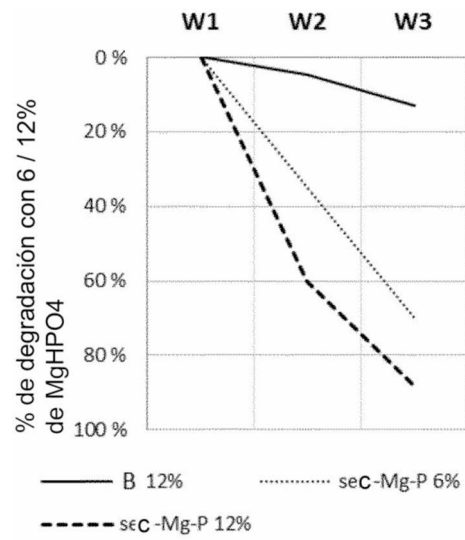


Figura 9

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 9940797 A1
- US 2013136879 A1
- US 2003166748 A1

10